

УДК 541.64:542.952:543.422

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИНДЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Чещевой В. Н., Динер В. А., Полушкин В. А.

Методом электронной спектроскопии изучена кационная полимеризация индена на примере гомогенной полимеризации мономера, адсорбированного из паров на каолините. В спектрах реакционных систем обнаружено несколько полос поглощения ( $29\ 000$ ,  $23\ 000$ ,  $20\ 400$ ,  $19\ 000$  и  $16\ 800\ \text{см}^{-1}$ ), интенсивность которых в начальный момент реакции определяется соотношением концентрации мономера и кислотного катализатора. Полосы поглощения отнесены к протонированным молекулам олигоиндена. Высказано предположение, что многообразие кационных форм олигоиндена связано с образованием π-комплексов различного стехиометрического состава между ароматическими группами олигоиндена и кислотным катализатором.

Инден является отходом нефтехимического производства и представляет источник дешевого сырья для получения полимерных материалов с рядом ценных свойств [1]. Поскольку инден способен полимеризоваться по кационному механизму, он может также использоваться для модификации минеральных наполнителей, обладающих кислотной поверхностью, например каолинита [2]. Вместе с тем механизм кационной полимеризации индена в литературе освещен слабо и имеющиеся данные часто противоречивы.

Кационная полимеризация индена сопровождается образованием окрашенных протонированных продуктов. Поэтому для изучения ее механизма наиболее информативной является электронная спектроскопия. В настоящей работе проведено спектральное исследование кационной полимеризации индена на примере гомогенной полимеризации в растворе, инициируемой трифтормукусной кислотой, и гетерогенной полимеризации индена, адсорбированного из паров на каолините.

В качестве объекта исследования выбраны образцы Al-формы каолинита Пряжинского месторождения (обменная емкость  $33,5\ \text{мкг-экв/г}$ ). Мономер, растворители и кислоту очищали по общепринятым методикам. Полимеризацию проводили при  $300\ \text{K}$ . Перед полимеризацией каолинит сушили в вакууме ( $1,33\ \text{мПа}$ ). Спектры ПМР снимали на спектрометре ЯМР БС-497 ( $100\ \text{МГц}$ ) с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Электронные спектры диффузного отражения и пропускания измеряли на спектрофотометре М-40 (ГДР).

При исследовании кационной полимеризации индена авторы работ [3, 4] обнаружили сложную картину: электронные спектры реакционной смеси содержали одновременно два основных максимума поглощения, которые были приписаны карбкатионам разного строения.

В работе [3] кационную полимеризацию индена инициировали  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  и другими соединениями. В начальный момент полимеризации было зафиксировано поглощение при  $\nu_{\max}=19\ 400\ \text{см}^{-1}$  ( $\lambda_{\max}=515\ \text{нм}$ ), а затем появлялась полоса с  $\nu_{\max}=22\ 700\ \text{см}^{-1}$  ( $\lambda_{\max}=440\ \text{нм}$ ). Поглощение с  $\nu_{\max}=19\ 400\ \text{см}^{-1}$  авторы отнесли к протонированным молекулам олигоиндена, а высокое значение длины волны максимума поглощения объяснили существованием разделенных ионных пар. Авторы работы [4] инициировали полимеризацию индена солями стабильных карбениевых ионов. Вначале в реакционной смеси регистрировали поглощение с  $\nu_{\max}=-22\ 700\ \text{см}^{-1}$  ( $\lambda_{\max}=440\ \text{нм}$ ); по мере протекания реакции появляется поглощение  $\nu_{\max}=19\ 000\ \text{см}^{-1}$  ( $\lambda_{\max}=525\ \text{нм}$ ). Со временем интенсивность полосы  $22\ 700\ \text{см}^{-1}$  падала, а полосы с  $\nu_{\max}=19\ 000\ \text{см}^{-1}$  возрастила. По-

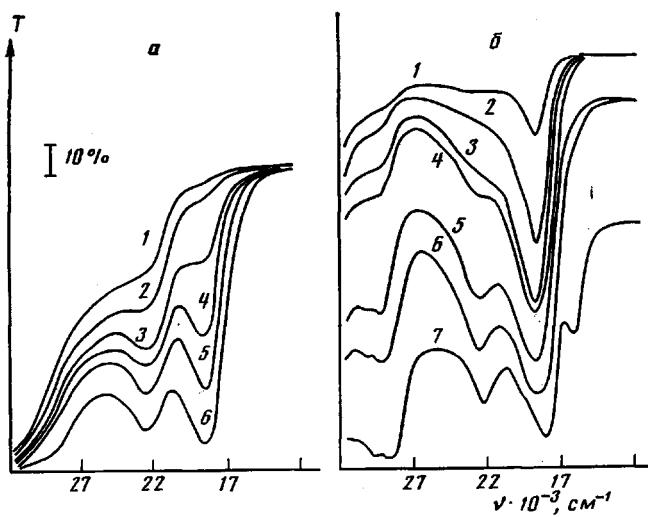


Рис. 1. Электронные спектры пропускания реакционной смеси при полимеризации индена в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии  $\text{CF}_3\text{COOH}$  через 0 (1), 2 (2), 6 (3), 12 (4), 22 (5) и 35 мин (6). Концентрация индена и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  0,28 и 0,004 моль/л (а); 0,25 и 0,40 моль/л (б). Время от начала полимеризации мин: а: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 6, 4 – 12, 5 – 22, 6 – 35; б: 1 – 2, 2 – 8, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 45, 6 – 100, 7 – 960

глощение с  $\nu_{\max} = 19\,000 \text{ см}^{-1}$  было приписано постполимеризационным процессам, а именно образованию карбкатионов при взаимодействии мертвых молекул и стабильных карбениевых ионов. Высказано также соображение, что образование карбкатионов связано с окислительными процессами олигоиндена, однако экспериментального подтверждения этого не приведено.

Из цитированных работ следует, что растущим карбениевым ионам индена приписывают  $\nu_{\max} = 22\,700 \text{ см}^{-1}$ . Единая интерпретация этой полосы поглощения отсутствует, но все авторы склонны считать, что она относится к катионным частицам, не участвующим в полимеризации. Большое внимание уделяли возможности изменения последовательности появления в реакционной системе пиков 22 700 и 19 000  $\text{cm}^{-1}$ , что также не нашло объяснения.

Предпринятое нами детальное изучение полимеризации индена, инициированной  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и каолинитом, показало, что очередность появления пиков в электронных спектрах не является общей закономерностью, присущей данной системе, а определяется конкретным соотношением концентрации мономера и катализатора. Кроме того, было зарегистрировано большее, чем в работах [3] и [4], число полос поглощения в интервале 30 000–16 000  $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 1 и 2 показано изменение во времени спектров пропускания реакционной смеси инден —  $\text{CF}_3\text{COOH}$  при их различном соотношении и спектров диффузного отражения паров индена, адсорбированных на каолините. При большом соотношении мономер : катализатор (рис. 1, а) в начальный момент регистрируется только полоса с  $\nu_{\max} = 23\,000 \text{ см}^{-1}$ . Со временем рост ее интенсивности ослабевает, и появляются полосы с  $\nu_{\max} = 19\,000$  и 29 400  $\text{cm}^{-1}$ . При уменьшении соотношения мономер : катализатор (рис. 1, б) последовательность появления полос поглощения меняется: вначале возникает полоса с  $\nu_{\max} = 19\,000 \text{ см}^{-1}$ , а затем появляются полосы  $\nu_{\max} = 23\,000$  и 29 400  $\text{cm}^{-1}$ . Такой же порядок изменения спектра наблюдается при полимеризации индена на каолините (рис. 2). В спектре 2, отвечающем начальной стадии полимеризации, присутствует только полоса с  $\nu_{\max} = 19\,000 \text{ см}^{-1}$ , а по мере протекания полимеризации постепенно появляются полосы с  $\nu_{\max} = 29\,000$  и 23 000  $\text{cm}^{-1}$ . Последовательность изменения спектральных характеристик сохраняется во всем диапазоне значений относительной упругости паров индена, что следует

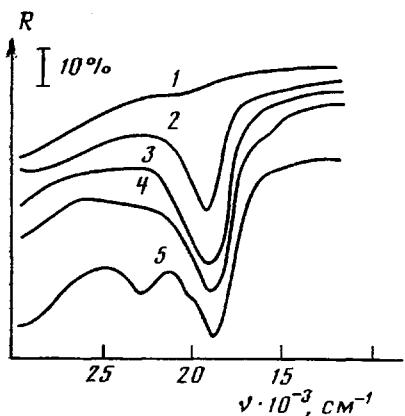


Рис. 2

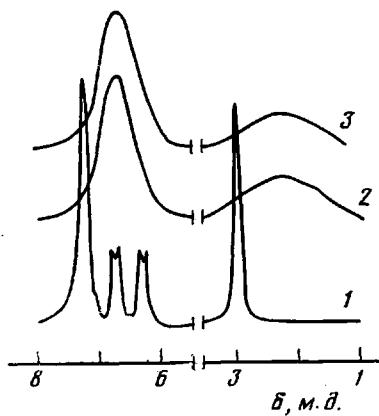


Рис. 3

Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения каолинита (1) и индена, адсорбированного на каолините, через 10 (2), 40 (3), 400 (4) и 800 мин (5)

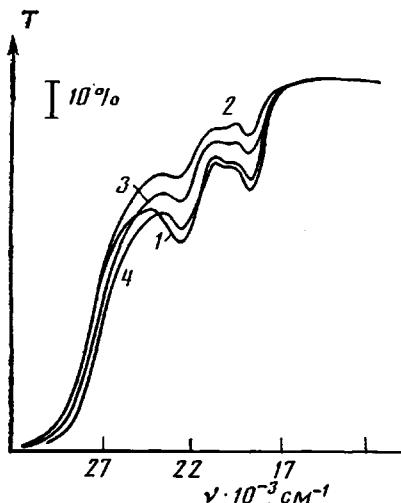


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ПМР индена (1) и олигоиндена (2, 3), полученного полимеризацией в присутствии  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Концентрация индена и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  0,28 и 0,004 моль/л (2); 0,25 и 0,40 моль/л (3)

Рис. 4. Электронные спектры пропускания раствора олигоиндена в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (1) и после введения в систему индена через 2 (2), 3,5 (3) и 4,3 ч (4)

связать со спецификой полимеризации мономеров, адсорбированных на твердой поверхности. Действительно, поверхностная, т. е. «рабочая» концентрация мономера на каолините мала, и поэтому спектральные характеристики адсорбционных слоев отвечают условиям низких соотношений мономер : катализатор.

При полимеризации в растворе полная конверсия индена наступает через  $\sim 2$  мин. Поэтому спектры 3–6 на рис. 1, а и 3–7 на рис. 1, б относятся к изменению системы в отсутствие мономера. Независимо от начального вида со временем в спектрах появляется одинаковый набор полос поглощения (спектры 4–6 на рис. 1, а, б), а при большой концентрации кислоты конечный спектр дополнительно содержит полосу поглощения с  $\nu_{\max} = 16\ 800 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, б).

При всех условиях полимеризации на каолините по достижении 100%-ной конверсии мономера спектр перестает изменяться и сохраняется в вакууме сколь угодно длительное время.

Все перечисленные полосы поглощения относятся к частицам катионной природы, так как их интенсивность уменьшается вплоть до нуля при введении в систему нуклеофильных веществ. Падение интенсивности пиков пропорционально концентрации нуклеофильного агента и времени обработки. Поскольку полосы поглощения могут появляться в различной последовательности, они должны относиться к индивидуальным карбениевым ионам. Дополнительно это было доказано методом тонкослойной хроматографии. В условиях, исключающих воздействие влаги, пробу реакционной смеси наносили на силикагелевую пластинку и элюировали

раствором  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в гексане. В хроматограмме были выделены два основных пятна с поглощением при  $23\,000$  и  $19\,000\text{ см}^{-1}$ , отличающиеся значением  $R_f$ .

Независимо от концентраций мономера и кислоты, в реакционной смеси образуется олигоинден одинакового строения, что было показано методом ПМР. Ампулу с раствором индена в хлористом метилене помещали в резонатор и добавляли  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Соотношение мономер : катализатор выдерживали таким же, как и при исследовании методом электронной спектроскопии (рис. 1, 2). Полимеризация протекала практически мгновенно, сигналы индена исчезали, регистрировались идентичные спектры олигоиндена (рис. 3). Следовательно, отличие максимумов поглощения карбениевых ионов, образующихся при полимеризации индена при различных соотношениях мономер : катализатор, не связано с изменением структуры мономерного звена и может быть приписано системам  $\pi$ -электронов молекул олигоиндена.

Для выяснения структуры катионных частиц, возникающих при полимеризации индена были изучены закономерности протонирования мертвых молекул олигоиндена. Оказалось, что при протонировании трифторуксусной кислотой раствора олигоиндена в хлористом метилене наблюдаются все полосы поглощения, обнаруженные при полимеризации мономера (рис. 4).

При добавлении мономера в раствор протонированного олигоиндена интенсивность пиков сначала падает (спектр 2), а после полной конверсии возвращается к исходным значениям без изменения частот (спектры 3, 4). Это может быть объяснено [5, с. 116] тем, что протоны находятся в связанном состоянии, образуя карбкатионы, отвечающие соответствующим полосам поглощения. Для полимеризации добавленного мономера эти «мертвые» катионные комплексы должны разрушиться, а высвобожденные при этом протоны снова начинают вести полимеризацию, которая кончается образованием неактивных карбкатионов. Это подтверждается тем, что при добавлении мономера не наблюдалось увеличения ММ продуктов полимеризации, а также изменения характера их ММР (по данным ГПХ).

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 4, следует, что карбениевые ионы, регистрируемые при катионной полимеризации индена, не являются активными центрами полимеризации. По-видимому, в обычных условиях время жизни растущих карбкатионов недостаточно для их проявления в электронных спектрах.

В «мертвых» молекулах олигоиндена, полученного на каолините, имеется две системы  $\pi$ -электронов (концевая двойная связь и ароматическое кольцо). При протонировании концевой двойной связи образуется арил-карбениевый ион, который должен иметь максимум поглощения при  $29\,400\text{ см}^{-1}$  (340 нм) [5, с. 117]. Естественно, этим нельзя объяснить возникновение при полимеризации индена нескольких полос поглощения, в том числе длинноволновых.

Отнесение длинноволнового поглощения к разделенным ионным парам, постулированное авторами работы [3], наверное, ошибочно. Во-первых, карбкатионы с  $\nu_{\text{макс}}=19\,000\text{ см}^{-1}$  наблюдались нами в неполярных растворителях ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , инден при полимеризации в масле). Во-вторых, как следует из данных рис. 1 и 2, спектральные характеристики полимеризационной системы в адсорбционных слоях каолинита и в растворе идентичны. Однако при полимеризации адсорбированных мономеров противоионы находятся на твердой поверхности, и возможность существования свободных сольватированных ионов исключается.

Вместе с тем из литературных данных известно [6], что при протонировании 1-метилиндана, являющегося гидрированным аналогом индена, на кислотных твердых катализаторах наблюдается набор полос поглощения, проявляющихся и при полимеризации индена. Ниже приведены литературные и полученные нами спектральные данные по катионной полимеризации индена и полосы поглощения протонированных 1-метилиндана и 1-метилиндена (с.— сильная полоса, сл.— слабая, пл.— плечо).

Система	1-Метилиндан – алюмосиликат [6]	1-Метилинден – $H_2SO_4$ [6]	Инден – $TiCl_4$ [3]	Инден – тропилий-ион [4]
$\lambda_{\text{макс.}}$ , см $^{-1}$	23 300 с. 20 000 пл. 18 900 с. 17 500 сл.	25 200 с. 20 000 пл. 18 900 с. 17 500 сл.	31 400 сл. 22 700 с. 20 200 пл. 19 400 с.	22 700 с. 20 200 пл. 19 200 с.
Система	Инден – ксантилий-ион [4]	Инден – $CF_3COOH + CO(CH_3COO)_2$ [1]	Инден – каолинит	Инден – раствор $CF_3COOH$ в $CH_2Cl_2$
$\lambda_{\text{макс.}}$ , см $^{-1}$	23 100 с. 20 500 с. 19 200 сл.	22 700 с. 20 200 пл. 19 000 с.	29 000 сл. 23 300 с. 20 600 пл. 19 000 с. 16 800 сл.	29 400 сл. 22 700 с. 20 400 пл. 19 200 с. 16 800 сл.

1-Метилинден примечателен тем, что является близким аналогом индена, однако при взаимодействии с кислотными агентами не полимеризуется. Из сопоставления этих данных следует, что при полимеризации индена в зависимости от условий могут появляться все или часть полос поглощения, характерных для протонированных мономерных аналогов индена. Очевидно, что во взаимодействии метилиндана с кислотами могут участвовать лишь  $\pi$ -электроны ароматического кольца. Следовательно, можно сделать вывод, что и в случае олигоиндена протонирование только ароматических ядер также может дать все наблюдаемые нами полосы поглощения.

Анализ совокупности изложенных данных позволяет высказать предположение, что многообразие катионных форм при полимеризации индена связано с образованием  $\pi$ -комплексов между ароматическими группами олигоиндена и кислотным катализатором. Состав комплексов, а значит и степень протонирования, могут изменяться в широких пределах, что обусловливает широкий диапазон их спектрального проявления. В начальный момент состав комплексов зависит от соотношения мономер : катализатор, а их концентрация — от абсолютных значений их концентраций. Этими же параметрами определяется и число полос поглощения в электронном спектре, их частота и интенсивность. Очевидно, это и вводило в заблуждение авторов работ [3, 4], наблюдавших при конкретных экспериментальных условиях лишь некоторые полосы поглощения.

Вместе с тем образование  $\pi$ -комплексов, по-видимому, связано с конформационными перестройками молекул олигомера. Поэтому при полимеризации в растворе комплексы начального состава неравновесны и претерпевают дальнейшие превращения в течение длительного времени, как это следует из рис. 1. При полимеризации на поверхности каолинита молекулярное движение олигоиндена заторможено. Вследствие этого образовавшиеся комплексы к дальнейшим превращениям не способны (ср. рис. 1 и 2).

Таким образом, проведенное исследование катионной полимеризации индена в растворе и на твердом катализаторе позволило установить общность механизма и благодаря специфике полимеризации в адсорбированном состоянии уточнить ряд деталей полимеризации этого мономера.

Авторы благодарят Б. Л. Цетлина за обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бырдина Н. А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979. 156 с.
- Власов А. В., Динер В. А., Лапин В. В., Полушкин В. А., Цетлин Б. Л. А. с. 893989 СССР // Б. И. 1981. № 48. С. 134.
- Prosser H. J., Young R. N. // Europ. Polymer J. 1972. V. 8. № 7. P. 879.
- Eckard A. D., Ledwith A., Sherrington D. C. // Polymer. 1971. V. 12. № 7. P. 444.

5. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. Л. 1974.

256 с.

6. Зубарева Н. А. Дис. . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 169 с.

Центральный научно-исследовательский  
институт бумаги

Поступила в редакцию

29.I.1987

ELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF CATIONIC POLYMERIZATION  
OF INDENE

Cheshchevoi V. N., Diner V. A., Polushkin V. A.

S u m m a r y

Cationic polymerization of indene for the cases of homogeneous polymerization in solution and heterogeneous polymerization of the monomer absorbed from vapor on kaolinite has been studied by electron spectroscopy method. In spectra of reactive systems several absorption bands are observed (29 000, 23 000, 20 400, 19 000 and 16 800  $\text{cm}^{-1}$ ) of intensity dependent in the initial time of the reaction on the ratio of the monomer and acidic catalyst concentrations. The absorption bands are referred to protonated oligoindene molecules. The variance of cationic forms of oligoindene is supposed to be related with formation of  $\pi$ -complexes of various stoichiometric composition between aromatic groups of oligoindene and acidic catalyst.