

УДК 541.64:542.952:547.313

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКЦИЯХ ИНИЦИРОВАНИЯ КАРБОКАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

© 1997 г. Ф. Р. Халафов, Б. А. Кренцель

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.08.96 г.

Принята в печать 20.12.96 г.

Рассмотрены и обобщены результаты исследования реакций инициирования карбокатионной полимеризации олефинов и катализитической деструкции насыщенных полиолефинов под действием кислот Льюиса. Выявлены новые каталитические свойства сильных кислот Льюиса, заключающиеся в способности инициировать подобные процессы по механизму одноэлектронного переноса (прямое инициирование) с генерированием ион-радикальных и радикальных активных центров.

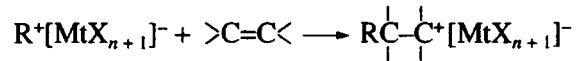
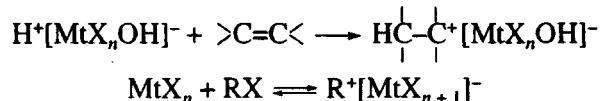
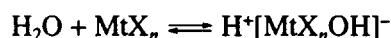
В карбокатионной полимеризации в последние годы достигнуты значительные успехи: осуществлена "живая" карбокатионная полимеризация олефинов, разработаны новые катализитические системы. В отличие от "живой" анионной полимеризации, карбокатионная полимеризация, за некоторым исключением, сопровождается параллельными реакциями инициирования, передачи и обрыва цепей. До сих пор имеется немного примеров получения высокомолекулярных полимеров методом "живой" карбокатионной полимеризации. Для понимания особенностей карбокатионной полимеризации необходимы достоверные сведения о природе катализитической активности кислот Льюиса и о механизме инициирования полимеризации. В настоящее время существуют лишь гипотетические представления о реакциях инициирования карбокатионной полимеризации. Дискуссионными являются и вопросы инициирования катализитической деструкции полиолефинов под действием кислот Льюиса. Установление механизма катализитического распада макромолекул позволит выявить природу вторичных реакций, сопутствующих полимеризации и влияющих на ММР полимеров, а, возможно, и открыть новые пути модификации полимеров.

Эти соображения послужили основанием критического рассмотрения механизмов инициирования как карбокатионной полимеризации олефинов, так и катализитической деструкции полиолефинов под действием кислот Льюиса.

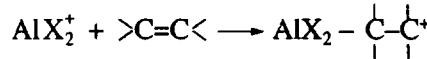
КАРБОКАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

В карбокатионной полимеризации олефинов предложено несколько механизмов реакций инициирования под действием катализаторов Фриделя–Крафтса.

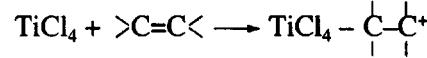
1. Сокаталит [1–3]:



2. Самоионизация катализаторов Фриделя–Крафтса [4–7]:



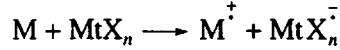
3. Цвиттер-ионный механизм по Гюнтеру–Йоха [8]:



4. Механизм самоинициирования (гидридный перенос) [9]:



5. Механизм одноэлектронного переноса [10, 11]:

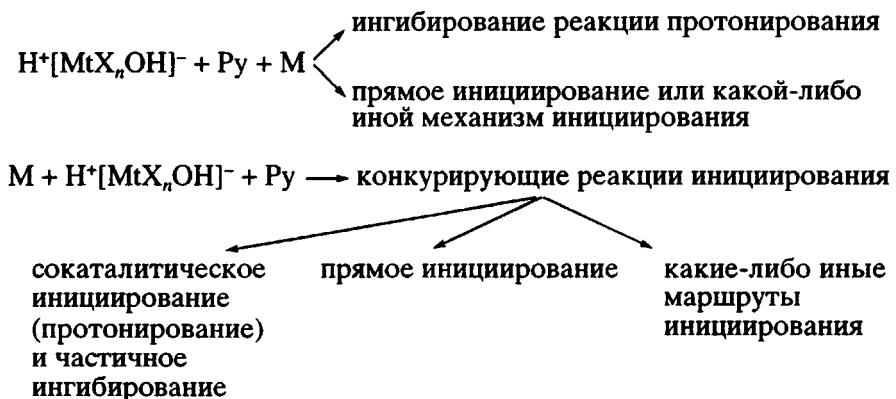


Анализ полученных результатов показывает, что из выдвинутых механизмов только реакция протонирования (сокаталитический протонодонорными добавками – H_2O , HX , ROH , RCOOH) достаточно достоверно экспериментально доказана как с использованием классических модельных мономеров, таких как 1,1-дифенилэтилен (ДФЭ) и его стерически затрудненные аналоги [1, 12, 13], так и с применением стерически затрудненных пиридинов (протонных ловушек).

Szwarc [10] и Yamada [11] экспериментально показали наличие прямого инициирования посредством одноэлектронного переноса соответственно на примере димеризации ДФЭ под действием сильной кислоты Льюиса (SbCl_5) и полимеризации α -метилстирола под действием AlCl_3 . В этом случае промежуточной активной частицей полимеризации является катион-радикал олефина. Образование катион-радикала α -метилстирола

Yamada установил методом ЭПР. Остальные же предложенные механизмы носят гипотетический характер и экспериментально не подтверждены.

Стерически затрудненные пиридины, использованные впервые Kennedy в химии карбокатионной полимеризации, дали надежду исследователям дискриминировать реакции протонирования среди других механизмов инициирования [14, 15]. Здесь необходимо учитывать то обстоятельство, что карбокатионная полимеризация представляет собой комплекс сложных и конкурирующих превращений компонентов реакционной системы, а в таком случае для получения достоверного результата о влиянии протонных ловушек крайне важно соблюдение порядка их введения в систему. Это можно схематично проиллюстрировать, отметив ряд конкурирующих превращений с участием мономера, катализатора, воды и протонной ловушки:



В свете сказанного представляет интерес обсуждение наших последних результатов по инициированию карбокатионной полимеризации олефинов, в частности изобутилена, как в полярной, так и в неполярной средах под действием AlEtCl_2 .

При условии тщательной очистки и осушки реагентов и контроля концентрации воды в органических растворителях (способы определения малых концентраций воды в органических растворителях разработаны авторами данной работы [16–18]) предполагается, что в системе всегда имеет место соотношение $[\text{AlEtCl}_2] \gg [\text{H}_2\text{O}]$, и в случае равенства концентраций катализатора и протонной ловушки – 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (ДТБП), в системе должно иметь место полное ингибирование реакции сокаталитического инициирования посредством протонирования. В экспериментах реагенты вводили в систему в следующей последовательности: растворитель + катализатор + ДТБП и после перемешивания в течение 5–10 мин вводился мономер (изобутилен – ИБ).

Однако, как видно из табл. 1 (опыты 2 и 6) в присутствии ДТБП имеет место полимеризация.

Этот результат указывает на наличие также и иного механизма инициирования, отличного от протонирования. Для его выявления была изучена олигомеризация изобутилена масс-спектрометрическим методом в условиях контроля за степенью осушки реагентов. Продолжительность олигомеризации составляла 2–3 мин. При масс-спектрометрическом анализе продуктов олигомеризации были обнаружены молекулярные ионы с $m/e = 112, 168, 224$, а также 110. Причем, с увеличением степени осушки интенсивность молекулярного иона с $m/e = 110$ увеличивалась. Молекулярные ионы с $m/e = 112, 168, 224$, наблюдавшиеся при олигомеризации изобутилена, можно отнести соответственно к димерам, тримерам и тетрамерам, которые образуются в результате сокаталитического инициирования через протонирование. Молекулярный ион с $m/e = 110$ идентифицирован как 2,5-диметилгексадиен-2,4, возникновение которого возможно в результате рекомбинации катион-радикала изобутилена с образованием промежуточного бикарбокатиона – ${}^+\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$ с последующим элиминированием двух протонов.

Таблица 1. Влияние ДТБП и кислорода на карбокатионную полимеризацию изобутилена ($[ИБ] = 1.535$ моль/л, $[AlEtCl_2] = 2.26$ ммоль/л, $T = -70^\circ C$; продолжительность полимеризации 15 мин)

Опыт	[ДТБП], ммоль/л	$[AlEtCl_2]$ [ДТБП]	O_2^*	Конверсия, %	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
Растворитель – <i>n</i> -гентан					
1	–	–	–	79.1	403.1
2	2.26	1 : 1	–	11.2	952.2
3	–	–	+	25.5	1610.0
4	2.26	1 : 1	+	–	–
Растворитель – хлористый метилен					
5	–	–	–	75.2	550.0
6	2.26	1 : 1	–	28.9	915.8
7	–	–	+	35.9	1747.0
8	2.26	1 : 1	+	–	–

* Знак плюс – присутствие кислорода, знак минус – отсутствие кислорода в системе.

Этот факт указывает как на наличие реакции инициирования посредством одноэлектронного переноса (одноэлектронное окисление изобутилена), так и на то, что активной формой катализатора, вызывающего инициирование по данному механизму, скорее всего является мономерная форма этиалюминийдихлорида.

Известно, что галогениды и алкилгалогениды алюминия с небольшим числом углеродных атомов в алкильном радикале (C_{1-5}) в неполярной и частично в полярной средах находятся в димерной форме [19, 20], и эта форма катализатора, в частности $(AlEtCl_2)_2$, катализически неактивна [21]. Активность подобных катализаторов проявляется в присутствии контролируемых количеств воды, которые, вызывая диссоциацию катализа-

тора, приводят к образованию катализически активных форм: $H^+[MtX_nOH]^-$ и мономерной формы [16, 21, 22].

Прямое инициирование посредством одноэлектронного переноса под действием $AlEtCl_2$ было обнаружено нами и ранее при димеризации ДФЭ [12]. Для подтверждения реакции инициирования по механизму одноэлектронного переноса в полимеризации изобутилена было изучено влияние молекулярного кислорода. Предполагалось, что если в результате одноэлектронного переноса образуются катион-радикальные центры, то O_2 должен эффективно ингибировать полимеризацию. Ингибирующий эффект и дезактивация катион-радикальных активных центров под действием O_2 были детально изучены Marek с сотр. при фотоинициированной карбокатионной полимеризации изобутилена [23, 24].

Действительно, из табл. 1 (опыт 3 и 7) следует, что и в присутствии O_2 также наблюдается уменьшение конверсии изобутилена. Полное торможение полимеризации при одновременном присутствии обоих ингибиторов однозначно указывает на протекание полимеризации под действием $AlEtCl_2$ параллельно по механизму сокаталитического инициирования посредством протонирования и по механизму одноэлектронного переноса (табл. 1, опыты 4 и 8).

На наличие двух механизмов инициирования и возможность их регулирования указывают также и гель-хроматограммы полученных образцов полизобутилена (ПИБ) (рис. 1). Полимеры, полученные в отсутствие ингибиторов-регуляторов, имеют бимодальное ММР, а в присутствии ДТБП образуется ПИБ с унимодальным ММР. Ниже приводятся схемы реакций инициирования карбокатионной полимеризации изобутилена под действием $AlEtCl_2$:



Таким образом, в реакциях инициирования карбокатионной полимеризации под действием сильных кислот Льюиса следует учитывать и одноэлектронные переносы с генерированием ион-радикальных активных центров.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Каталитическая деструкция ПИБ под действием $AlEtCl_2$ и $AlBr_3$ была изучена в алифатических растворителях (*n*-гентан, *n*-декан) при умеренных

температурах 20–60°C в вакууме (0.133 Па). При этом было обнаружено уменьшение молекулярной массы ПИБ с увеличением как концентрации катализатора, так и температуры процесса



Первый механизм, предложенный Olah для активации насыщенных углеводородов под действием суперкислот, таких как CF_3COOH , SbF_5 , SbF_5-HF и т.д., включает стадию отрыва гидрид-иона и образование полимерного иона карбения, который впоследствии подвергается карбокатионной фрагментации [25]. В экспериментах Olah следует учитывать то обстоятельство, что насыщенные углеводороды и полиолефины подвергаются катализитическим превращениям в сильно концентрированных кислых средах и исключи-

(рис. 2). В литературе предлагаются следующие два механизма инициирования катализитической деструкции насыщенных полиолефинов под действием кислот Льюиса:

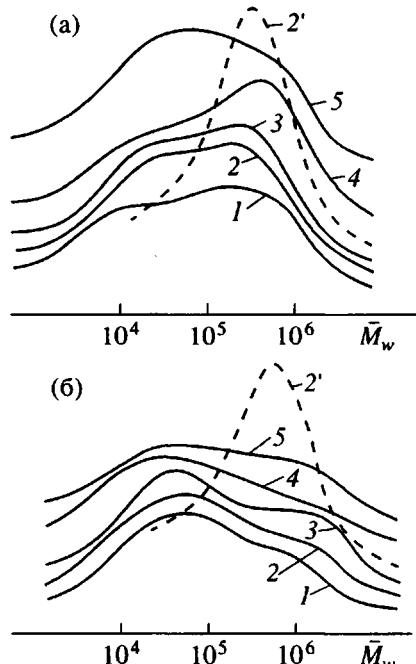


Рис. 1. ГПХ образцов ПИБ, полученных в *n*-гептане (а) и в хлористом метилене (б) при времени полимеризации 5 (1), 15 (2, 2'), 30 (3), 45 (4) и 60 мин (5). Сплошная линия – контрольная серия экспериментов, штриховая – в присутствии ДТБП.

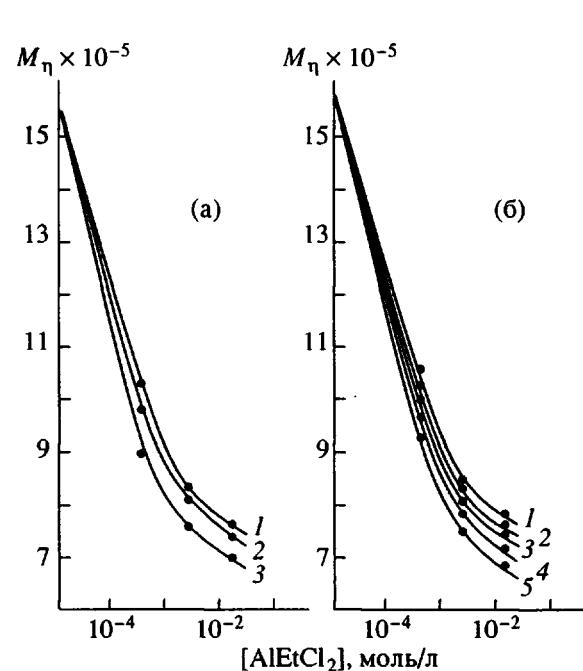


Рис. 2. Изменение молекулярной массы ПИБ в зависимости от концентрации AlEtCl_2 при 20 (1), 40 (2), 60°C (3) (а) и продолжительности деструкции 0.5 (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 ч (5) (б); растворитель *n*-гептан (1, 2) и *n*-декан (3).

Таблица 2. Влияние ДТБП на каталитическую деструкцию ПИБ ($[ПИБ] = 0.8 \text{ г}/34 \text{ мл}$, $[AlEtCl_2] = 1.3 \times 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $M_{исх} = 15.4 \times 10^5$ растворитель *n*-гептан)

Опыт	$[ДТБП] \times 10^2$, моль/л	$[ДТБП]$ $[AlEtCl_2]$	$\bar{M}_\eta \times 10^{-3}$	$[\eta]$	Время деструкции, ч
1	—	—	756.7	1.19	1
2	1.16	0.89	728.3	1.17	1
3	2.03	1.56	717.3	1.16	1
4	3.06	2.35	706.2	1.15	1
5	2.03	1.56	722.6	1.165	0.5
6	2.03	1.56	711.7	1.155	3

Таблица 3. Каталитическая деструкция ПИБ под действием $AlEtCl_2$ и $AlBr_3$ в присутствии толуола ($M_{исх} = 15.4 \times 10^5$)

Опыт	$T, ^\circ\text{C}$	Значение $\bar{M}_\eta \times 10^{-3}$			
		$AlEtCl_2$	$AlBr_3$	$AlEtCl_2$	$AlBr_3$
		в присутствии толуола	в отсутствие толуола	в присутствии толуола	в отсутствие толуола
1	20	831.4	706.2	796.2	684.5
2	60	726.6	620.9	—	—

Таблица 4. Влияние O_2 , БХ и ТЦЭ на каталитическую деструкцию ПИБ ($[AlBr_3] = 2 \times 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$, $[AlEtCl_2] = 1.3 \times 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$, $[ПИБ] = 0.8 \text{ г}/34 \text{ мл}$, $[БХ] = [ТЦЭ] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $M_{исх} = 15.4 \times 10^5$ растворитель *n*-гептан, время деструкции 0.5 ч)

Опыт	Ингибитор	$\bar{M}_\eta \times 10^{-3}$	$[\eta]$	$\bar{M}_\eta \times 10^{-3}$	$[\eta]$
		$AlEtCl_2$	$AlBr_3$	$AlEtCl_2$	$AlBr_3$
	1	2	3	4	5
1	—	773.4	1.21	706.2	1.15
2	O_2	1162.0	1.52	1135.0	1.5
3	БХ	1003.0	1.4	1162.0	1.52
4	ТЦЭ*	323.2	0.74	—	—

* $M_{исх} = 329\,200$.

Таблица 5. Изменение молекулярно-массовых характеристик деструктированных ПИБ ($[AlEtCl_2] = 1.3 \times 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$, $[ПИБ] = 0.8 \text{ г}/34 \text{ мл}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Образец ПИБ	Время деструкции, ч	$[\eta]$	$\bar{M}_\eta \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	\bar{M}_η / \bar{M}_n
1 (исходный)	—	1.78	1540	1332	822	1.62
2	0.5	1.21	773	1936	668	2.9
3	1.0	1.19	756	1810	461	3.92
4	5.0	1.16	717	1290	750	1.72
5	10.0	1.13	684	1200	614	1.94

этих процессах эффективным средством также могут служить стерически затрудненные пиридины (протонные ловушки). Если бренстедовская форма кислоты Льюиса является активной, то в присутствии протонной ловушки процесс должен ингибироваться. В этих процессах, как и в полимеризации, важное значение имеет порядок введения ДТБП для исключения конкурирующих реакций. Раствор ПИБ вводился в систему катализатор–ДТБП. Как следует из табл. 2, ДТБП заметного ингибирующего действия на деструкцию не оказывает. В таком случае, естественно предположить, что активной формой катализатора может служить его мономерная форма, которая, как было отмечено выше, образуется в результате взаимодействия контролируемых количеств воды в системе с катализатором [16, 21, 22]. Следует отметить, что в условиях жесткой осушки растворителя ($[H_2O] < 10^{-6} \text{ моль}/\text{л}$) деструкция не наблюдается. Отсюда вытекает вывод о том, что димерные формы катализатора ($AlEtCl_2)_2$ и ($AlBr_3)_2$ каталитически неактивны в процессе деструкции.

Для выявления карбениевого механизма и его роли в каталитической деструкции ПИБ были проведены эксперименты в присутствии толуола. Известно, что ароматические углеводороды являются эффективными ловушками для карбений-ионов по реакции Фриделя–Крафтса и обнаружение арилированных ПИБ электронной спектроскопией служило бы доказательством карбокатионного механизма деструкции. И, если это так, то толуол должен оказывать ингибирующее действие на каталитическую деструкцию. Однако, как следует из табл. 3, толуол существенного ингибирующего действия на деструкцию не оказывает.

Исходя из полученных результатов, естественно предположить свободнорадикальный механизм каталитической деструкции. Для подтверждения этой гипотезы было изучено влияние на деструкцию ингибиторов радикальных процессов, таких как кислород, *n*-бензохинон (БХ) и тетрацианэтilen (ТЦЭ).

Результаты, представленные в табл. 4, указывают на эффективное ингибирующее действие O_2 , БХ, ТЦЭ и тем самым подтверждают свободнорадикальный механизм распада макромолекулы ПИБ. Если и допустить карбениевый механизм распада макромолекул, то в таком случае ТЦЭ скорее оказывал бы промотирующее действие, как π -кислота. На самом деле этого не наблюдается. По своим ингибирующим свойствам ТЦЭ превосходит БХ и O_2 : ТЦЭ > БХ > O_2 .

На радикально-цепной характер деструкции указывают также колебания в изменении молекулярно-массовых характеристик деструктированных ПИБ (табл. 5). И в этом случае, если бы имел место карбокатионный механизм распада макромолекул, то должно наблюдаваться монотонное уменьшение молекулярно-массовых характеристик, что в действительности не имеет места.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что сильные кислоты Льюиса в определенных условиях ([катализатор] > [H₂O]) инициируют карбокатионную полимеризацию олефинов по новому маршруту посредством одноэлектронного переноса с образованием катион-радикальных активных центров и вызывают каталитическую деструкцию насыщенных полиолефинов по радикально-цепному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плещ П.* Катионная полимеризация. Мир, 1966.
2. *Kennedy J.P., Marechal E.* Carbocationic Polymerization. New York: Wiley, 1982.
3. *Sigwalt P., Lapeyre W., Cheradame H.* // Int. Symp. on Cationic Polymerization. Rouen, 1973. Commun. P. C33-1.
4. *Korshak V.V., Lebedev N.N.* // Z. Obsh. Khim. 1948. V. 18. P. 1766.
5. *Chmelir M., Marek M., Vichterle O.* // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 16. № 2. P. 833.
6. *Plesch P.H.* // Macromol. Chem., Int. Symp. Helsinki, 1972. P. 305.
7. *Plesch P.H.* // Makromol. Chem. 1974. B. 175. S. 1065.
8. *Hunter W.H., Yohe R.V.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 3. P. 1248.
9. *Kennedy J.P.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1972. V. 6. № 2. P. 329.
10. *Fleischfresser B.E., Cheng W.J., Pearson J.M., Szwarc M.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 8. P. 2172.
11. *Yamada K., Tanaka H., Kawazura H.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 517.
12. *Nasirov F.M., Khalafov F.R.* // Int. Symp. on Cationic Polymerization. Rouen, 1973. Commun. P. C29-1.
13. *Khalafov F.R., Nasirov F.M., Marek M., Halaska V.* // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 11/12. S. 720.
14. *Kennedy J.P., Chou R.T.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1979. V. 20. P. 306.
15. *Kennedy J.P., Chou R.T.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1980. V. 21. P. 148.
16. Халафов Ф.Р. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1992.
17. Халафов Ф.Р., Мельникова Н.Е., Алиева З.М., Насиров Ф.М., Кренцель Б.А. А. с. 785192 СССР // Б. И. 1980. № 45.
18. Халафов Ф.Р., Агамалиев А.И., Насиров Ф.М., Кренцель Б.А. А. с. 1183890 СССР // Б. И. 1985. № 37.
19. Корнеев Н.Н., Попов А.Ф., Кренцель Б.А. Комплексные металлоорганические катализаторы. Л.: Химия, 1969.
20. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
21. *Khalafov F.R., Melnikova N.E., Nasirov F.M., Krentsel B.A.* // Acta Polymerica. 1989. B. 40. № 6. S. 407.
22. Халафов Ф.Р., Агамалиев А.И., Мельникова Н.Е., Насиров Ф.М., Асланова Н.Ф. // Азерб. хим. журн. 1983. № 6. С. 93.
23. *Marek M.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1976. V. 56. P. 149.
24. *Toman L., Pilar J., Spevacek J., Marek M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 2759.
25. *Olah G.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 13/14. P. 1.

Single-Electron Processes in the Reactions of Initiation of Carbocationic Olefin Polymerization and Catalytic Degradation of Saturated Polyolefins under the Action of Strong Lewis Acids

F. R. Khalafov and B. A. Krentsel'

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

The data on the reactions of initiation of carbocationic olefin polymerization and catalytic degradation of saturated polyolefins under the action of Lewis acids are considered and summarized. The new catalytic properties of strong Lewis acids, which imply their ability to initiate the above processes according to the single-electron transfer mechanism (direct initiation) with generation of ion-radical and radical active centers, were discovered.