

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

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИЛАЦИКЛОБУТАНОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Известно, что методом терминицирования (¹⁻³) или с использованием в качестве катализаторов органических и неорганических соединений металлов IА и VIII групп периодической системы (⁶⁻¹⁰) удается осуществить полимеризацию четырехчленных кремнийуглеводородных гетероциклов.

В настоящей работе исследована возможность полимеризации силацикlobутановых мономеров в присутствии широкого круга галогенидов металлов главным образом переменной валентности. Опробованы соединения: IБ группы периодической системы — AuCl₃, AgCl, CuCl₂, CuCl; IIБ группы — ZnCl₂, CdCl₂, HgCl₂, Hg₂Cl₂; III группы — AlCl₃, AlBr₃, GaCl₃, InCl₃; IV группы — SnCl₄, SnCl₂, TiCl₄; V группы — BiBr₃; VIБ группы — CrCl₃; подгруппы железа — FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂. Опыты по полимеризации осуществлялись в запаянных ампулах или в dilatометрах (в обоих случаях начальный вакуум ~10⁻³ мм рт.ст.) при интенсивном перемешивании реакционной массы. Введение компонентов в реакционный сосуд осуществляли в условиях, исключавших попадание влаги газов воздуха. Каталитическая активность солей металлов оценивалась на примере полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисицикlobутана (чистота ~99,8%), при температуре 90°С за время до 48 час. и концентрации соли до 10 вес. %.

Оказалось, что наиболее активными в этих условиях являются хлориды IБ группы AuCl₃, CuCl₃, CuCl, AgCl; в присутствии их с выходами от 50% до количественного образовывались высокомолекулярные полимеры. Однохлористая медь проявила каталитическую активность также будучи комплексом связанной с циклическими диенами.

Невысокой активностью обладали следующие соединения: NiCl₂, HgCl₂, InCl₃, BiBr₃ (выход полимерных или олигомерных продуктов не превышал 20%). Остальные из числа указанных выше галогенидов металлов в принятых условиях практически не вызвали полимеризации.

В табл. 1 приведены некоторые типичные примеры полимеризации силацикlobутанов на галогенидах металлов переменной валентности, а также на комплексных соединениях однохлористой меди. Исследование структуры полученных полимерных продуктов, проведенное аналогично работам (^{2, 11}), позволило установить, что реакция протекает по схеме расщепления внутрциклической связи Si—C с образованием линейных гетероцепных поликремнийуглеводородов.

Как видно из данных табл. 1, молекулярные веса продуктов, образующихся на активных катализаторах, весьма высокие и достигают $[\eta] = 3,2$ (оп. № 3). На малоактивном катализаторе — хлористом никеле (оп. № 5) образуется также высокомолекулярный продукт*, в отличие от других

* Интересно отметить, что соединения никеля в виде π-аллильных комплексов (¹⁰) позволяют получать высокомолекулярные продукты с выходами, близкими к количественным.

№ опыта	Мономер ^а	Концентрация мономера, мол/л	Катализатор ^б	Количество катализатора, вес. % к мономеру	Растворитель (вес. %)	Т-ра, °C (продолж., час)	Изменение цветности тв. фазы (катализатора) в ходе реакции	Полимер	Выход, %	[η] 100 мл/г в бензоле при 25°
1	$[-Si(CH_3)_2CH_2-]_2$	5,4	AuCl ₃	1,0	Без растворителя	90(1)	От оранжевого до темно-коричневого, к концу опыта образование золотого зеркала	$[-Si(CH_3)_2CH_2-]_{2n}$	98	2,2
2	То же	5,4	AgCl	1,0	То же	90(10)	Без изменений	То же	45	0,7
3	» »	5,4	CuCl ₂	1,3	» »	90(12)	От коричневого до белого, за 5—10 мин.	» »	98	3,2
4	» »	5,4	CuCl	1,0	» »	90(10)	Без изменений	» »	58	1,0
5	» »	5,4	NiCl ₂	2,5	» »	90(6)	От светло-коричневого до синего	» »	3,0	1,6
6	» »	5,4	HgCl ₂	1,9	» »	90(10)	Растворение тв. фазы за 10 мин.	» »	11	0,16
7	» »	5,4	BiBr ₃	3,2	» »	90(24)	Растворение тв. фазы за 3 час.	» »	8	0,41
8	» »	5,4	InCl ₃	4,5	» »	90(12)	Растворение тв. фазы к концу опыта	» »	3,5	г
9	$[-Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2-]$	7,7	AgCl	1,0	» »	90(6)	Без изменений	$[-Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2-]_n$	38	0,95
10	То же	7,7	CuCl	1,0	» »	20(6)	То же	То же	65	2,1
11	$[-Si(CH_3)_2CH_2-]$	3,3	CuCl ₂	4,0	C ₆ H ₅ CH ₃ (45)	90(7)	От коричневого до белого за 5 мин.	$[-Si(CH_3)_2CH_2-]_{2n}$	95	2,7
12	То же	3,3	То же	4,0	n-C ₄ H ₉ Br (2) C ₆ H ₅ CH ₃ (43)	90(7)	Аналогично № 11 с последующим изменением цвета до красно-коричневого	То же	90	1,3
13	» »	3,3	» »	4,0	n-C ₄ H ₉ Br (8,6)	90(7)	То же	» »	68	0,7
14	» »	3,3	» »	4,0	C ₆ H ₅ CH ₃ (36) ТГФ (45)	90(7)	До желтого, затем белого и после 4 час. фиолетово-красного	» »	35	0,65
15	» »	3,3		4,0	H ₂ O (2) C ₆ H ₅ CH ₃ (43)	90(7)	От синего до белого к концу опыта	» »	16	г
16	$[-Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2-]$	7,7	C ₁₀ H ₁₂ CuCl ^д	5,0	Без растворителя	80(2)	Без изменений	$[-Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2-]_n$	98	0,95
17	То же	7,7	1,5-C ₈ H ₁₂ CuCl ^д	4,0	То же	80(2)	То же	То же	99	1,4

^а 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклубутан и 1,1-диметил-1-сициклубутан получены по методу (¹²). ^б Для удаления остаточной влаги в оп. №№ 1—15 проводили предварительный прогрев катализатора под вакуумом 10⁻³ мм рт. ст. ^в После растворения в дополнительном количестве толуола, фильтрации через стеклянный фильтр № 3 и переосаждения этиловым спиртом с последующим вакуумированием при 25—45°/1 мм рт.ст. до постоянного веса. ^г Молекулярный вес криоскопически в бензоле: оп. № 8 420, оп. № 15 ~1280. ^д В качестве лиганд: оп. № 16 — дициклопентадиен, оп. № 17 — 1,5-циклооктадиен.

малоактивных катализаторов (оп. №№ 6, 7, 8). Полимеризация на галогенидах металлов, как и в случае термoinицированной полимеризации (^{4, 5}), в присутствии полярных соединений (оп. №№ 12–15) приводит к понижению молекулярного веса полидиметилсилметилена, что позволяет регулировать длину макроцепи. Данные табл. 1 иллюстрируют возможность полимеризации на солях металлов IB не только ди-, но и моносилациклобутановых мономеров (оп. №№ 9, 10).

В случае использования некоторых малоактивных катализаторов HgCl_2 , BiBr_3 , InCl_3 в ходе опытов наблюдалась гомогенизация реакционной смеси. Возможно, это является следствием образования соответствующих метал-

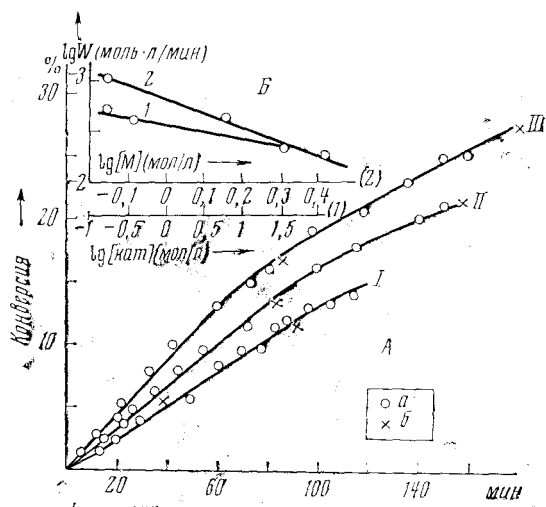


Рис. 1. А — влияние концентрации мономера на кинетику каталитической полимеризации (при 90°) под действием CuCl . Растворитель — толуол. Концентрация 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана (мол/л): I — 0,700, II — 1,450, III — 2,650 $[\text{CuCl}] = 18$ г/л. Б — зависимость скорости полимеризации при 90° в толуоле от концентрации мономера (2) и катализатора (1). I — $[\text{M}] = 1,45$ мол/л, 2 — $[\text{CuCl}] = 18$ г/л. а — получено расчетом конверсии по усадке, б — гравиметрическим методом

лоорганических производных силациклобутана. Образование металлосодержащих кремнийорганических соединений из 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана и солей ртути (HgCl_2) известно из литературы (¹³).

Для катализаторов — галогенидов металлов IB группы полимеризация 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана и 1,1-диметил-1-силациклобутана протекает как гетерогенный процесс. При этом только в случае AuCl_3 (оп. № 1) наблюдается восстановление соли до металлического зеркала (⁹). Названные выше галогениды металлов практически не растворимы в мономере; на специальных опытах мы убедились, что после отделения твердой фазы (катализатора) от реакционной массы полимеризация практически прекращается. Таким образом, ответственными за процесс полимеризации, по-видимому, являются именно соли металлов, а активные центры распределены на поверхности катализатора.

Исследование реакционной массы 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутан — двухлористая медь позволило установить, что в ходе реакции происходит быстрое количественное восстановление до CuCl (оп. №№ 3, 11), которая, очевидно, и является истинным катализатором. Более высокая активность CuCl_2 (оп. № 3), чем CuCl (оп. № 4), по-видимому, может быть объяснена появлением в реакционной смеси последней «in situ».

К хорошим результатам приводит и использование в качестве катализаторов комплексов CuCl с дициклопентадиеном (оп. № 16) и 1,5-циклооктадиеном (оп. № 17).

В настоящей работе также изучена кинетика полимеризации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана на CuCl . Начальная концентрация мономера $[\text{M}]_0 = 0,7–2,65$ мол/л., $[\text{CuCl}] = 0,19–36,5$ г/л. Исследования осуществляли dilatометрическим методом в растворе абсолютного толуола с интенсивным перемешиванием при 90° . Несмотря на гетерогенный характер реакции, применяемая методика позволяла получить удовлетворительную воспроизводимость результатов. Величина среднеквад-

ратичной ошибки на участках с конверсией от 2 до 25% не превышала 5,5%.

На рис. 1А приведены характерные зависимости конверсии от времени, а на рис. 1Б зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера и катализатора. На основании зависимости рис. 1Б, 2 рассчитан порядок реакции по мономеру, оказавшийся равным $3/2$. Приведенная на рис. 1Б, 1 зависимость указывает на незначительное влияние количества катализатора на скорость полимеризации, что согласуется с гетерогенным характером реакции (порядок по катализатору $\sim 0,15$).

Изучена зависимость молекулярного веса (характеристическая вязкость) образующегося диметилсилметиленового полимера от условий реакции. Растворитель — абс. толуол. Опыты проводили в dilatометрах, по достижению определенной конверсии dilatометр вскрывали, выделяли и анализировали образовавшийся полимер.

Таблица 2

Колич. CuCl, вес. %	Т-ра полимериза- ции, °C	Конвер- сия, %	[η] в бензоле при 25°	Колич. CuCl, вес. %	Т-ра полимериза- ции, °C	Конвер- сия, %	[η] в бензоле при 25°
8	90	23	0,22	0,095	90	$\sim 12,5$	2,25
8	90	15	0,23	0,015	90	15	2,65
8	90	$\sim 7,5$	0,22	8	75	4	0,88
17,4	90	8	0,12	8	80	6	0,70
8	90	12	0,23	8	85	$\sim 7,5$	0,42
0,16	90	10	1,85	8	90	13	0,23

Примечание. Концентрация 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиалкилбутана $\sim 1,45$ мол/л, растворитель — толуол.

Установлено (см. табл. 2), что увеличение исходной концентрации катализатора и повышение температуры опытов приводит к снижению молекулярного веса диметилсилметиленового полимера. В то же время характеристическая вязкость практически не зависит от конверсии.

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

Поступило
31 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1048.
- ² Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, А. В. Зеленая, ДАН, 170, № 5, 1088 (1966).
- ³ Н. С. Наметкин, В. А. Полетаев и др., ДАН, 198, № 5, 104 (1971).
- ⁴ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Авт. свид. СССР № 231810, 1967; Бюлл. изобр. № 29 (1971).
- ⁵ Н. С. Наметкин, В. А. Полетаев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 195.
- ⁶ Н. С. Наметкин, Н. В. Ушаков, В. М. Вдовин, Высокомолек. соед., 1, 29 (1971).
- ⁷ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, 175, № 5, 1068 (1967).
- ⁸ D. R. Weyenberg, L. E. Nelson, J. Org. Chem., 8, 2613 (1965).
- ⁹ W. A. Kriger, J. Polym. Sci., 4, PA-1, 2, 444 (1966).
- ¹⁰ В. А. Полетаев, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, ДАН, 203, № 6, 108 (1972).
- ¹¹ Н. С. Наметкин, В. Д. Опенгейм и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1549.
- ¹² П. Л. Гринберг, Кандидатская диссертация, М., 1968.
- ¹³ R. Müller, R. Kohnе, Zs. Chem., 11, 429 (1969).