

УДК 541.64:547.313

**АРЕНОНИЕВЫЕ ИОНЫ В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСОВ ГУСТАВСОНА  
КАК ИНИЦИАТОРЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ**

*Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Валеев Ф. А.,  
Минскер К. С.*

Активность аренониевых ионов в составе комплексов Густавсона при полимеризации  $\alpha$ -олефинов носит бренстедовский характер. По реакционной способности различных комплексов Густавсона в реакции протолиза  $C_2H_5AlCl_2$  оценена их относительная протонодонорная способность. Показано, что активными центрами комплексов Густавсона наряду со свободными ионами являются ионные пары. Ароматический углеводород в составе комплексов Густавсона выступает как регулятор молекулярной массы полимеров.

Для иницирования катионной полимеризации  $\alpha$ -олефинов обычно используют агенты, генерирующие электрофильные частицы с локализованным положительным зарядом (карбокатионы, протоны) [1]. В этом плане ионы карбония с делокализованным зарядом не изучались. Комплексы арен·HCl·MeCl<sub>n</sub> — комплексы Густавсона (КГ), являющиеся примером устойчивой системы на основе аренониевых ионов [2, 3], представляют несомненный интерес.

В настоящей работе изучена иницирующая активность КГ переменного состава в полимеризации изобутилена и стирола и выявлены особенности их поведения как электрофильных агентов.

Синтез и анализ КГ проводили согласно методикам [4, 5]. Аналогично получали КГ на основе ПС: через суспензию 0,91 г AlCl<sub>3</sub> в 50 мл 4,7%-ного раствора полимера с  $M=2,7 \cdot 10^5$  в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> пропускали ток HCl, осушенного над AlCl<sub>3</sub> до постоянного веса. Мольное соотношение компонентов в комплексе 1:1:1 (в расчете на мономерное звено ПС). Контрольными опытами показано, что молекулярная масса и химический состав ПС в процессе получения КГ оставались неизменными.

Взаимодействие КГ с C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> изучали волюмометрически (4,4·10<sup>-3</sup> моль КГ с 4,4·10<sup>-3</sup> моль C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> в 20 мл толуола при 25°).

Полимеризацию стирола и изобутилена осуществляли в стеклянном термостабируемом реакторе, снабженном магнитной мешалкой и медь-константановой термопарой. Отношение максимального повышения температуры в реакторе  $\Delta T$  ко времени  $t$ , за которое оно достигается, обозначено  $\alpha$  (град/сек) и принято в качестве меры активности КГ (рис. 1). Точность определения  $\alpha \pm 0,05$  град/сек. Перемешивание реакционной массы со скоростью 500 об/мин обеспечило независимость значения  $\alpha$  от масс- и теплопередачи.

Мономеры и растворители очищали по известным методикам [6]. Полимеризацию стирола и изобутилена (1,3 моль/л) проводили при -30° в присутствии КГ (1,74·10<sup>-2</sup> моль/л) в 20 мл растворителя и при -78° в присутствии 2 мл КГ на основе ПС в 30 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 30 мин. В последнем случае ПИБ (выход 8%) отделяли от ПС экстракцией гексаном [6].

Реакцию диизобутилена (0,33 моль/л) с КГ — 3CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·HCl·Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (0,33 моль/л) осуществляли при -30° в 30 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Разложение катализатора проводили подкисленным метанолом. Растворители удаляли лиофильной сушкой в вакууме. Молекулярные массы полимерных продуктов определяли вискозиметрически: ПС в толуоле при 25°,  $\lg \bar{M}_v = 1,408 \lg \eta + 5,455$  [7]; ПИБ в бензоле при 25°,  $\lg \bar{M}_v = 1,887 \lg \eta + 5,313$  [8].

ИК- и УФ-спектры получали на спектрофотометрах UR-20 и «Спекорд», а спектр ПМР — на спектрометре «Tesla» BS-487B (80 МГц) в пленке, в растворах

Рис. 1. Зависимость температуры в реакторе от продолжительности полимеризации

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности КГ состава  $4(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$  от концентрации добавки  $-\text{Na}^+\text{AlCl}_4^-$

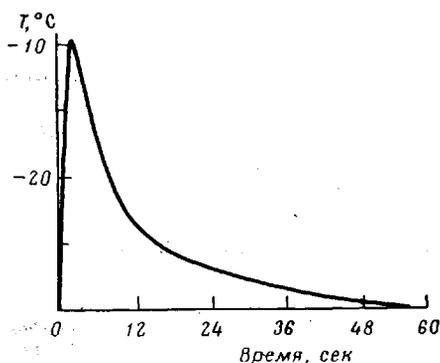


Рис. 1

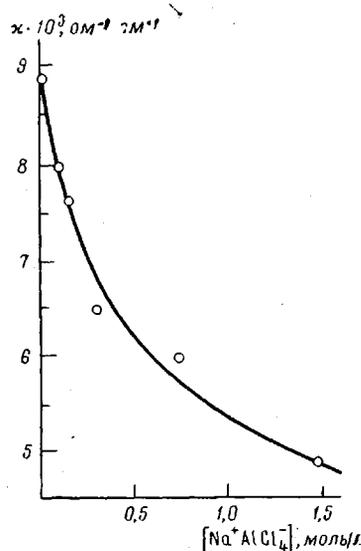


Рис. 2

гексана и  $\text{CCl}_4$  (ГМДС) соответственно. ГЖХ-анализ алкилбензолов проводили на приборе УХ-2, неподвижная фаза — апизон L (10%) на хромсорбе W, рабочая температура  $170^\circ$ , газ-носитель — гелий. Масс-спектры измерены на приборе МХ-130 С. Электропроводность комплексов определяли на кондуктометре ММ 3ч-04 при  $25^\circ$ .

Все операции по синтезу КГ, измерению электропроводности, протолизу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  и полимеризации изобутилена и стирола проводили в атмосфере сухого аргона.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие активность различных КГ в полимеризации изобутилена и стирола.

Из табл. 1 видно, что изученные КГ проявляют достаточно высокую активность в полимеризации олефиновых мономеров. Полученные полимеры характеризуются невысокими значениями молекулярных масс, которые имеют тенденцию к росту с увеличением размера противоиона КГ.

Добавление  $\text{NaAlCl}_4$  к индивидуальному КГ сопровождается уменьшением электропроводности системы (рис. 2). Малые количества полярного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  действуют на электропроводность комплекса в противоположном

Таблица 1  
Влияние природы КГ на полимеризацию изобутилена и стирола в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Мономер	КГ		Выход, %	M	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	t, сек.	$\alpha$ , град/сек
	арениониевый ион	противоион					
Стирол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6^+$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	99	12 100	22	45	0,50
		$\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5^-$	63	7000	29	23	1,25
		$\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2^-$	96	16 000	37	27	1,35
		$\text{TiCl}_5^-$	70	46 800	33	45	0,75
Изобутилен	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6^+$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	56	1800	29	30	0,95
		$\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5^-$	73	2800	23	20	1,15
		$\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2^-$	50	2800	34	30	1,15
Стирол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6^+$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4^+$ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}^+$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	99	12 100	22	45	0,50
			78	11 800	35	24	1,45
			100	18 000	34	18	1,90
Изобутилен	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6^+$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4^+$ $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}^+$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	56	1800	29	30	0,95
			33	2100	24	23	1,05
			50	9100	25	23	1,10

Таблица 2

Влияние добавок  $\text{NaAlCl}_4$  в КГ на полимеризацию стирола и изобутилена в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Мономер	Мольное отношение КГ: $\text{NaAlCl}_4$	Выход, %	$M$	$\alpha$ , град/сек
Стирол	$3(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\cdot\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$	100	18 800	1,90
	5:1	30	25 300	0,25
	1:1	70	33 600	0,20
Изобутилен	$4(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{HCl}\cdot\text{Al}_2\text{Cl}_6$	33	2100	1,05
	5:1	40	4800	—

Таблица 3

Иницирование полимеризации стирола КГ в присутствии различных растворителей

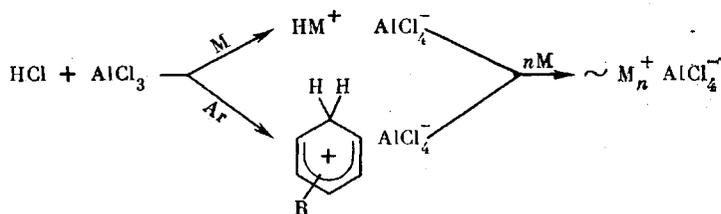
КГ	Растворитель	Выход, %	$M$	$\alpha$ , град/сек
$3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HCl}\cdot\text{Al}_2\text{Cl}_6$	Толуол	100	4950	0,50
	Хлористый метилен	99	12 100	0,50
	Гексан	41	8650	0,05
$4(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{HCl}\cdot\text{Al}_2\text{Cl}_6$	Толуол	100	1150	0,20
	Хлористый метилен	78	11 800	1,45
	Гексан	0	—	0
$3(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\cdot\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$	Толуол	24	2800	0,75
	Хлористый метилен	70	33 600	0,20
	Гексан	0	—	0

направлении. В обоих случаях происходит смещение равновесия между свободными ионами и ионными парами [1].

Как следует из табл. 2, буферные добавки  $\text{NaAlCl}_4$  с одноименным противоионом КГ приводят к увеличению молекулярной массы ПС и ПИБ, что согласуется с известным правилом антибатности изменения электропроводности катионной системы и степени полимеризации продукта [6].

Одновременное уменьшение скорости полимеризации с сохранением активности иницирующей системы в присутствии  $\text{NaAlCl}_4$  свидетельствует о наличии двух типов центров роста: свободных ионов и ионных пар, причем на последних образуется полимер большей молекулярной массы.

Характер катионной части КГ (делокализованный по ароматической системе положительный заряд) объясняет отличительные особенности его поведения как электрофильного агента. Формирование КГ в известной мере можно рассматривать как модель реакции иницирования электрофильного процесса под влиянием гипотетической кислоты  $\text{HAlCl}_4$



Способность образующихся арениевых ионов КГ к внутри- и межмолекулярным превращениям [2] при температуре полимеризации ( $-30^\circ$ ) в значительной мере заторможена [3]. В присутствии более основного мономера, чем ароматический углеводород, КГ проявляет электрофильную активность за счет отщепления протона, либо вследствие присоединения мономера к иону арения с локализованным положительным зарядом  $\text{R}^+$ .

Протолиз алюминийорганических соединений на примере  $C_2H_5AlCl_2$  (рис. 3) указывает на протонодонорную способность КГ, изменяющуюся в порядке  $3C_6H_5CH_3 \cdot HCl \cdot Al_2Cl_6 > 4(CH_3)_3C_6H_3 \cdot HCl \cdot Al_2Cl_6 > 3(CH_3)_6C_6 \cdot HCl \cdot AlCl_3$ . Этот ряд антибатарей ряда основности ароматических углеводородов:  $(CH_3)_6C_6 > (CH_3)_3C_6H_3 > CH_3C_6H_5$  [2].

Активность КГ с различной природой арениевого иона в полимеризации изобутилена и стирола (табл. 1) не позволяет отдать предпочтения иницированию с помощью  $H^+$  или  $R^+$ . Вместе с этим, по-видимому, неод-

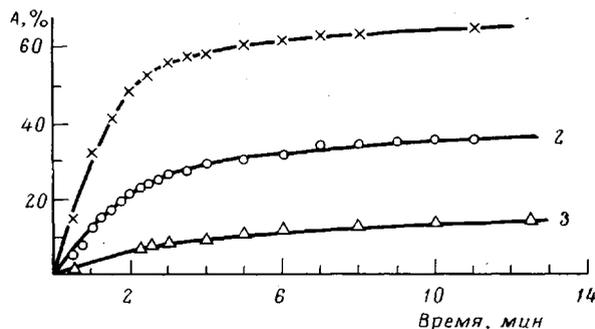
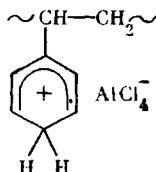


Рис. 3. Зависимость глубины превращения  $C_2H_5 \cdot AlCl_2$  (A) в реакции с КГ от времени  
 1 —  $3CH_3C_6H_3 \cdot HCl \cdot Al_2Cl_6$ ; 2 —  $4(CH_3)_3C_6H_3 \cdot HCl \cdot Al_2Cl_6$ ; 3 —  $3(CH_3)_6C_6 \cdot HCl \cdot AlCl_3$

нозначна и роль основности ароматической составляющей КГ, так как, с одной стороны, при ее увеличении растет стабильность иона арения; с другой — уменьшается прочность связи с противоионом.

Результаты полимеризации изобутилена с использованием полимерных КГ



(отсутствие привитого сополимера изобутилена на ПС) свидетельствуют о большей вероятности Н-иницирования полимеризации КГ.

Данные, подтверждающие этот вывод, получены при изучении реакции между КГ и близким по основности к изобутилену, но труднополимеризующимся диизобутиленом.

В продуктах реакции содержится 92,4% фракции с т.кип. = 93–100°/10 тор и мольным отношением C/H = 0,623, в которой по данным масс-спектрометрии и ГЖХ присутствуют 77%  $C_8H_{17}C_6H_5CH_3$ , 19,6%  $C_8H_{17}C_6H_3(CH_3)_2$  и 3,4%  $C_8H_{17}C_6H_2(CH_3)_3$ . Полосы поглощения с максимумами при 264 нм (УФ-спектр) при 3030, 1610 и 860  $cm^{-1}$  (ИК-спектр) и сигнал с химическим сдвигом 6,8 м.д. (в спектре ПМР) доказывают наличие ароматического фрагмента в продуктах превращения диизобутилена.

Таким образом, наряду с протонированием диизобутилена (реакция иницирования) с образованием катиона  $C_8H_{17}^+$  имеет место алкилирование ароматического углеводорода, образующегося при распаде КГ. Аналогичное явление, очевидно, имеет место при полимеризации изобутилена и стирола. Наличие концевых ароматических групп в ПС подтверждается ИК-спектрами (поглощение при 730, 820, 1020 и 1515  $cm^{-1}$  [9]), а в ПИБ — поглощением в области 240–280 нм в УФ-спектре (рис. 4).

Применение ароматического растворителя в процессе полимеризации увеличивает долю реакций ограничения цепи, что приводит к уменьшению значений молекулярной массы продукта по сравнению, например, с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Данные для ПС представлены в табл. 3.

Влияние природы растворителя в процессе иницирования полимеризации изобутилена и стирола с помощью КГ заслуживает внимания в двух аспектах. Во-первых, низкая активность КГ при полимеризации в гексане (табл. 3) связана, вероятно, с гетерогенным характером иницирования;

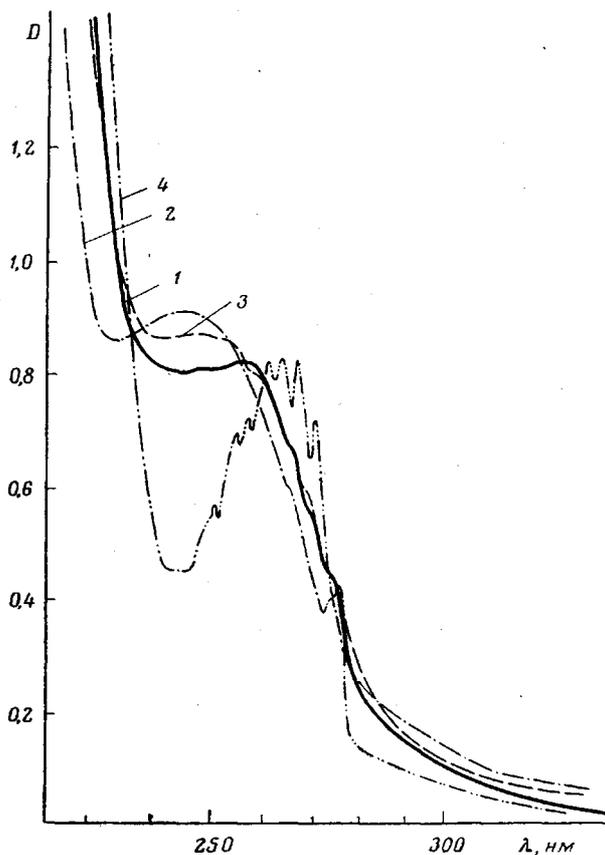
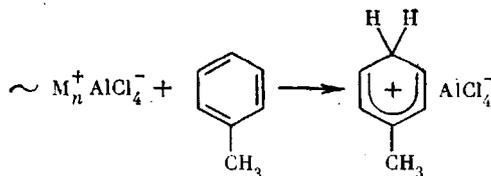


Рис. 4. Электронные спектры растворов ПИБ в гексане при концентрации полимера 7,80 (1, 4), 0,26 (2) и 3,51 г/л (3) при  $l=1$  см

ПИБ получены на КГ:  $3\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$  (1, 4),  $4(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$  (2),  $3(\text{CH}_3)_6\text{C}_6 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AlCl}_3$  (3) в растворах  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1—3) и толуоле (4)

во-вторых, ограничение роста цепи за счет ароматического углеводорода может протекать через образование  $\sigma$ -комплексов, аналогичных исходным КГ, что подтверждается сохранением устойчивой окраски реакционного раствора после окончания полимеризации.



Указанные выше арениониевые ионы в составе  $\sigma$ -комплексов могут принимать участие в Н-инициировании полимеризации олефинов.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий, Процессы ионной полимеризации, «Химия», 1974.
2. Г. Г. Перкампус, В кн. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», 1969.
3. Современные проблемы химии карбониевых ионов, под ред. В. А. Коптюга, «Наука», 1975.
4. В. А. Коптюг, А. И. Резвухин, В. Г. Шубин, Д. В. Корчагина, Ж. общ. химии, 35, 864, 1965.
5. Л. А. Волков, И. Д. Чернова, И. Л. Радушнова, В. Т. Робышева, В. И. Лысова, Высокмолек. соед., А18, 1486, 1976.
6. Катионная полимеризация, под ред. П. Пеша, «Мир», 1966, стр. 149.
7. А. И. Шагенштейн, Ю. П. Вырский, А. А. Празицова, Практическое руководство по определению молекулярных весов и МВР полимеров, «Химия», 1964.
8. T. G. Fox, P. G. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197, 1949.
9. D. C. Pepper, P. J. Reilly, Proc. Chem. Soc., 1961, 460.

#### ARENONIUM IONS IN GUSTAVSON COMPLEXES AS INITIATORS OF ELECTROPHILIC POLYMERIZATION OF $\alpha$ -OLEFINS

*Sangalov Yu. A., Yasman Yu. B., Valeev F. A., Mtnsker K. S.*

#### Summary

The activity of arenonium ions in Gustavson complexes during polymerization of  $\alpha$ -olefins is of the Brnsted type. The relative proton-donating capacity of various Gustavson complexes was estimated from their reactivity in the protolysis reaction of  $C_2H_5AlCl_2$ . The active centers in Gustavson complexes are ion pairs. The aromatic hydrocarbon in Gustavson complexes acts as a regulator of the molecular mass of polymers.