

УДК 541(64+49):547.314

**ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
МОНОМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ
КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА**

*Помогайло А. Д., Кияшкина Ж. С., Кузаев А. И.,
Ечмаев С. Б., Ивлева И. Н., Дьячковский Ф. С.*

Изучена полимеризация мономеров ацетиленового типа (фенилацетиlena, пропаргилового спирта, пропаргила бромистого) под влиянием комплексов молибдена, закрепленных на поверхности полистирила, модифицированного привитыми звеньями акрилонитрила, 4-винилпиридина, аллилового и пропаргилового спиртов, акриловой кислоты. Показано, что активные центры, приводящие к образованию высокомолекулярного ($M_n = 7000-10\,000$) полифенилацетиlena, образуются при быстром взаимодействии мономера с закрепленным Mo (V) или Mo (IV) и представляют собой диамагнитные ионы Mo (IV). Полифенилацетилен с $M_n = 1000-1400$ образуется путем встраивания мономера по связи Mo—C, общее число таких центров составляет от 5 до 8 моль% от закрепленного Mo. Установлено, что закрепление комплексов Mo на полимерных носителях позволяет реактивировать катализатор, проводя хлорирование восстановленного Mo, облегчает удаление остатков катализатора из полимера.

В предыдущей работе [1] изучены основные кинетические закономерности гомогенной полимеризации фенилацетиlena (ФА), катализируемой бензольными растворами MoCl_5 . Было постулировано, что гомогенная полимеризация ФА под действием MoCl_5 сопровождается глубокими процессами взаимодействия MoCl_5 с ФА, в результате которых молибден восстанавливается до более низких степеней окисления. Это приводит к изменению в ходе полимеризации природы активных центров, механизма актов роста и, как следствие, структуры образующихся продуктов. Однако гомогенная полимеризация, с одной стороны, затрудняет изучение превращений катализатора в ходе полимеризационного процесса для установления структуры активных форм, а с другой — усложняет разделение целевого продукта и катализатора, растворимых в реакционном объеме. Один из подходов к решению этих проблем — гетерогенизация гомогенных систем путем закрепления металлокомплексов на поверхности макромолекулярных носителей, как это сделано на примере катализаторов Циглера — Натта [2].

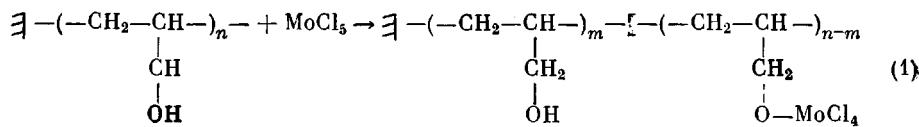
Настоящее исследование посвящено изучению особенностей гетерофазной полимеризации ФА и некоторых других мономеров ацетиленового типа, катализируемой комплексами молибдена, закрепленными на поверхности полимерных носителей, выявлению валентного состояния молибдена в активном центре, а также выяснению влияния иммобилизации катализатора на основные свойства образующегося ПФА.

Очистка ФА, MoCl_5 , растворителей, а также методики проведения полимеризации и изучения свойств ПФА описаны в работе [1]. Пропаргиловый спирт (2-пропин-1-ол) кипятили над CaO и перегоняли (т. кип. 387–388 К), пропаргил бромистый был дважды перегнан (т. кип. 362 К). Полимером-подложкой служил порошкообразный ПЭ высокой плотности (ПЭВП) (удельная поверхность 4 м²/г, объем пор 1,28 см³/г, эквивалентные радиусы пор 125 Å < r < 10⁵ Å), прививку мономеров с функциональными группами (4-винилпиридина (ВП), акрилонитрила (АН), аллилового (АС) и пропаргилового (ПС) спиртов, акриловой кислоты (АК)) осуществляли методом газофазной прививочной полимеризации, как это описано в работе [3]. Закрепление MoCl_5 проводили в инертной атмосфере, используя суспензию полимерного носителя и свежеприготовленный раствор MoCl_5 в бензоле либо в CCl_4 при различных температурах. Несвязанный MoCl_5 отмывали на вакуум-фильтре растворо-

рителем, полученные продукты высушивали на вакуум-фильтре (0,7 Па) до постоянного веса. Образцы для анализов и исследований готовили в аргоновом боксе. Содержание молибдена определяли фотометрически или атомно-абсорбционным методом на приборе «Сатурн». ИК-спектры закрепленных комплексов записывали на приборе «Perkin – Elmer-325» в виде суспензии в вазелиновом масле, спектры ЭПР – на приборе ЭПР-2. Магнитную восприимчивость измеряли на весах Фардея в интервале 4,2–295 К по методике [4]. Число двойных связей в ПФА определяли озонированием раствора ПФА в CCl_4 на приборе «Озохром». Промежуточные продукты взаимодействия иммобилизованного молибдена с ФА выделяли фильтрованием в инертной атмосфере и отмывкой несвязанных компонентов.

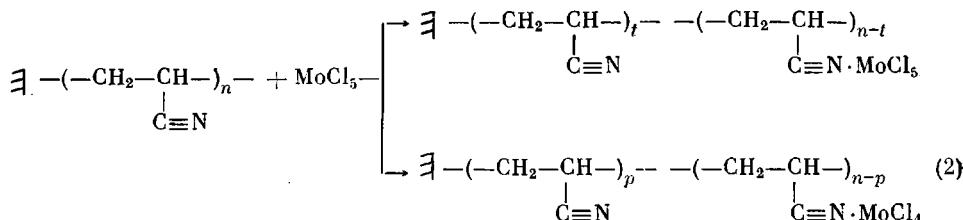
ММР и ММ продуктов полимеризации ФА определяли на жидкостном гель-хроматографе ГПХ-200 фирмы «Уотерс» со стирогелевыми колонками пористостью 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ см (ряд А) или $3 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ см $^{-1}$ (ряд Б). Методика калибровки колонок и расчет параметров ММР на ЭВМ с учетом приборного уширения описана в работе [5].

Закрепление галогенидов молибдена на полимерных носителях. В случае полимерных носителей, привитые фрагменты которых включают протонолитические функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$), закрепление MoCl_5 происходит с образованием ковалентной связи молибдена с носителем, например для ПЭ – ПАС (или ПЭ – ППС)



(\exists – поверхность полимера-подложки).

Эти процессы протекают с сохранением пятивалентного состояния молибдена. В зависимости от условий (соотношения между реагирующими компонентами, природы растворителя, температуры и времени реакции) донорно-акцепторное закрепление MoCl_5 на полимерных носителях может сопровождаться образованием закрепленных комплексов, включающих как Mo (V), так и Mo (IV). Например, в случае ПЭ – ПВП или ПЭ – ПАН



Известно [6], что взаимодействие пентахлорида молибдена с низкомолекулярными лигандами (пиридин, ацетонитрил и др.) приводит к восстановлению Mo (V) до Mo (IV) с образованием комплексов типа $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{D}$ с монодентатными и $\text{MoCl}_4 \cdot \text{D}$ с бидентатными лигандами. В то же время в случае низкомолекулярных нитрилов возможны различные их внутрисферные превращения, протекающие с сохранением валентного состояния переходного металла. Так, взаимодействие комплекса $\text{NbCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} = \text{C}=\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [7].



Фиксация в мягких условиях (313 К, использование свежеприготовленного раствора MoCl_5 в бензole) происходит без изменения электронного состояния молибдена ($\mu_{\text{эф}} = 1,78$ В, что свидетельствует о степени окисления Mo (V)) [8]. Характеристика иммобилизации MoCl_5 и основные свойства закрепленного молибдена приведены в табл. 1. Как видно, степень связывания функциональных групп, исходя из схем закрепления (1) и (2), составляет 14–87 мол.%. В работах [8, 9] детально изучен характер распределения молибдена на таких макромолекулярных носителях, отмечено образование областей с повышенной локальной кон-

Таблица 1

Некоторые свойства соединений молибдена, иммобилизованных
на полимерных носителях

Полимерный носитель	Содержание привитых фрагментов, моль·10 ⁴ /г	Содержание закрепленного Mo, (г-атом)·10 ⁴ /г	Степень связывания функциональных групп *, моль/моль	$\mu_{\text{эф}}, \text{В}$		g-фактор	$\Delta H, \text{Э}$
				295 К	100 К		
ПЭ – ПАС	6,2	3,4	0,55	1,77	1,53	1,943	60,0
ПЭ – ПАС	5,0	2,9	0,58	1,78	1,55	1,941	59,5
ПЭ – ПАС	2,9	0,4	0,14	–	–	1,942	65,5
ПЭ – ППС	3,2	1,4	0,44	1,81	1,53	1,945	31
ПЭ – ПАА	4,0	2,1	0,50	1,80	–	1,938	36
ПЭ – ПАК	6,0	1,1	0,18	1,80	–	–	–
ПЭ – ПВП	4,0	1,7	0,85	2,37	1,97	–	–
ПЭ – ПВП	6,0	2,6	0,87	–	–	–	–
ПЭ – ПАН	24,5	2,4	0,20	2,40	2,06	–	–
ПЭ – ПАН	11,9	1,8	0,30	2,42	2,05	–	–
ПЭ – ПАН	4,0	1,0	0,50	2,39	2,00	–	–

* При эквимольном ковалентном связывании и образовании комплексов состава $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{D}$.

центрацией молибдена («кластерных» структур различных размеров) и общая тенденция – усиление «кластеризации» с ростом концентрации закрепленного молибдена.

Кинетика полимеризации ацетиленовых мономеров. Как видно из рис. 1, скорость гетерофазной полимеризации ФА зависит от природы полимерного носителя: MoCl_5 , закрепленный на ПЭ – ПАС, ПЭ – ПАН и ПЭ – ППС, проявляет в сопоставимых условиях более высокую (в 1,5–2,0 раза) активность, чем в гомогенной полимеризации. Несмотря на то, что скорость полимеризации ФА галогенидами молибдена, закрепленными на ПЭ – ПВП или ПЭ – ПАК, ниже по сравнению с исходным MoCl_5 , при больших временах полимеризации их активность может быть выше, чем в случае гомогенной системы. Эффективные константы скоростей полимеризации ФА составляют 104, 89, 54, 28 и 18 моль ФА/моль Mo·мин при 343 К в случае молибдена, закрепленного на ПЭ – ПАС, ПЭ – ПАН, ПЭ – ППС, ПЭ – ПВП и ПЭ – ПАК соответственно (для полимеризации под действием MoCl_5 $k_{\text{эф}} = 52$ моль ФА/моль Mo·мин). Такие закономерности связаны, вероятно, с особенностями закрепления MoCl_5 (типов связи, характером распределения ионов молибдена на поверхности носителя и т. п.), однако установить взаимосвязь между этими факторами трудно.

Специальными опытами на примере системы $\text{MoCl}_n \cdot \text{ПЭ} - \text{ПАН}$ установлено, что активность гетерогенизированных систем практически не зависит от электронного состояния молибдена в исходном катализаторе, т. е. восстановление Mo (V) до Mo (IV) на стадии иммобилизации молибдена не оказывает существенного влияния на каталитические свойства образующихся продуктов при полимеризации ФА.

Скорость полимеризации ФА увеличивается с повышением концентрации молибдена (рис. 2). Характерно, что каталитическая активность иммобилизованного молибдена (на примере $\text{MoCl}_4 \cdot \text{ПЭ} - \text{ПАН}$) не зависит от его поверхностной плотности в отличие, например, от каталитических свойств галогенидов титана или ванадия в полимеризации этилена (для этих случаев имеет место «колоколообразная» зависимость скорости полимеризации от поверхностной плотности) [10]. Это, по-видимому, является следствием различий в механизмах влияния закрепления металла на формирование, стабилизацию и дезактивацию активных центров полимеризации.

Повышение температуры (303–363 К) приводит к увеличению скорости полимеризации ФА (MoCl_5 на ПЭ – ПАС), эффективные константы скоростей полимеризации при 303, 323, 343 и 363 К составляют 13, 53, 104 и 224 моль ФА/моль Mo·мин. Реакция подчиняется закону Аррениуса,

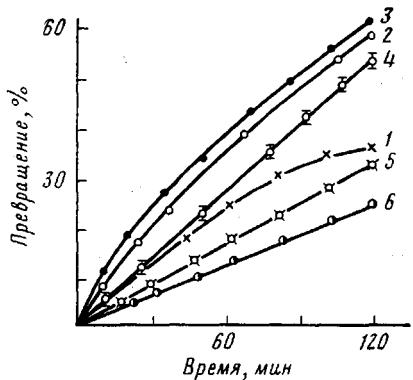


Рис. 1

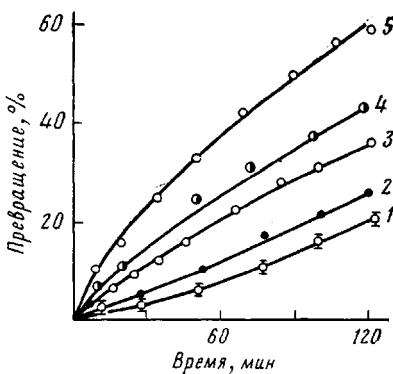


Рис. 2

Рис. 1. Сопоставление степени превращения полимеризации ФА гомогенной (1) и гетерогенизированными (2–6) системами. Полимерные носители: 2 – ПЭ – ПАН, 3 – ПЭ – ПАС, 4 – ПЭ – ППС, 5 – ПЭ – ПВП, 6 – ПЭ – ПАК. Условия полимеризации: $[ФА] = 1,6$ моль/л, $[ФА] : [Mo] = 400$, 343 К

Рис. 2. Зависимость степени превращения ФА от концентрации иммобилизованного молибдена (носитель ПЭ – ПАН). $[Mo] = 1,3$ (1); 2,0 (2); 2,8 (3); 3,5 (4); 4,1 моль/л (5). Условия полимеризации: $[ФА] = 1,6$ моль/л, $[ФА] : [Mo] = 400$, 343 К

$E_{\phi}^{\alpha} = 38 \pm 2$ кДж/моль (отметим для сравнения, что для гомогенной полимеризации ФА в температурном интервале 283–343 К $E_{\phi}^{\alpha} = -33 \pm 2$ кДж/моль).

Иммобилизованные галогениды молибдена проявляют сравнительно высокую активность и в полимеризации других мономеров монозамещенного ацетилена: пропаргилового спирта, бромистого пропаргила, диэтинилбензола (рис. 3). Скорости их полимеризации ниже, чем ФА: отношение начальных скоростей составляет 1 : 0,6 : 0,4. Однако образующиеся при этом полимеры (кроме ПФА) нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет их исследование.

Молекулярно-массовые характеристики и структура ПФА. Гетерофазная полимеризация ФА приводит к образованию ПФА с более высокими среднечисленными ММ, чем в случае ПФА, полученного гомогенной полимеризацией, при сравнительно близких значениях величин \bar{M}_w (рис. 4, табл. 2). Поэтому коэффициент полидисперсности полимеров, полученных на закрепленном молибдене, понижается. С повышением температуры полимеризации молекулярная масса ПФА, полученного как в гомогенных, так и в гетерофазных процессах, снижается (табл. 2).

Типичная хроматограмма ПФА, полученного на иммобилизованных катализаторах, приведена на рис. 5. ПФА даже после отделения олигомерной фракции (фракция, нерастворимая в метаноле), обладает бимодальным ММР: левый пик (кривая 1, рис. 5) соответствует полимеру с $\bar{M}_n = 6000–14\,000$, правая с диапазоном элюирования 24–28 счета характеризует фракцию, растворимую в смеси ТГФ: метанол = 50 : 50 об. % (кривая 2), с $\bar{M}_n = 1000–1400$. Содержание олигомерной фракции составляет 5–8 % от высокомолекулярной, и она, как видно из кривой 3, состоит из линейных продуктов и циклического тримера – трифенилбензола, выходящего из колонок ряда А с объемом удерживания, равным 22,9 счета.

Таким образом, как и в случае гомогенной полимеризации [1], при гетерофазной полимеризации ФА иммобилизованными комплексами Mo образуются четыре типа полимерных продуктов, при этом высокомолекулярная фракция имеет $\bar{M}_w = (18–30) \cdot 10^3$, $\bar{M}_n = (7–14) \cdot 10^3$.

По данным ИК-спектроскопии [11], полимер обладает полисопряженными двойными связями и является линейным полимером с полиеновой структурой. Он характеризуется высоким содержанием *цис*-трансoidной структуры (в ИК-спектрах соотношение $D_{760}/D_{740} = 1,2–2,0$, $D_{1500}/D_{1450} = 0,7–0,95$). Это же подтверждено и спектрами ПМР ПФА, полученного при различных температурах полимеризации (рис. 6). В них наблюда-

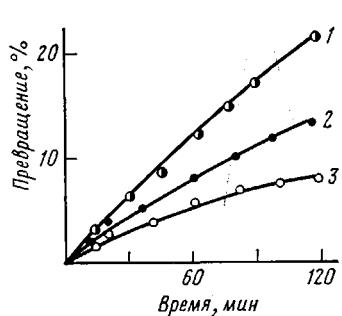


Рис. 3

Рис. 3. Полимеризация ацетиленовых мономеров различной природы: 1 — ФА, 2 — ППС, 3 — бромистый пропаргил. Условия полимеризации: полимерный носитель ПЭ — ПАС, $[Mo]=2,5$ ммоль/л, [мономер] = 1,6 моль/л, 343 К

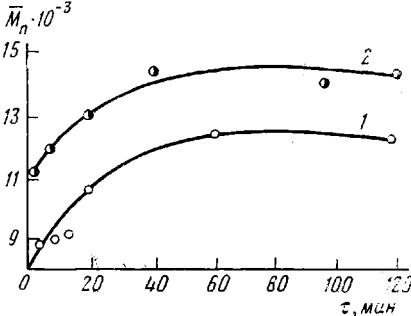


Рис. 4

Рис. 4. Изменение среднечисленной степени полимеризации ФА во времени: 1 — полимеризация на гомогенной, 2 — на гетерогенизированной (носитель — ПЭ — ПАН) системах

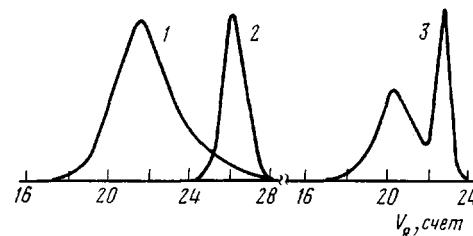


Рис. 5. Типичная гель-хроматограмма ПФА, полученного при 303 К на гетерогенной системе (1) и его олигомерные фракции (1, 2). 1, 2 — колонки ряда Б, 3 — ряд А

ются сигналы с хим. сдвигом $\delta=5,82, 6,70$ и $6,85$ м.д. С повышением температуры полимеризации сигналы протонов уширяются, интенсивность сигнала от протона с $\delta=5,82$ м.д. (олефиновый протон) уменьшается. Оценки содержания цис-трансойдной структуры в ПФА показывают, что она составляет величину такого же порядка (75–80%), что и для ПФА, полученного в аналогичных условиях в гомогенной полимеризации.

Число неспаренных электронов в ПФА в зависимости от условий полимеризации и типа катализатора составляет $(1-8) \cdot 10^{17}$ спинов/г, полимер относится к классу изоляторов (его проводимость $<10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), в то время как полипропаргиловый спирт ($\sigma=10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и полипропаргилбромид ($\sigma=5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) — типичные полупроводники, ПФА рентгеноаморфен. Характерно, что количество двойных связей в ПФА, полученном на закрепленных комплексах молибдена, меньше 1 моля на

Таблица 2

Влияние температуры полимеризации на молекулярные массы ПФА, полученного гомогенной и гетерофазной (носитель — ПЭ — ПАН) полимеризацией

T, K	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
	гомогенная полимеризация			гетерофазная полимеризация		
283	44,3	11,6	3,83			
303	30,1	7,7	3,90	29,1	13,4	2,17
323	22,4	7,2	3,11	22,8	9,7	2,35
333	—	—	—	23,0	9,3	2,47
343	17,6	6,7	2,63	15,0	7,5	2,00
353	—	—	—	18,2	6,3	2,89
363	—	—	—	14,8	6,2	2,38

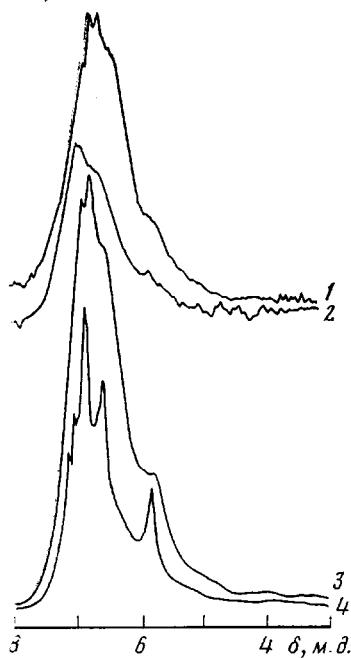


Рис. 6

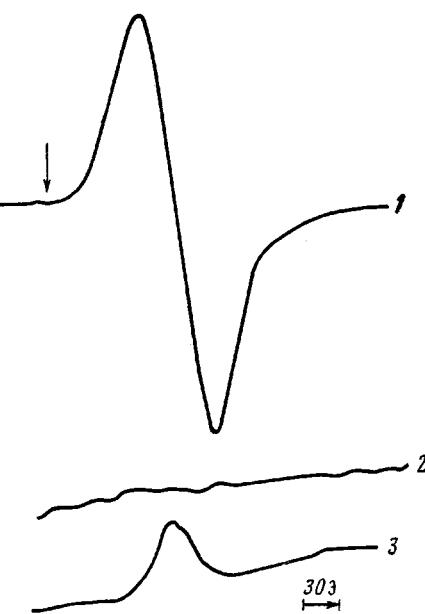


Рис. 7

Рис. 6. Спектры ПМР ПФА, полученного на гетерогенизированной системе (носитель – ПЭ – ПАС) при температурах полимеризации 363 (1), 353 (2), 343 (3) и 303 К (4) (растворы в CCl_4)

Рис. 7. ЭПР-спектры Mo (V), закрепленного на ПЭ – ПАС (1), выделенного после 30 мин полимеризации (2), а затем обработанного газообразным хлором при 333 К (3) (отмечен пик $g=2,0023$)

1 моль вступившего в полимеризацию ФА, что может быть следствием частичной циклизации или других процессов, протекающих параллельно с полимеризационным (табл. 3).

Изучение механизма полимеризации ФА. Развитые при изучении гомогенной полимеризации представления о восстановлении Mo (V) при взаимодействии с ФА как пути образования активных центров в гетерофазной полимеризации могут быть проверены экспериментально. Иммобилизация MoCl_5 в этом смысле представляет уникальные возможности, поскольку позволяет выделить и охарактеризовать промежуточные продукты практически на любом этапе полимеризации.

Так, измерение магнитной восприимчивости образцов катализатора, отобранных в ходе полимеризации через определенные промежутки времени (от 10 до 120 мин), показало, что уже в начальной стадии полимеризации ФА закрепленные ионы Mo практически полностью переходят в

Таблица 3

Характеристика ПФА, полученного на закрепленных комплексах молибдена
([Mo]=6,7 ммоль/л, [ФА]=1,67 моль/л; бензол)

Носитель	T, K	Выход ПФА, г/г Mo	D_{870}/D_{810}	[C=C], ммоль/г ПФА	Число неспаренных электронов $e \cdot 10^{-17}$, спин/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
ПЭ – ПАС	323	48	1,26	7,74	3,5	27,7	9,7	2,86
ПЭ – ПАС	343	95	1,33	6,32	3,5	23,4	8,5	2,74
ПЭ – ПАС	353	120	1,39	7,90	3,7	15,9	6,7	2,39
ПЭ – ПАН	353	105	–	6,84	3,9	18,2	6,3	2,89
ПЭ – ПВП	353	32	–	–	–	19,7	7,8	2,52
ПЭ – ПАК	353	25	1,41	–	–	20,8	7,9	2,63
Без носителя	323	37	1,12	7,24	3,0	22,4	7,2	3,11
То же	343	44	–	–	–	17,6	6,7	2,63

диамагнитное состояние, хотя полимеризация ФА при этом продолжается в течение нескольких часов. Это свидетельствует о быстром восстановлении молибдена в ходе полимеризации, так как диамагнитному состоянию соответствуют степени окисления Mo (IV) или Mo (II). В условиях полимеризации ФА трудно ожидать глубокого восстановления молибдена (до Mo (II)); наиболее вероятно, что при взаимодействии ФА с ПЭ – ПАН· \cdot MoCl₅ или с MoCl₅, закрепленным на ПЭ – ПАС, в ходе полимеризации протекает быстрое восстановление Mo (V) → Mo (IV). В случае же закрепленного Mo (IV) в исходном катализаторе при взаимодействии с ФА происходит значительное изменение координации комплекса, в результате которого Mo (IV) переходит из высокоспинового ($\mu_{\text{эф}}=2,4$ В) в низкоспиновое диамагнитное состояние. О высокой скорости таких превращений свидетельствует уже отмеченное отсутствие индукционного периода при полимеризации ФА катализаторами на основе закрепленных Mo (V) и Mo (IV). Эти же выводы согласуются и с данными РФЭ-спектроскопии [9].

Таким образом, закрепление галогенидов молибдена на полимерных носителях позволяет экспериментально подтвердить многоцентровый механизм полимеризации ФА [12], который может быть сведен к следующему.

1. Высокомолекулярный ($M_n=7000-14000$) ПФА образуется по координационному механизму, активный центр включает диамагнитный Mo (IV). Четырехвалентное состояние молибдена, вероятно, необходимо для образования дополнительных координационных вакансий. Последующая стадия метатезисных и изомеризационных превращений образовавшихся лестничных полимеров [13] приводит к линейному полисопряженному ПФА.

2. Закрепленный молибден, очевидно, вступает в реакции образования молибден-углеродной связи с последующим встраиванием ФА по этой связи. На активных центрах такого типа образуется ПФА со степенью полимеризации 10–14, как и при обычной полимеризации ФА (ПФА с модальностью II). При обрыве полимеризации ФА радиоактивным стоппером ¹⁴CH₃OH такие полимеры (наряду с линейными олигомерами) приобретают радиоактивность. Общее число центров со связью Mo – С в зависимости от типа катализаторов составляет от 5 до 8 мол. % от закрепленного молибдена.

3. Образование олигомеров (как линейного, так и циклического строения) может происходить многими путями (по металлоорганическому механизму, в результате изомеризации лестничных полимеров, по каким-либо причинам не вступившим в реакцию метатезиса, на продуктах более глубокого восстановления молибдена¹ и, наконец, на частицах радикальной природы, генерируемых в системе, и т. д.).

Таким образом, иммобилизация галогенидов молибдена влияет на все стадии, составляющие полимеризационный процесс, однако в наибольшей степени на координационный механизм, что приводит к повышению выхода и молекулярных масс ПФА.

Следует особо отметить тот факт, что содержание молибдена на носителе в ходе полимеризации не уменьшается, что свидетельствует о протекании восстановительных процессов без разрушения связей молибдена с носителем. Наконец, закрепление комплексов молибдена на носителях приводит к целому ряду положительных явлений. Так, уже после первого фильтрования раствора ПФА остатки молибдена в нем аналитически не обнаруживаются (в гомогенных системах для этого требуется двух-трехкратное переосаждение ПФА). Кроме того, иммобилизация позволяет реактивировать катализатор, проводя хлорирование восстановленного молибдена, закрепленного на носителе. Так, при пропускании Cl₂ через отработанный катализатор в нем вновь появляется сигнал ЭПР Mo (V).

¹ При исследовании циклотримеризации ФА под действием галогенидов ниобия или tantalа с образованием 1,2,4- и 1,3,5-трифенилбензола недавно высказано предположение [14], что в присутствии ФА сначала происходит восстановление NbX₅ и TaCl₅, а затем уже протекает циклотримеризация.

(рис. 7). Детальное исследование и оптимизация этой реакции требуют самостоятельного изучения, здесь же лишь отметим, что реактивированный катализатор обладает активностью (хотя и пониженной по сравнению с исходным, вероятно, из-за неполного окисления Mo) в полимеризации ФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кияшкина Ж. С., Помогайло А. Д., Кузаев А. И., Лагодзинская Г. В., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1796.
2. Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Лисицкая А. П., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 2, с. 391.
3. Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1107.
4. Ивлева И. Н., Ечмаев С. Б., Помогайло А. Д., Кияшкина Ж. С., Дьячковский Ф. С., Бородько Ю. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 5, с. 903.
5. Кольцова Л. С., Кузаев А. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 708.
6. Опаловский А. А., Тычинская И. И., Кузнецова З. М., Самойлов П. П. Галогениды молибдена. Новосибирск: Наука, 1972, с. 260.
7. Буслав Ю. А., Глушакова М. А., Чумаковский Н. А., Ершова М. М., Хмелевская Л. В. Координац. химия, 1982, т. 8, № 4, с. 457.
8. Ечмаев С. Б., Ивлева И. Н., Раевский А. В., Помогайло А. Д., Бородько Ю. Г. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 6, с. 1428.
9. Бородько Ю. Г., Ивлева И. Н., Ечмаев С. Б., Каркинь Л. Н., Помогайло А. Д., Раевский А. В. В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1980, ч. 1, с. 123.
10. Дьячковский Ф. С., Помогайло А. Д. В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1978, с. 25.
11. Кияшкина Ж. С., Помогайло А. Д., Кузаев А. И., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. В кн.: Синтез и катализитические свойства комплексов переходных металлов, закрепленных на поверхности носителей. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1977, с. 111.
12. Kiyashkina Zh. S., Pомogailo A. D., Kuzaev A. I., Lagodzinskaya G. V., Dyachkovskii F. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1980, № 68, p. 13.
13. Woon P. S., Farona M. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 8, p. 1749.
14. Masuda T., Mouri T., Higashimura T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, № 4, p. 1152.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1983

HETEROPHASE POLYMERIZATION OF ACETYLENE MONOMERS IN THE PRESENCE OF IMMOBILIZED MOLYBDENUM COMPLEXES

Pomogailo A. D., Kiyashkina Zh. S., Kuzaev A. I.,
Yechmaev S. B., Ivleva I. N., Dyachkovskii F. S.

Summary

The polymerization of acetylene monomers (phenylacetylene, propargyl alcohol, propargyl bromide) in the presence of molybdenum complexes fixed on the surface of PE modified by grafted acrylonitrile, 4-vinylpyridine, allyl and propargyl alcohols, acrylic acid has been studied. Active centres promoting the formation of high-molecular ($M_n=7000-10\,000$) polyphenylacetylene are shown to be formed by fast interaction of a monomer with fixed Mo(V) or Mo(IV) and are diamagnetic ions of Mo(IV). Polyphenylacetylene having $M_n=1000-1400$ is formed by means of incorporation of the monomer in Mo-C bond, the total number of such centres is 5-8% of fixed Mo. Fixation of Mo complexes on polymer carriers permits to reactivate the catalyst by chlorination of reduced Mo and promotes removing of catalyst residues from a polymer.