

УДК 541.64:678.84

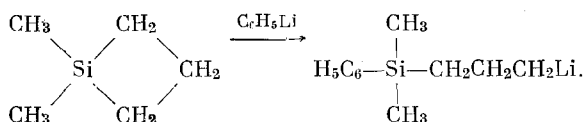
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, Н. Б. БЕСПАЛОВА,
Н. В. УШАКОВ, В. М. ВДОВИН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОСИЛАЦИКЛОБУТАНОВ, ИНИЦИИРОВАННАЯ *n*-БУТИЛЛИТИЕМ

Ранее нами была показана возможность полимеризации моносилациклобутанов при температурах 0–20° под действием различных анионных агентов (^{1–4}).

Настоящая работа посвящена изучению некоторых закономерностей полимеризации 1,4-диметил- и 1-фенил-1-метил-1-силациклобутанов под действием *n*-бутиллития в бензоле. В работе (⁵) на примере взаимодействия фениллития с 1,4-диметил-1-силациклобутаном был установлен порядок присоединения литийорганических соединений к моносилациклобутанам. Нуклеофильное присоединение происходит в соответствии с полярностью эндоциклической Si—C-связи с образованием γ -диметил-(фенил)-силлилпропиллития:



Эта реакция, очевидно, является стадией иницирования полимеризации моносилациклобутанов, которая, как было установлено ранее (^{2, 4}), протекает по механизму «живых» цепей.

Реакцию полимеризации изучали dilatометрическим методом. Хроматографически чистые мономеры перед полимеризацией частично полимеризовали на металлическом калии или твердом этиллитии и переконденсировали в dilatометры.

Полимеризацию проводили в диапазоне температур 10–35° на вакууме (10^{-13} мм рт. ст.). Концентрация *n*-бутиллития составляла 0,002–0,02 мол/л, концентрация мономеров 0,5–3,5 мол/л. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1. Полимеризация 1,4-диметил- и 1-фенил-1-метил-1-силациклобутанов протекает в гомогенных условиях и сопровождается появлением слабо-желтой окраски в первом случае и оранжевой — во втором. Реакция полимеризации протекает быстро. Так, за четверть часа может быть достигнута уже 40% конверсия 1-фенил-1-метил-1-силациклобутана. Как видно из данных табл. 1, характеристические вязкости полимеров увеличиваются при уменьшении соотношения инициатор : мономер.

Кинетические исследования полимеризации 1,4-диметил- и 1-фенил-1-метил-1-силациклобутанов (зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера и инициатора в диапазонах 0,5–2,0 и 0,002–0,2 мол/л для первого, 1,0–2,0 и 0,003–0,01 мол/л — для второго) (см. рис. 1 и 2) показали, что на участках 5–15% конверсии скорость полимеризации этих мономеров под действием *n*-бутиллития описывается уравнением

$$-d[M] / dt = k[M] [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}]^{1/2}.$$

Из температурной зависимости констант скорости полимеризации 1,1-диметил- и 1-фенил-1-метил-1-силациклобутанов в диапазонах температур 15,5–34,5° и 10,5–34,5° найдены суммарные энергии активации, равные соответственно 5,8 и 4,6 ккал/моль.

Следует отметить, что при небольших концентрациях *n*-бутиллития (~0,01 мол/л) после 35–40% конверсии скорость полимеризации сильно

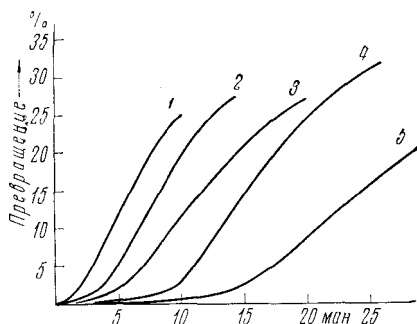


Рис. 1

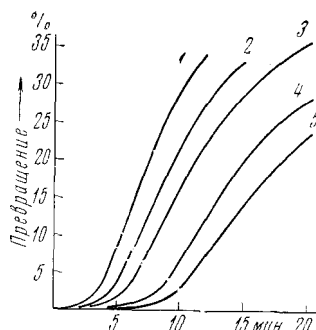


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации 1,1-диметил-4-силациклобутана под действием *n*-бутиллития в бензоле при 20°. 1, 2, 4 — исходная концентрация инициатора 0,01 мол/л, концентрация мономера (мол/л): 1 — 2,0, 2 — 1,5, 4 — 0,5. 3, 5 — концентрация мономера 2,0 мол/л. Концентрация инициатора (мол/л): 3 — 0,005, 5 — 0,002

Рис. 2. Кинетика полимеризации 1-фенил-1-метил-1-силациклобутана под действием *n*-бутиллития в бензоле при 20°. 1, 2, 3 — исходная концентрация инициатора 0,01 мол/л, концентрация мономера (мол/л): 1 — 2,0, 2 — 1,5, 3 — 1,0; 4, 5 — концентрация мономера 1,0 мол/л. Концентрация инициатора (мол/л): 4 — 0,005, 5 — 0,003

уменьшается и для достижения превращения близкого к количественному требуется значительно большее время.

По-видимому, реакция роста цепи осложняется трансформацией активных центров и их дезактивацией. Так, например, дезактивация активных центров может реализоваться за счет реакции переноса гидрид-иона с конца растущей цепи по аналогии с наблюдаемой М. Шварцем для «живого» полистирола с натриевым противоионом ⁽⁶⁾ и образованием за счет

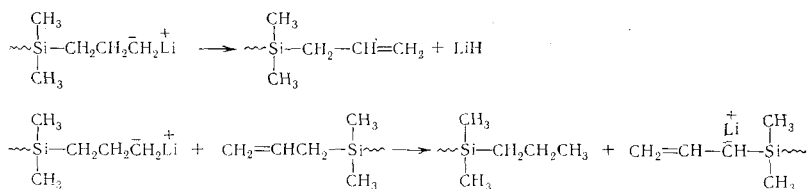
Таблица 1

Полимеризация 1,1-диметил- и 1-фенил-1-метил-1-силациклобутанов в растворе бензола иницированная *n*-бутиллитием

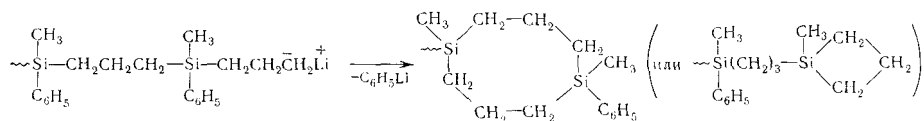
№ п.п.	Мономер	Концентрация инициатора, мол/л	Концентрация мономера, мол/л	Т-ра, °С	Время, час.	$[\eta]$ *, дл/г	Выход полимера, %
1	<chem>CC1(C)CCSi1</chem>	0,005	2,0	20	0,5	0,12	31,0
2		0,01	2,0	20	0,4	0,09	46,0
3		0,01	1,0	20	0,4	0,055	44,0
4		0,01	0,5	20	0,4	0,03	32,0
5		0,005	3,5	20	15,0	0,46	92,0
6	<chem>c1ccccc1C1(C)CCSi1</chem>	0,01	2,0	20	10,0	0,2	89,5
7		0,01	2,0	20	0,5	0,12	48,0

* В толуоле при 25°.

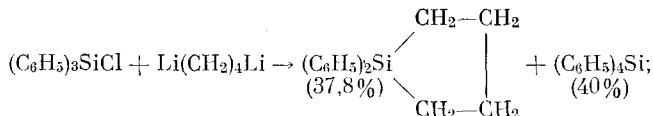
реакции металлизации менее активного карбония.



Другой причиной дезактивации активных центров может быть реакция отрыва (наиболее вероятно, для полимеризации фенилметилсила-циклобутана) фениллития с образованием четырех- или восьмичленных циклов на конце цепи.

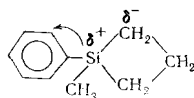


Такие взаимодействия описаны Гильманом с сотрудниками⁽⁷⁾: из трифенилхлорсилана и тетраметилениллития был получен 1,1-дифенил-1-сила-циклопентан



Если трансформация активных центров проходит по этому направлению, то снижение скорости реакции может быть объяснено меньшей активностью образующегося фениллития как инициатора.

В заключение отметим, что большая активность 1-фенил-1-метил-1-силациклобутана по сравнению с 1,1-диметил-1-силациклобутаном согласуется с акцепторным⁽⁸⁾ влиянием фенильного заместителя, увеличивающего относительный положительный заряд на атоме кремния:



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

Поступило
28 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 203.
- ² Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, 175, 1068 (1967).
- ³ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Высокомолек. соед., Б11, № 3, 207 (1969).
- ⁴ Н. С. Наметкин, Н. В. Ушаков, В. М. Вдовин, Высокомолек. соед., А13, № 1, 29 (1971).
- ⁵ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, 161, № 2, 358 (1965).
- ⁶ G. Sprach, M. Levy, M. Szwarc, J. Chem. Soc., 1962, 355.
- ⁷ D. Wittenberg, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., 80, 2677 (1958).
- ⁸ В. С. Хотимский, Кандидатская диссертация, ИХХС АН СССР, 1967.