

УДК 541(64+183.12+128)

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАТЕЗИСА**

**Северина Е. Н., Мавренкова Г. В., Гейдерих М. А.,  
Давыдов Б. Э.**

Показано, что полимеры с системой сопряженных связей, в частности полифенилацетилен, на комплексных катализаторах на основе  $WCl_6$  и  $Re_2O_7$ , подвергаются деструкции, следствием которой является уменьшение ММ (в ~10 раз) и расширение ММР полимера. Обогащение полимера насыщенными алифатическими группами при проведении указанной реакции в присутствии гептена-1, а также ингибирование реакции при добавлении триметилвинилсилана свидетельствуют о том, что изучаемый процесс протекает с участием карбеновых активных центров и является реакцией метатезиса.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по реакции метатезиса содержит весьма ограниченные сведения о поведении в этом процессе сопряженных двойных связей. Известно, что последние, например, в диенах-1,3, малоактивны в реакции гомогенного метатезиса [1]. Для осуществления этой реакции в присутствии гетерогенного катализатора  $WO_3/SiO_2$  необходимы высокие температуры ( $538^\circ$ ) [2]. При выяснении причин инертности сопряженных диенов в реакции метатезиса было установлено, что промежуточно образующиеся из диена-1,3 винилкарбеновые лиганды претерпевают в координационной сфере переходного металла карбен-олефиновую изомеризацию, вследствие которой образуется сопряженный диен, остающийся у металла в качестве монодентатного лиганда [3, 4]. Несмотря на обратимость этой реакции и высокую вероятность олефин-карбеновой изомеризации, авторы считают этот процесс одним из возможных путей исчезновения карбеновых центров и объясняют им инертность сопряженных диенов в метатезисе.

В то же время замечено, что совместное присутствие в реакционной смеси олефина (гексен-2) и сопряженного диена (гексадиен-2,4) не вызывает дезактивации каталитической системы  $WCl_6-AlEt_2Cl_2$  в реакции метатезиса гексена-2 [5].

В литературе не рассматривали вопрос об участии в реакции метатезиса полимеров с системой сопряженных связей (ПСС). Однако было показано [6], что ПСС могут быть использованы для модификации катализаторов полимеризации циклоолефинов на основе  $WCl_6$ . Работы Масуды с сотр. по полимеризации ацетиленовых мономеров, в частности фенилацетилен [7], на каталитических системах на основе  $WCl_6$  свидетельствуют о том, что присутствие в реакционной смеси полисопряженных макромолекул полифенилацетилен (ПФА) не мешает реакции, протекающей, как показано в работе [8], по карбеновому механизму.

В настоящей работе поставили задачу исследовать характер взаимодействия кратных связей в системе полисопряжения с каталитическими системами, используемыми для реакции метатезиса олефинов. Решение этой задачи представляет собой научный и практический интерес, поскольку, с одной стороны, позволяет выявить влияние эффективности сопряжения на протекание реакции, а с другой — открывает возможности модификации как ПСС, так и других полимеров, содержащих двойные несопряженные связи. Необходимо было решить следующие вопросы: протекает ли деструкция ПСС в присутствии комплексных катализаторов метатезиса подобно тому, как это имеет место в случае полидиенов [9]; как влияет на эту реакцию *цикло-транс*-изомерия полиеновой цепи и затрагивает ли этот процесс двойные связи, входящие в систему сопряжения.

В работе использовали ПФА, полученный по методу [7], обогащенный *цикло*-структурой, а также ПФА, синтезированный на анионных инициаторах по методике [10], характеризующийся преимущественно *транс*-структурой полиеновой

**Изменение ММ и спектральных характеристик ПФА в результате взаимодействия**

**с катализитической системой  $\text{WCl}_6 - \text{ТСЦБ}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$**

(Мольное соотношение ТСЦБ :  $\text{WCl}_6 = 4$ ,  $(\text{C}=\text{C}) : \text{W} = 500$ ,  $[\text{ПФА}] = 0,1 - 0,4$ ,

$[\text{WCl}_6] = (0,6 - 2,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $50^\circ$ )

Образец, №	Реагенты	Молекулярная масса ПФА		ЭПР, [ПМЦ]/г		Положение $\lambda_{\max}$ в спектрах люминесценции, нм	
		исходный $M \cdot 10^{-4}$	после реакции $M \cdot 10^{-3}$	исходный	после реакции	исходный	после реакции
1	ПФА	3,4	3,0	$1,3 \cdot 10^{18}$	$< 1 \cdot 10^{15}$	510	490
2	ПФА	3,4	6,3	$1,3 \cdot 10^{18}$	$< 1 \cdot 10^{16}$	510	490
3	ПФА	3,4	3,5	$1,3 \cdot 10^{18}$	$< 1 \cdot 10^{15}$	510	474
4	ПФА, гептен-1	1,3	1,6	$4,5 \cdot 10^{17}$	$< 1 \cdot 10^{15}$	510	490
5	ПФА, ТМВС	1,2	5,0	$1,1 \cdot 10^{19}$	$7,7 \cdot 10^{18}$	510	510
6	ПФА, гептен-1, ТМВС	0,7	2,0	$1,5 \cdot 10^{18}$	$< 1 \cdot 10^{15}$	510	510
7	ПФА, гептен-1	0,1	1,0	—	—	—	—
8	ПФА, этилен	0,1	0,9	—	—	—	—

*Примечание.* Представлены образцы ПФА с цис-(1–6) и транс-структурой полиеновой цепи (7, 8). Образец 2 — катализатор  $\text{WCl}_6 - \text{Ph}_4\text{Sn}$ ; образец 3 — соотношение  $(\text{C}=\text{C}) : \text{W} = 300$ ; образец 4 — соотношение ТСЦБ :  $\text{WCl}_6 = 2$ ; образец 7 — катализатор  $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$ .

цепи. Полимеры высушивали лиофильно из раствора в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Молекулярные массы ПФА приведены в таблице.

Реакцию метатезиса проводили в бензоле при  $50 - 60^\circ$  в атмосфере сухого аргона при перемешивании в течение 2–5 ч. В качестве катализаторов использовали системы  $\text{WCl}_6$  — тетраметилдисилициклогексан (ТСЦБ),  $\text{WCl}_6 - \text{Ph}_4\text{Sn}$ , а также  $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащий 20 вес.%  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и имеющий поверхность  $180 \text{ m}^2/\text{г}$ . Концентрации реагентов: ПФА 0,1–0,4; гептен-1 0,8–0,9;  $\text{WCl}_6 (0,6 - 2,0) \cdot 10^{-3}$  и ТСЦБ  $(2,5 - 4,3) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Гептен-1, высущенный молекулярными ситами и перегнанный, имел т. кип. 90,5–90,8°/95,7 кПа,  $n_D^{20} 1,3994$ . Бензол (х. ч.), толуол (х. ч.) и  $\text{CCl}_4$  (х. ч.) очищали по методикам [11].

ГЖХ-анализ реакционной смеси осуществляли на приборе ЛХМ-8МД с использованием ДИП и стеклянной капиллярной колонки длиной 100 м с нанесением в качестве неподвижной фазы ПЭГ ( $M = 2 \cdot 10^4$ ), при температуре колонки  $100^\circ$ . Молекулярные массы ПФА определяли на осмометре давления пара фирмы «Knauer Co».

ИК-спектры снимали на приборе UR-20, образцы готовили в виде таблеток с КBr.

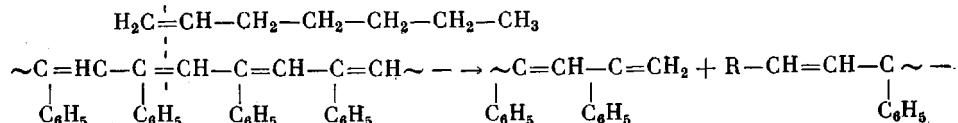
Для снятия спектров люминесценции использовали УФ-спектрофотометр EPS-3Т фирмы «Hitachi» с люминесцентной приставкой.

Турбидиметрическое титрование ПФА осуществляли на фотоэлектрическом турбидиметре в системе ТГФ (растворитель) — водно-метанольная смесь (1:1) (осадитель) при 0,03–0,05%-ных концентрациях титруемых растворов ПФА.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-13-06.

ПФА представляет собой жесткоцепной полиен, поэтому можно предположить, что с наибольшей вероятностью будет протекать межмолекулярная реакция взаимодействия двойных связей; реакция циклодеструкции также может иметь место. Следствием этого может быть прежде всего изменение молекулярной массы и ММР в полимере. Как видно из данных, приведенных в таблице,  $\bar{M}_n$  полимера, выделенного из продукта реакции, действительно значительно ниже  $\bar{M}_n$  исходного ПФА.

Некоторые дополнительные данные для суждения о механизме протекающей деструкции ПФА могло бы дать, например, изучение метатезиса  $\alpha$ -олефина в присутствии ПФА. В случае участия в реакции метатезиса двойных связей обоих компонентов в полимерном продукте реакции увеличится содержание насыщенных групп СН за счет вхождения алкильной группы  $\alpha$ -олефина в цепь полиена согласно схеме реакции

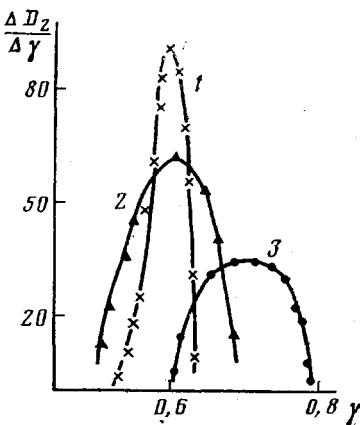


Метатезис гептена-1 в присутствии ПФА проводили на катализаторе  $\text{WCl}_6$  – ТСЦБ. О протекании реакции судили как по количеству выделившегося этилена, так и по остаточному содержанию гептена-1, определяемому ГЖХ-анализом реакционной смеси. Установлено, что в отсутствие ПФА количество выделившегося этилена, а также равновесная концентрация гептена-1 в реакционной смеси свидетельствуют о 40–42%-ной конверсии последнего в условиях опытов. Конверсия гептена-1 в присутствии ПФА, судя по данным ГЖХ, составляет 38–40%, в то же время количество выделившегося в этих условиях этилена соответствует конверсии всего лишь 5% гептена-1. В ИК-спектрах выделенного полимерного продукта помимо полос, присущих исходному ПФА, содержатся интенсивные полосы валентных и деформационных колебаний алифатических связей С – Н в областях соответственно 2860–2920 и 1380–1420  $\text{cm}^{-1}$ . Эти результаты позволяют предположить, что в присутствии гомогенных катализических систем происходит сометатезис ПФА и гептена-1, приводящий к продукту, обогащенному концевыми насыщенными алкильными группами.

Аналогичные данные были получены при совместном присутствии гептена-1 и ПФА (или этилена и ПФА), если в качестве катализатора использовали  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Введенный в реакцию ПФА был получен на  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , характеризовался преимущественно транс-структурой полимерной цепи и сравнительно низкой молекулярной массой ( $\sim 10^3$ ). В этом случае о протекающей реакции судили как по изменению  $M_n$  полимера (таблица), так и по данным турбидиметрического титрования растворов исходного ПФА и выделенного из продуктов реакции (рисунок). Как видно из рисунка, полимер, выделенный из продуктов реакции, имеет более широкое ММР (о чем свидетельствует больший интервал значений  $\gamma$ ) и содержит более низкомолекулярные, чем в исходном ПФА фракции, судя по общему сдвигу максимума на дифференциальной кривой в область больших значений  $\gamma$ , особенно заметному в случае введения в реакционную смесь этилена.

По современным представлениям о механизме реакции метатезиса [12], этот процесс протекает с участием в качестве активных центров карбеновых комплексов переходных металлов. Каталитические системы на основе  $\text{WCl}_6$  (или  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) применяют, как известно, для осуществления метатезиса олефинов или полимеризации циклоолефинов, т. е. для процессов, протекающих по карбеновому механизму [12]. Показано [13], что скорость и выход продуктов в этих процессах значительно понижаются в присутствии соединений типа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  (ТМВС) вследствие образования малоактивных стабилизированных карбеновых комплексов  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH} : \text{WCl}_x$ . Важно было проверить, осуществляется ли ингибирующее действие  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  при совместном присутствии ПФА и гептена-1. Для этого в реакционную смесь, содержащую гептен-1 ( $8,9 \cdot 10^{-1}$  моль/л), ПФА ( $1,2 \cdot 10^{-1}$  моль/л),  $\text{WCl}_6$  ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и ТСЦБ ( $4,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) добавляли ТМВС в мольном соотношении к  $\text{WCl}_6$  20 : 1. Отсутствие выделения этилена и неизменность содержания в реакционной смеси гептена-1 свидетельствуют о полном подавлении в этих условиях реакции метатезиса гептена-1. Изучение свойств выделенного после реакции ПФА показало, что  $M_n$  полимера уменьшается вдвое, в то время как проведение реакции без ТМВС приводит к уменьшению  $M_n$  ПФА в  $\sim 10$  раз (таблица).

На основании полученных данных можно сделать заключение о том,



Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования исходного ПФА (1) и продуктов метатезиса ПФА с гептеном-1 (2) и с этиленом (3)

что в процессах деструкции ПФА, протекающих в присутствии комплексных катализаторов метатезиса, в качестве активных центров участвуют карбеновые комплексы переходных металлов.

Весьма важно было выяснить, участвуют ли в реакции метатезиса сопряженные связи  $C=C$ , или процесс затрагивает лишь изолированные олефиновые связи, в силу каких-либо причин (например, стерических затруднений) не входящие в систему сопряжения. Для решения этого вопроса сопоставили спектры люминесценции, характеризующие длину эффективного сопряжения в исходном ПФА и продуктах реакции. Как видно из данных, приведенных в таблице, ПФА, выделенный из реакционной массы, имеет меньшую длину эффективного сопряжения, чем в исходном полимере, что свидетельствует об участии в реакции  $C=C$ -связей ПФА, входящих в систему сопряжения.

Об изменении эффективности сопряжения в ПФА в процессе реакции свидетельствует и значительное понижение концентрации парамагнитных центров в полимере — продукте реакции (таблица).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что полимеры с системой полисопряжения в основной цепи в присутствии комплексных соединений переходных металлов подвергаются реакции метатезиса, причем в этом процессе участвуют и кратные связи, входящие в систему полисопряжения. Это открывает принципиальную возможность использования реакции метатезиса и сометатезиса для модификации ПСС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Haines R. J., Leigh G. J. // Chem. Soc. Rev. 1975. V. 4. № 1. P. 155.
2. Heckelsberg L. F., Banks R. L., Bailey G. C. // Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Developm. 1968. V. 7. № 1. С. 29.
3. Колесников С. П., Иоффе А. И., Охрименко Н. И., Нефедов О. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 6. С. 1206.
4. Колесников С. П., Охрименко Н. И., Нефедов О. М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 5. С. 1193.
5. Кропачева Е. И., Долгоплоск Б. А., Патрушин Ю. А., Стерензат Д. Е. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 3. С. 628.
6. Земцов Л. М., Кропачева Г. П., Давыдов Б. Э., Зализная Н. Ф. // Тез. докл. IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу. Т. 3. Л., 1984. С. 130.
7. Masuda T., Takahashi T., Yamamoto K., Higashimura T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 9. Р. 2603.
8. Katz T. J., Lee S. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 1. Р. 422.
9. Кропачева Е. И., Долгоплоск Б. А., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 6. С. 1388.
10. Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Зализная Н. Ф., Минаева В. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1264.
11. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М., 1961. С. 47, 51, 70.
12. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М., 1982. С. 9.
13. Смирнов С. А., Копьева И. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 2. С. 392.

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

Поступила в редакцию  
22.VIII.1985

#### INTERACTION OF POLYMERS HAVING A SYSTEM OF CONJUGATED BONDS WITH COMPLEX METATHESIS CATALYSTS

Severina Ye. N., Mavrenkova G. V., Geiderikh M. A., Davydov B. E.

#### Summary

The polymers having a system of conjugated bonds (polyphenyl acetylene) on complex catalysts on the basis of  $WCl_6$  and  $Re_2O_7$  are shown to be subjected by degradation resulting in decrease of MM (~in 10 times) and widening of MMD. Enrichment of a polymer with saturated aliphatic groups in the presence of heptene-1 and inhibition of the process by trimethylvinyl silane additives points out the participation of carbene active centres in the process being the metathesis reaction.