

УДК 541.64:547.25

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРОПОЛИАЦЕНАФТИЛЕНА  
С НАФТЕНАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЭТИЛЛИТИЕМ**

***Н. Н. Елисеева, С. Б. Гольштейн, С.-И. Бейлин,  
Л. А. Блохина, Б. А. Долгоплоск***

Изучалось взаимодействие дегидрополиаценафтилена (ДПА) с солями переходных металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ). Показано, что восстановление соединений переходных металлов сопровождается образованием новых радикальных центров на полимере. При реакции дегидрополиаценафтилена с  $\text{LiEt}$  одновременно с реакцией замещения атома водорода на литий происходит присоединение  $\text{LiEt}$  по двойным связям. Доля первой реакции растет с повышением температуры и в присутствии сольватирующих добавок.

В работах [1—4] было показано, что дегидрополиаценафтилен (ДПА) является ингибитором цепного распада полимеров при высоких температурах. Определенный ингибирующий эффект наблюдается также и в процессах термической и инициированной полимеризации стирола. Изучение в модельных условиях реакций метильного радикала с ДПА показало, что атака протекает в двух направлениях: отрыв Н-атома от атома углерода, соседнего с блоком сопряжения, и присоединение к сопряженным двойным связям. Доля первой реакции возрастает с увеличением длины цепи сопряжения и температуры [2]. Оба направления реакции ведут к образованию стабильных радикалов, не способных к дальнейшему развитию цепного процесса, чем и обусловлен ингибирующий эффект.

Ранее было установлено [5], что в ряде случаев ингибирующее действие полисопряженных систем на процесс термического распада полимеров усиливается в присутствии соединений переходных металлов. Представлялось необходимым выяснить смысл этого явления.

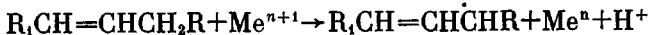
Так же, как и в радикальных реакциях, ингибирование анионных процессов может быть обусловлено образованием стабильных полисопряженных анионов. Примером является ингибирующее действие цикlopентадиенильных радикалов и анионов соответственно на процессы радикальной и анионной полимеризации. Поэтому важно изучить в модельных условиях направление реакции  $\text{RLi}$  с ДПА.

ДПА получали термическим дегидрированием полиаценафтилена (ПА) [1], использовавшийся ДПА имел степень дегидрирования 50%, молекулярный вес, по данным обратной эбулиоскопии, — 2000.

$\text{LiEt}$  синтезировали по методу [6] и анализировали согласно [7]. Нафтенаты металлов применяли в кислотных растворах. Все опыты проводили в условиях, исключающих попадание кислорода и влаги воздуха в систему. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Термическую деструкцию полимеров проводили в приборе, описанном в работе [1]. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301. В качестве эталона использовали дифенилпикрилгидразил.

**Взаимодействие ДПА с солями металлов переменной валентности.** В работе [8] было показано, что при взаимодействии нафтенатов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  с углеводородами, содержащими подвижные атомы водорода, уже при

100—130° происходит восстановление металла и образование свободных радикалов по реакции



Можно было ожидать, что аналогичные реакции будут происходить под влиянием ДПА в связи с наличием в нем реакционных связей C—H, соседних с блоком сопряжения. В табл. 1 приведены результаты взаимодействия нафтената  $Fe^{3+}$  с ДПА в ксиоле.

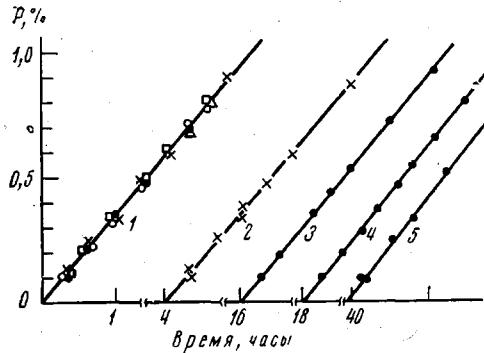


Рис. 1

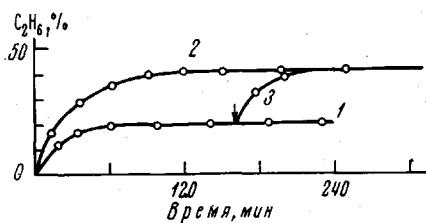


Рис. 2

Рис. 1. Ингибиение термической полимеризации стирола системами ДПА — нафтенат переходного металла (M); 80°, в толуоле:

1 — термическая полимеризация, ПА +  $Fe^{3+}$ , ПА +  $Ce^{4+}$ , ПА +  $Cu^{2+}$ ,  $[PA]/[M]=10$ ; 2 — ДПА;  
3 — ДПА +  $Fe^{3+}$ ; 4 — ДПА +  $Ce^{4+}$ ; 5 — ДПА +  $Cu^{2+}$ ;  $P$  — глубина полимеризации

Рис. 2. Взаимодействие ДПА с LiEt при 23°: 1 — толуол; 2, 3 — толуол + ТГФ (TGF/LiEt=3)

Восстановительные свойства системы связаны с наличием в цепи дегидрированных звеньев, так как сам ПА в указанных условиях не восстанавливает  $Fe^{3+}$ .

При взаимодействии ДПА с нафтенатом  $Cu^{2+}$  наблюдается увеличение интенсивности сигнала ЭПР полимера ( $g$ -фактор — 2,002) и уменьшение интенсивности сигнала  $Cu^{2+}$  ( $g$ -фактор — 2,11).

Образование стабильных радикальных центров на ДПА подтверждается также увеличением индукционного периода в процессе термической полимеризации стирола при 80° в присутствии нафтенатов металлов переменной валентности (рис. 1) (кривые 3—5) по сравнению с индукционным периодом, обусловленным присутствием одного ДПА (кривая 2). Система ПА — нафтенат металла не проявляет ингибирующей активности в процессе полимеризации стирола (кривая 1). Продолжительность индукционного периода полимеризации в присутствии системы ДПА — нафтенат металла растет в ряду металлов  $Fe^{3+} < Ce^{4+} < Cu^{2+}$ . Ингибирующий эффект указанных систем становится незначительным при повышении температуры полимеризации стирола до 130°, что, по-видимому, связано с резким увеличением концентрации активных центров.

**Взаимодействие ДПА с литийорганическими соединениями.** Реакцию взаимодействия ДПА с LiEt проводили в вакууме в реакторе с магнитной мешалкой, снабженном манометром. Глубину превращения оценивали по

Таблица 1  
Восстановление нафтената  $Fe^{3+}$  ДПА  
(Время — 4 часа)

T, °C	A *	$Fe^{2+}$ (% к исходному $Fe^{3+}$ )
100	3,5	2
130	5	20
130	25	52

\* Исходное соотношение [дегидрированные звенья ДПА]/[Fe].

давлению выделившегося этана; за 100% принималось давление этана, выделившегося в результате разложения водой соответствующего количества LiEt в толуоле в условиях опыта. Реакция замещения оценивалась по количеству этана ( $a$ , %), выделившегося при взаимодействии LiEt с ДПА. После опыта проводили разложение оставшегося LiEt водой ( $b$ , %). Доля реакции присоединения LiEt к двойным связям равна  $[100 - (a+b)]$ , %.

Таблица 2

Влияние температуры и сольватирующих добавок на взаимодействие ДПА с LiEt

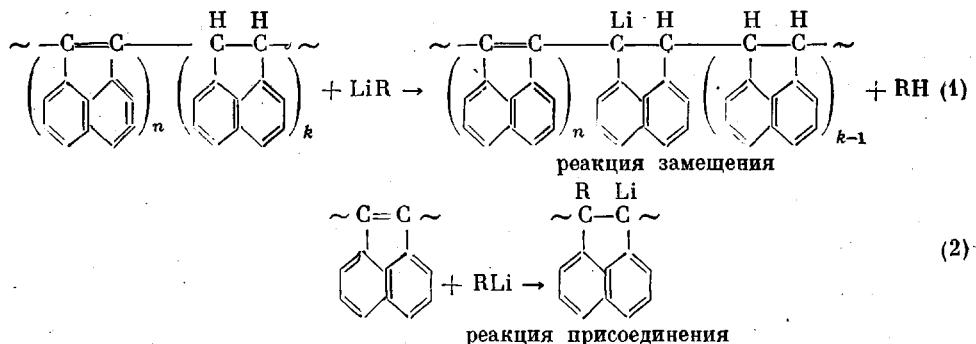
Растворитель	$T, ^\circ C$	Количество израсходованного RLi, %	
		замещения	присоединения
Толуол	23	20	40
»	33	21	47
»	43	23	51
Толуол+ТГФ *	23	40	40
Толуол+ГМФТА **	23	45	38

\*  $[TGF]/[LiEt] = 3 : 1$ .

\*\* [ГМФТА] — гексаметилфосфортиамид,  $[GMFTA]/[LiEt] = 3 : 1$ .

Предварительными опытами было показано, что аценафтен и ПА не металлизируются LiEt как в растворе толуола, так и при добавлении ТГФ в мольном соотношении  $LiEt : TGF = 1/3$ .

Реакция ДПА с LiEt может протекать в двух основных направлениях



Реакция замещения протекает с небольшой скоростью и достигает предельной глубины превращения, которая увеличивается с повышением температуры.

Результаты взаимодействия ДПА с LiEt при различных температурах представлены в табл. 2. Во всех случаях, наряду с реакцией замещения, протекает реакция присоединения LiEt по двойным связям полимерной цепи, причем в системе остается непрореагировавшей существенная часть LiEt.

Как показано в табл. 2, повышение температуры приводит к увеличению относительной доли реакции присоединения.

На рис. 2 представлены результаты взаимодействия LiEt с ДПА в присутствии сольватирующих добавок. В их отсутствие реакция замещения протекает только до определенной глубины (кривая 1). При введении в раствор ТГФ (обозначено стрелкой) глубина реакции повышается до нового предельного значения. Этот же предел достигается и при введении того же количества ТГФ в начале процесса (кривая 2). Аналогичный эф-

фект был достигнут при добавлении в качестве сольватирующего агента ГМФТА. Добавки сольватирующих растворителей практически не влияют на реакцию присоединения LiEt по двойным связям (табл. 2).

Продукты взаимодействия ДПА с LiEt в толуоле не вызывают полимеризацию стирола, хотя сохраняется значительное количество (40%) непреагировавшего LiEt. По-видимому, LiEt находится в растворе в виде прочного, не диссоциирующего ассоциата с металлизированным ДПА. Существование

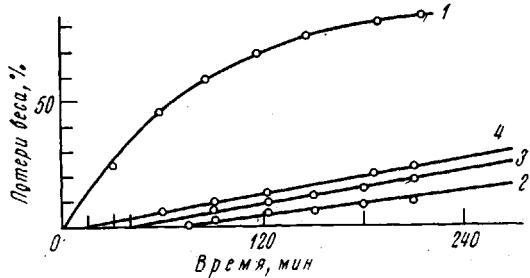


Рис. 3. Термодеструкция полизобутилена при 325°:  
1 — без добавок, 2 — ДПА (0,5 вес.-%), 3 — ДПА (LiEt, H<sub>2</sub>O);  
4 — ДПА (LiEt, n-BuCl)

вание комплексов подобного типа было обнаружено ранее [9] при взаимодействии полистирилнатрия с натрийантраценом. Эти комплексы обладают крайне низкой реакционной способностью.

Полученные результаты позволили найти экспериментальные подходы к оценке вклада связей C—H и C=C в актах ингибирования термического распада полимеров. Были получены образцы ДПА, прореагировавшего с LiEt и обработанного после этого двумя различными способами. Одни из них обрабатывались водой, в результате чего восстанавливался атом водорода, замещенный на литий, и полученный полимер отличался от исходного числом двойных связей. Другие образцы ДПА обрабатывались хлористым бутилом, и получался полимер с отличным от исходного содержанием двойных связей и реакционных связей C—H. Эти образцы испытывались в качестве ингибиторов термического распада полизобутилена (рис. 3). Полученные результаты показывают, что ДПА с уменьшенным количеством двойных связей является менее эффективным ингибитором по сравнению с исходным. Замещение активного водорода еще больше снижает ингибирующую активность ДПА. Такие результаты означают, что процесс ингибирования термораспада полизобутилена обусловлен как отрывом водорода от ДПА, так и присоединением по двойным связям, что полностью согласуется с ранее полученными данными.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
3 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 194, 339, 1970.
2. И. Н. Елисеева, И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 194, 1090, 1970.
3. Б. А. Долгоплоск, С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич, Высокомолек. соед., A13, 1278, 1971.
4. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, М. П. Тетерина, Г. П. Карпачева, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 191, 362, 1970.
5. В. К. Афонский, А. А. Берлин, Д. М. Яновский, Авт. свид. СССР 203213, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 20.
6. H. Gilman, W. Landham, E. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2327, 1940.
7. H. Gilman, T. K. Cartledge, S.-Y. Sim, J. Organomet. Chem., 1, 8, 1963.
8. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Ж. общ. химии, 26, 2980, 1956.
9. J. Stearne, J. Amid, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 62, 672, 1966.