

В. А. ПОЛЕТАЕВ, В. М. ВЛОВИН
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-ДИСИЛАЦИКЛОБУТАНА НА π -КРОТИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ

До последнего времени π -аллильные комплексы переходных металлов были известны лишь как катализаторы полимеризации, а также димеризации и олигомеризации непредельных углеводородов таких, как сопряженные диены, ацетиленовые соединения, α -олефины, циклобутен, циклопентен и др. (¹⁻⁷). Недавно Н. С. Наметкиным, Б. А. Долгопоском и другими была обнаружена каталитическая активность π -аллильных соединений металлов переменной валентности в реакции полимеризации предельных гетероциклических соединений, а именно: силиациклобутановых кремнийуглеводородов типа $(R)_2SiCH_2(R)_2SiCH_2$ и $(R)_2Si(CH_2)_3$ (⁸). Превращение этих гетероциклов, как и в случае термоишпцирования (^{9, 10}) или катализа металлами и соединениями металлов подгруппы платины (¹¹), проходит через расщепление внутрициклической связи Si—C с образова-

нием линейных гетероцепных поликремнийуглеводородов $\left[Si(R)_2CH_2 \right]_{2n}$
и $\left[Si(R)_2(CH_2)_3 \right]_n$ соответственно π -Аллильные соединения металлов пере-

менной валентности обладают каталитической активностью уже при температуре $\geq 20^\circ$; приводят к высоким выходам высокомолекулярных полимеров; катализаторы и продукты их разложения легко удаляются из реакционной смеси обработкой раствором соляной кислоты.

В настоящей работе исследована кинетика полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана под действием π -кротилникельхлорида и, кроме того, получены качественные данные об активности некоторых π -аллильных соединений никеля и хрома.

Для исследования кинетики полимеризации дисилациклобутана (чистота $> 99,8\%$) на π -кротилникельхлориде использовали dilatометрический метод. Растворитель — абсолютный толуол. Введение компонентов в реакционный сосуд осуществлялось в условиях, исключающих попадание кислорода, двуокиси углерода и влаги. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера, катализатора и температуры изучали при начальной концентрации дисилациклобутана от 0,825 до 1,39 мол/л, π -кротилникельхлорида от 0,03 до 0,32 мол.%; в интервале температур от 35 до 50°. Предварительные исследования показали, что принятые условия обеспечивают вполне удовлетворительную воспроизводимость опытов, а среднеквадратичная ошибка, на участке конверсии от 2 до 30%, не более 4%.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые, полученные при 35°. Из этих данных следует, что индукционный период практически отсутствует (рис. 1а и 2а), скорость полимеризации пропорциональна концентрации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана во второй степени (рис. 1б) и концентрации π -кротилникельхлорида в первой (рис. 2б). Зависимость скорости реакции от температуры (в интервале 35—50°) изучалась при концентрации дисилациклобутана 1,12 мол/л и концентрации катализатора 0,13 мол.%. Значение суммарной энергии активации процесса полимеризации, определенное графическим методом (рис. 3), 8,5 ккал/мол.

Общее уравнение скорости полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диси-
 лациклубутана следующее: $W = 2 \cdot 10^5 \cdot e^{-8500/RT} [M]^2 [кат]$.

В настоящей работе исследовалось также влияние температуры, време-
 ни полимеризации и начальной концентрации катализатора на молеку-

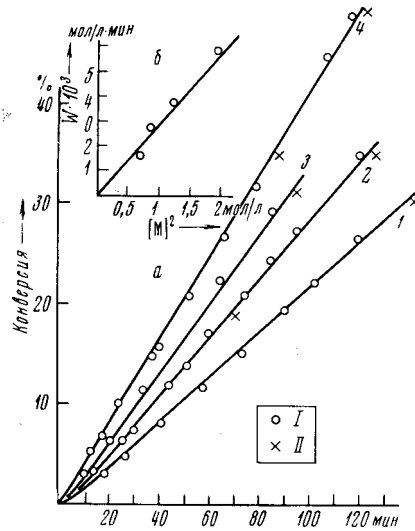


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации мономера на кинетику каталитической полимериза-
 ции под действием π -кродилникельхлорида. Растворитель — толуол. Концентрация
 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклубутана (мол/л). 1 — 0,825; 2 — 0,935; 3 — 1,115; 4 —
 1,39. Концентрация π -кродилникельхлорида 0,145 мол.%. Температура полимериза-
 ции 35°. I — точки, полученные расчетом конверсии по усадке, II — точки, получен-
 ные гравиметрическим методом

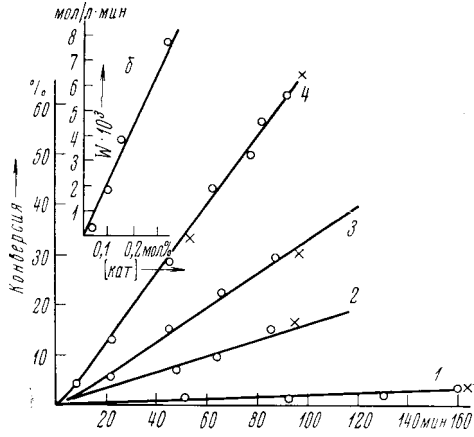


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации π -кродилникельхлорида на кинетику полимеризации
 дисициклубутана. Растворитель — толуол. Концентрация π -кродилникельхлорида
 (мол.%): 1 — 0,03; 2 — 0,11; 3 — 0,145; 4 — 0,32. Концентрация мономера 1,11 мол/л.
 Температура полимеризации 35°. I и II — то же, что на рис. 1

лярный вес образующегося полидиметилсилметилена. Опыты проводились
 в растворе абсолютного толуола в dilatометрах. Условия даны в табл. 1.

Из представленных результатов следует, что характеристическая
 вязкость полимеров, по-
 лученных на π -кродил-
 никельхлориде, возраст-
 ает с ростом конверсии,
 а при одной и той же
 конверсии тем выше,
 чем ниже начальная
 концентрация катализа-
 тора или температура.

Об активности раз-
 личных систем на осно-
 ве π -кродильных комп-
 лексов можно составить
 мнение, исходя из ре-
 зультатов табл. 2.

Оказалось, что в слу-
 чае $(\pi-C_6H_7NiCl)_2$ до-
 бавки эквимолекуляр-
 ных количеств электро-
 нодоноров $(P(C_6H_5)_3)$ и
 электроноакцепторов

Таблица 1
 Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$
 диметилсилметиленового полимера от условий
 полимеризации. Растворитель — толуол. Концентрация
 дисициклубутана 1,12 мол/л

Конц. π -кродил- никельхлорида, мол. %	Т-ра полимериз., °C	Глубина полимериз., %	$[\eta]$, 100 мл/г (в бензоле при 25°)
0,132	45	23	0,22
0,132	45	46	0,5
0,132	45	80	0,85
0,143	35	15	0,3
0,143	35	35	0,58
0,143	35	67	1,2
0,132	50	~50	0,32
0,132	45	~50	0,55
0,132	40	~50	0,94
0,132	35	~50	1,4
0,1	35	~15	0,85
0,14	35	~15	0,4
0,16	35	~15	0,27

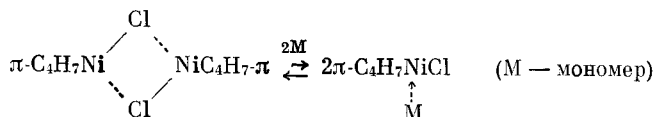
($\text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$) приводят к снижению активности π -кродилникельхлорида. Из качественного сопоставления поведения π -кродилникельхлорида (опыт № 3) и -иодида (№ 6) следует, что общая скорость полимеризации на первом несколько больше чем на втором. Однако в опыте № 6 образующийся полимер имеет более высокий молекулярный вес. Интересно также отметить, что каталитическая активность при переходе от π -кродилникельхлорида (№№ 3 и 5) к бис- π -кродилникелю (№ 7) остается высокой и не проявляется в случае трис- π -кродилхрома (№ 8).

Приведенные выше результаты исследования кинетики полимеризации дисилациклобутана и результаты сопоставления активности различных каталитических систем в полимеризации этого мономера не имеют ничего общего с данными и закономерностями, известными для хорошо изученной полимеризации сопряженных диенов на соответствующих π -аллильных системах (^{7, 12}). Это вполне логично, поскольку в сопоставляемых классах мономеров мы имеем дело с реакционными центрами различных типов (активированная сопряжением кратная связь в одном случае, полярная $\text{Si} - \text{C} -$ в другом) и, следовательно, с различными механизмами полимеризации. В связи с этим интересно отметить полученные нами результаты по совместной полимеризации названного выше дисилациклобутана и бутадиена на системах $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$, $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2$, $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 - \text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$. Установлено, что присутствие дисилациклобутана не препятствует полимеризации бутадиена, в то время как активность первого мономера в этой реакции резко падает. Образующиеся продукты реакции представляют собой либо смесь гомополимеров, с преобладанием полибутадиена, либо один полибутадиен.

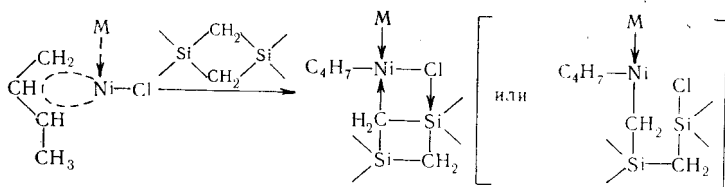
Рис. 3. Зависимость константы скорости полимеризации дисилациклобутана под влиянием π -кродилникельхлорида от обратной температуры. Растворитель — толуол. Концентрация мономера 1,12 мол/л. Концентрация π -кродилникельхлорида 0,13 мол. %

Мы полагаем, что полимеризация дисилациклобутана проходит через металлоорганические, весьма неустойчивые соединения с σ - $\text{Ni}-\text{C}$ связью. Приведенные выше данные зависимости молекулярного веса от условий реакции, кинетическое уравнение и др. могут быть согласованы с этим представлением или, по крайней мере, не противоречат ему.

Появление активированной формы катализатора возможно по схеме:



Одну из схем иницирования можно представить как взаимодействие ассоциата $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}) \cdot (\text{M})$ со следующей молекулой мономера, в результате чего в образовавшемся активированном комплексе нарушается π -аллильное состояние и возникают реакционноспособные σ -связи $\text{C}-\text{Ni}$, например



Рост цепи осуществляется за счет внедрения молекулы мономера по σ -связи у никеля. Такая схема роста может иметь ряд общих черт с пространенными реакциями полимеризации под действием типичных анионных (например, литийорганических) инициаторов, протекающих по

Таблица 2

Результаты исследования влияния электронодонорных и -акцепторных добавок, заместителей у атома никеля и природы металла на активность π -кротильных комплексов в полимеризации дисилакклобутана *

№ опыта	Катализатор, формула	Катализатор, мол. % к мономеру	Конц. дисилакклобутана, мол/л	Условия проведения опытов (в толуоле)	Видимые изменения реакционной массы в ходе опыта по цвету	Выход, %	$[\eta]$ 100 мл/г (в бензоле при 25° С)
1	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ **	0,705	3,80	25°, 12 ч.	Без изменений	0	—
2	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ **	0,705 0,705	3,80	45°, 11 ч.	От красного до темно-коричневого с образованием никелевого зеркала к концу опыта	20	0,65
3	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$	0,7	3,80	50°, 5 ч.	От розового до темно-коричневого	99	0,8
4	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ **	0,2	2,20	45°, 10 ч.	Без изменений	—	—
5	$\text{Ni}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$	0,2 0,143	1,95	25°, 5 ч.	До темно-коричневого	80	1,4
6	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2$	0,7	4,55	50°, 8 ч.	До темно-коричневого с выделением гетерогенной фазы	45	1,6
7	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni}$	0,45	2,05	35°, 6 ч.	До золотисто-коричневого	90	1,0
8	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Cr}$	1,2	2,32	40°, 48 ч.	Без изменений	0	—

* При начальном вакууме 10^{-3} мм рт. ст. или под сухим аргоном.

** Предварительно смешивались по методикам (14, 15).

механизму «живых» цепей. Действительно, мы наблюдали повышение молекулярного веса полидиметилсилметилена с ростом конверсии или уменьшением количества катализатора. Несомненно, однако, что в нашем случае мы имеем дело с очень нестабильным по сравнению, например, с $\sim\text{C}-\text{Li}$ -связью или соответствующей ионной парой $\sim\text{C}^\ominus, \text{Li}^\oplus$, реакционным центром. Эта нестабильность реакционного центра может реализоваться, например, в мономолекулярной реакции разрушения реакционно-го центра растущей цепи.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Wilke, B. Bogdanovič et al., *Angew. Chem.*, **78**, 157 (1966).
- ² B. Bogdanovič, B. Henc et al., *Ind. and Eng. Chem.*, **62**, 34 (1970).
- ³ Б. А. Долгопосок, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.
- ⁴ Б. А. Долгопосок, Е. И. Тинякова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 344.
- ⁵ В. О. Рейхсфельд, Б. И. Леин, К. Л. Маковецкий, *ДАН*, **190**, № 1 (1970).
- ⁶ В. А. Кормер, Т. Л. Юфандр, *ДАН*, **170**, № 2, 344 (1966).
- ⁷ А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевичи др., *ДАН*, **175**, 859 (1967).
- ⁸ Н. С. Наметкин, В. А. Полетаев и др., *Авт. свид. № 322344*; *Бюлл. изобр. № 36* (1971).
- ⁹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовиц и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 29.
- ¹⁰ Н. С. Наметкин, В. А. Полетаев и др., *ДАН*, **198**, № 5, 104 (1971).
- ¹¹ W. R. Bamford, J. C. Lovie, J. A. C. Watt, *J. Chem. Soc., C*, **1966**, 1137.
- ¹² С. С. Медведев, *Усп. хим.*, **37**, 11, 1923 (1968).
- ¹³ И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 7.
- ¹⁴ Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., *ДАН*, **170**, 344 (1966).
- ¹⁵ Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., *Высокомолек. соед.*, **Б9**, 10, 784 (1967).