

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.316.4

ПРЕВРАЩЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ  
 ЦИГЛЕРА—НАТТА

Г. А. ЧУХАДЖЯН и Т. Ш. МИГРАНЯН

Приведены данные о превращениях винил- и изопропенилацетиленов на катализаторе, состоящем из  $Al(изо-C_4H_9)_3$  и  $TiCl_4$ . Основным продуктом полимеризации винилацетиленов является смесь 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов: однако, в зависимости от условий полимеризации, реакцию можно направлять в сторону образования линейного полимера.

Понижение температуры до  $-10^\circ C$  благоприятно сказывается на выходе циклического тримера винилацетиленов. Найдена зависимость между условиями полимеризации и направленностью реакции. Полимеризация изопропенилацетиленов протекает в основном в сторону образования изомерных триизопропенилбензолов.

Известно, что ацетилен и его производные способны полимеризоваться на катализаторах Циглера-Натта, давая, как линейные полимеры, так и тримеры циклической структуры [1]. Однако связь между условиями полимеризации и направленностью реакции в сторону образования одной из полимерных форм до сих пор не установлена.

В предыдущей работе нами на примере полимеризации ацетиленов на катализаторе  $Al(изо-C_4H_9)_3-TiCl_4$  была предпринята попытка найти корреляцию между условиями реакции и выходом бензола и поливинилена [2].

Согласно литературным данным, винилацетилен, в отличие от ацетиленов, проявляет ярко выраженную тенденцию к циклической тримеризации [3]. На образование полимера винилацетиленов, наряду с тримером, в литературе нет указания: поэтому закрепилось представление, что винилацетилен на катализаторах Циглера-Натта способен только к циклической полимеризации.

Подробное изучение полимеризации винилацетиленов на катализаторе  $Al(изо-C_4H_9)_3-TiCl_4$  показало, что доминирующим, действительно, является процесс тримеризации, однако в определенных условиях течение реакции в сторону образования поливинилацетиленов становится заметным.

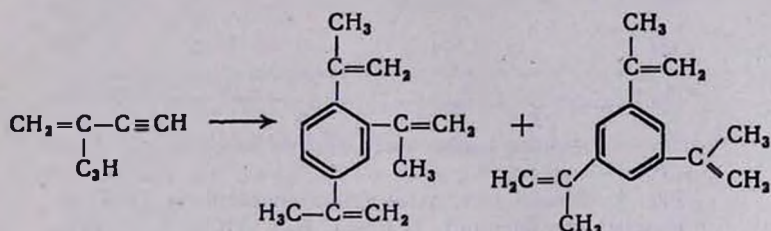
Сказанное выше побудило нас детально изучить полимеризацию винилацетиленов, преследуя цель найти связь между условиями полимеризации и выходом полимерных форм винилацетиленов. Кроме того, при подборе структур, могущих дать полупроводниковые полимеры, наше внимание привлек тример винилацетиленов—тривинилбензол.

Трехмерная структура его полимера после сшивки углеродными мостиками, не превышающими цепь сопряжения, должна была при-

вести к плотной пространственной сетке углеродных связей, имеющей максимальную концентрацию легко возбуждаемых  $\pi$ -электронов и большую стабильность носителей тока.

Как было показано в сообщении [4], окисленный, а затем пиролизированный политривинилбензол, действительно, оказался органическим полупроводником с весьма хорошими показателями проводимости. Поэтому, одновременно мы преследовали цель — подобрать оптимальные условия получения тривинилбензола, поскольку рекомендованная в литературе методика [3] плохо воспроизводима\*.

С переходом от винилацетилена к изопропенилацетилену тримеризация протекает вяло. Основным продуктом реакции является смесь 1,2,4- и 1,3,5-триизопропенилбензолов.



Образование полимера в этом случае не наблюдается.

В первой серии опытов изучалась зависимость выхода тривинилбензола от состава циглеровского катализатора, поскольку известно, что соотношение компонентов катализатора оказывает решающее влияние на течение процесса. Соотношение  $\text{Al/Ti}$  варьировалось в широком интервале — от 1:1 до 10:1. Опыты проводились при температуре  $-10^\circ\text{C}$  и прерывались после четырех часов перемешивания. При варьировании соотношения  $\text{Al/Ti}$  количество  $\text{TiCl}_4$  оставалось постоянным (равным 0,0037 моля на моль винилацетилена) и менялось количество триизобутилалюминия. Как видно из рисунка 1, оптимальным для получения тривинилбензола является соотношение  $\text{Al/Ti}=3,25$ ; выше и ниже этого соотношения выход тривинилбензола резко снижается. Выход же твердого линейного полимера при этой температуре независимо от соотношения  $\text{Al/Ti}$  (от 1:1 до 10:1) очень незначителен и составляет 2—4% от веса винилацетилена.

На рисунке 2 приведены данные по зависимости выхода тривинилбензола от продолжительности опыта. После четырехчасового, до проверенного 20-часового перемешивания, выход тривинилбензола практически не меняется. Оптимальное количество катализатора, как и в случае полимеризации ацетилена, довольно высокое и составляет в среднем от 6 до 8 весовых процентов в пересчете на винилацетилен. Выход тривинилбензола (при температуре  $-10^\circ$  и соотношении

\* Все наши попытки воспроизвести методику тримеризации винилацетилена описанную Гувером [3], были безуспешными. Выход тривинилбензола (в толуоле) не превышал 15%.

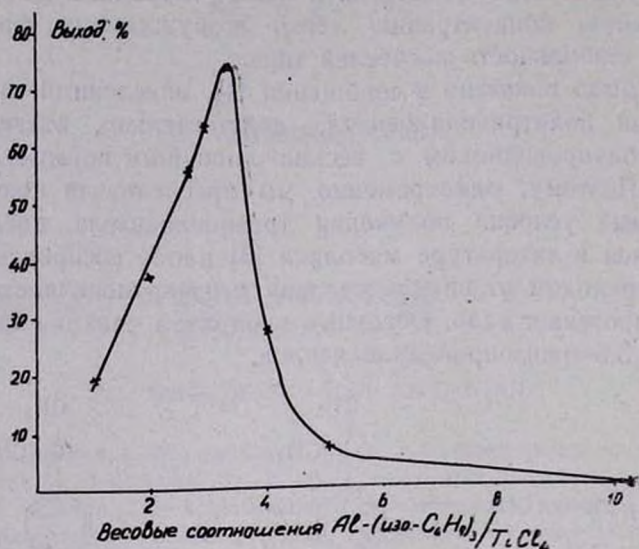


Рис. 1. Зависимость выхода тривинилбензола (ТВБ) от весовых соотношений  $Al(\text{изо-}C_6H_9)_3-TiCl_4$ ;  $T = -10^\circ C$ , растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых от винилацетилена.

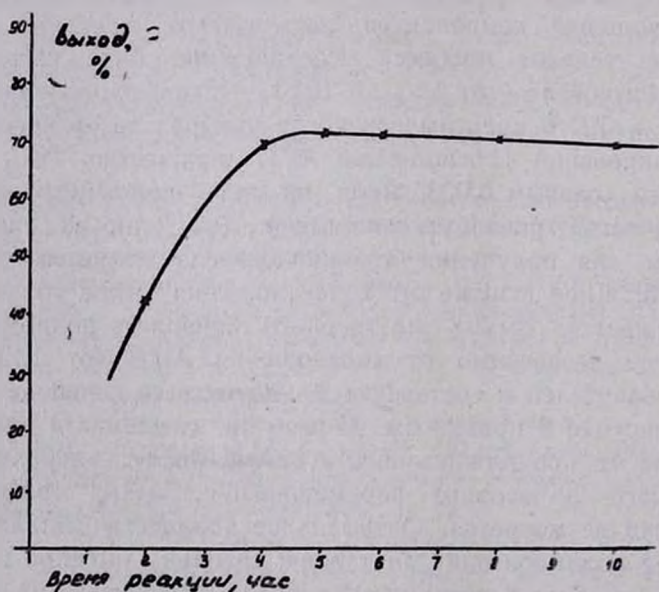


Рис. 2. Влияние времени полимеризации на выход тривинилбензола: весовое соотношение  $Al/Ti = 3,25$ ,  $T = -10^\circ C$ , растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых.



$Al/Ti = 3,25$ ) растет от 8,5 до 75% с увеличением количества катализатора от 2-х до 8% весовых, соответственно.

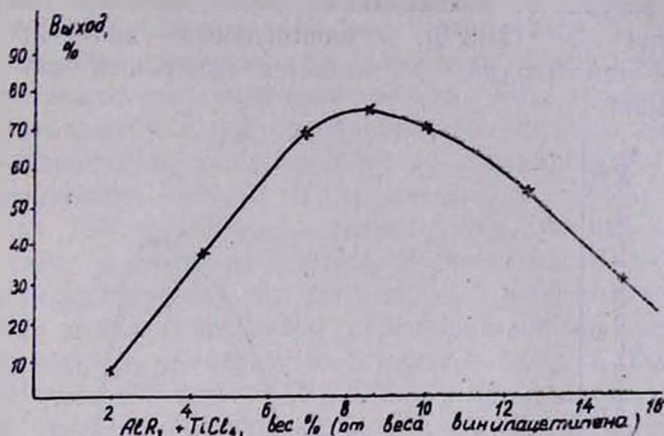


Рис. 3. Зависимость выхода тривинилбензола от количества катализатора;  $Al/Ti = 3,25$ ,  $T = -10^{\circ}C$ , растворитель — *n*-гептан, время реакции — 4 часа.

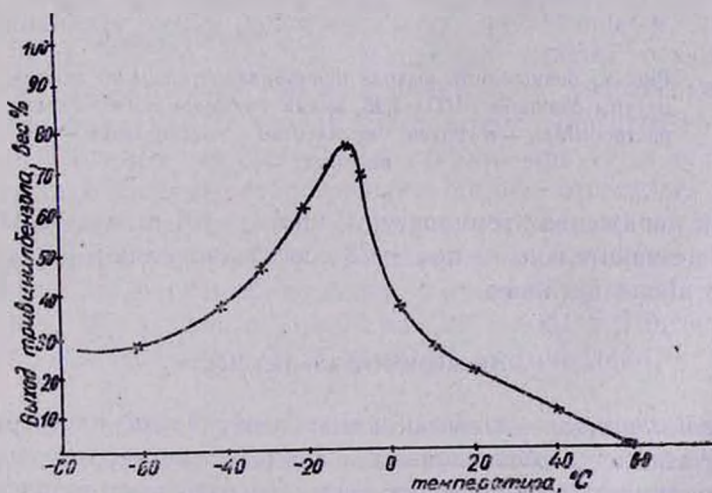


Рис. 4. Зависимость выхода тривинилбензола от температуры реакции;  $Al/Ti = 3,25$ , время циклотримеризации — 4 часа, растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых.

Весьма важное значение имело выяснение зависимости выхода полимерных форм винилацетилена от температуры. Она изучалась в интервале температур от  $+60$  до  $-78^{\circ}$ . Как видно из рисунка 4, с повышением температуры от  $-10^{\circ}$  до  $+60^{\circ}$  для упомянутого соотношения  $Al/Ti$  выход тривинилбензола резко снижается и при  $+60^{\circ}$  практически равен нулю. С понижением температуры ниже  $-10^{\circ}$  выход тривинилбензола также падает и при  $-78^{\circ}$  составляет 25%.

Температурная зависимость выхода линейного полимера винилацетилена отличается от таковой для циклического тримера. Как видно из рисунка 5, максимальный выход полимера получается при температуре  $+30^\circ$  (21,3%), а минимальный — при  $-10^\circ$  (2%), в то время как температура  $-10^\circ$  является наилучшей для циклической тримеризации.

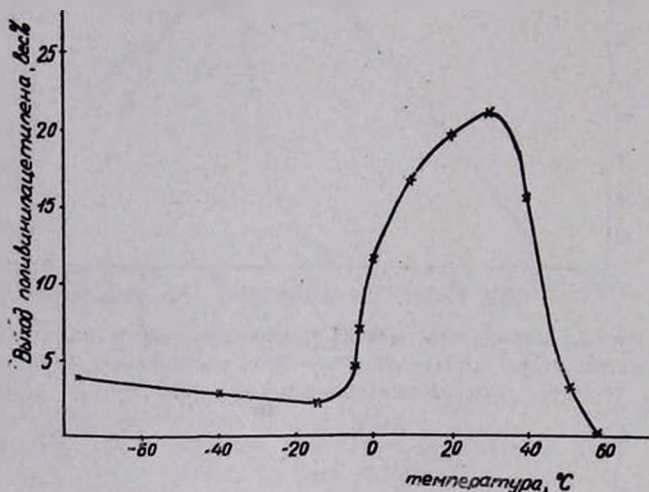


Рис. 5. Зависимость выхода поливинилацетилена от температуры реакций;  $A1/T1=3,25$ , время полимеризации—4 часа, растворитель — *n*-гептан, количество катализатора — 6% весовых.

При понижении температуры ниже  $-10^\circ$  выход полимера возрастает незначительно и при  $-78^\circ$  составляет лишь 3,7% от пропущенного винилацетилена.

### Экспериментальная часть

*Растворители* — *n*-гептан и толуол обрабатывались серной кислотой, промывались разбавленной щелочью, многократно водой и высушивались над хлористым кальцием. Высокая чистота растворителей обеспечивалась двукратной ректификацией над натрием и пропусканьем через активированную окись алюминия.

*Винилацетилен* очищался пропусканьем через щелочной раствор пирогаллола, 20%-ный едкий натр и высушивался, проходя через колонки с  $CaCl_2$ ,  $CaSO_4$  и  $P_2O_5$ .

*Изопрпенилацетилен* получался из диметилэтинилкарбинола [5], промывался водой, сушился над хлористым кальцием, ректифицировался, выдерживался над молекулярными ситами 5 Å и снова ректифицировался.

*Компоненты катализатора*—триизобутилалюминий и четыреххлористый титан применялись в виде разбавленных растворов в *n*-геп-



тане; концентрации их составляли 0,38 г/мл и 0,365 г/мл, соответственно. Кинетические данные сняты методом, подробно описанным ниже.

*Полимеризация винилацетилена* проводилась в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, конец которого был соединен со змеевиком, охлажденным до  $-60^\circ$ , термометром, мешалкой и доходящей до дна газоприводящей трубкой. Перед началом опыта реакционная колба многократно эвакуировалась (последовательно заполняясь гелием) и нагревалась в течение примерно 30 минут при  $150^\circ$  в атмосфере гелия. Затем, не прекращая тока инертного газа, температура постепенно понижалась до  $50^\circ$ , вливалась 1/3 часть растворителя (из расчета 0,4 л *n*-гептана на моль винилацетилена) и при интенсивном перемешивании медленно прибавлялись  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$  и через 3—5 минут —  $\text{TiCl}_4$ . Каталитический комплекс нагревался в течение 30—40 минут при температуре  $40\text{--}50^\circ$  (выше этой температуры активность катализатора резко снижается). После приготовления и активации катализатора к смеси, при интенсивном перемешивании, добавлялось остальное количество растворителя. Винилацетилен подавался со скоростью 2 мл/мин; после введения всего количества перемешивание продолжалось еще 5 часов. Реакционная смесь обрабатывалась подкисленным метанолом (5 мл  $\text{HCl}$  на 100 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Выпавший желтый осадок полимера после фильтрования трижды промывался разбавленной (5%)  $\text{HCl}$  для освобождения от следов катализатора, многократно водой и метанолом. Полимер высушивался в вакууме при  $40^\circ$  и взвешивался. Из фильтрата в вакууме водоструйного насоса отгонялась основная часть метанола и растворителя. К остатку добавлялся стабилизатор (неозон-D) и отгонялся тример винилацетилена в виде неразделимой смеси 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов, в которой 1,2,4-изомер составляет 95—96% [3]; т. кип.  $82\text{--}84^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,6054;  $d_4^{20}$  0,9361, 0,9364. Найдено %: С 92,23, Н 7,71, 7,73.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ . Вычислено %: С 92,26, Н 7,74.

Методика полимеризации, описанная выше, при соблюдении всех мер предосторожности, необходимых при работе с циглеровскими катализаторами, обеспечивает хорошую воспроизводимость опытов,

*Полимеризация изопропенилацетилена.* В колбу, подготовленную как в предыдущем опыте, взято 3,15 мл (50%-го в эфире)  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ , 75 мл *n*-гептана и добавлено 0,2 мл  $\text{TiCl}_4$  в 50 мл *n*-гептана. После образования комплекса при  $-10^\circ$ ,  $-15^\circ$  в течение 1,5 часа пропущено 37 г совершенно чистого и сухого изопропенилацетилена. Перемешивание при  $-10^\circ$ ,  $-15^\circ$  продолжено 6 часов; реакционная смесь оставлена на ночь. Катализатор был разложен раствором 0,4 г фенил- $\beta$ -нафтиламина в 25 мл метанола. Отфильтрованная реакционная масса была подвергнута перегонке. Получено 17 г 1,2,4-триизопропенилбензола с т. кип.  $103\text{--}104^\circ/5$  мм;  $n_D^{20}$  1,5645,  $d_4^{20}$  0,9246. Найдено %: С 90,00, 89,47, Н 10,73, 11,00.  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ . Вычис-

лено %: С 89,28, Н 10,72 и 2 г низкокипящего изомера — 1,3,5-три-изопропенилбензола с т. к. 97—98/5 мм,  $n_D^{20}$  1,550.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт полимеров

Поступило 27 VII 1966

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ  
ՑԻԳԼԵՐ-ՆԱՏՏԱՑԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎՐԱ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Թ. Շ. ՄԻԶՐԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրել ենք վինիլացետիլենային միացութիւնների փոխարկումները  $Al(i\text{-}C_3H_7)_3-TiCl_4$  կատալիզատորի վրա: Վինիլացետիլենի պոլիմերացման հիմնական պրոդուկտը հանդիսանում է 1,2,4- և 1,3,5-տրիվինիլբենզոլների խառնուրդը: Սակայն, կախված փորձի պայմաններից, ռեակցիան կարելի է ուղղել գծային պոլիմերի գոյացման ուղղութիւնով: Ջերմաստիճանի իջեցումը մինչև  $-10^\circ$  նպաստում է վինիլացետիլենի ցիկլիկ տրիմերի առաջացմանը: Հաստատված է պոլիմերացման պայմանների և ռեակցիայի ուղղութիւնի միջև եղած կապը:

Իզոպրոպենիլացետիլենի պոլիմերացումը հիմնականում ընթանում է քլոմերային տրիիզոպրոպենիլբենզոլների գոյացման ուղղութիւնով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino, *Angew. Chem.*, 68, 685 (1957); B. Franzus, P. J. Canterino, R. A. Wickliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1514 (1959); W. Herwing, W. Metlesics, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2913 (1958); B. O. Peйхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, *ЖОХ*, 32, 653 (1962).
2. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, *Арм. хим. ж.*, 19, 953 (1966).
3. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. Handy, *J. Org. Chem.*, 26, 2234 (1961).
4. Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, Т. Ш. Миграция, Л. Г. Мелконян, *Арм. хим. ж.*, 20, 606 (1967).
5. J. C. Traynard, *Bull. soc. chim. France*, 1962, 19.