

Г. М. ХВОСТИК, И. Я. ПОДДУВНЫЙ, В. Н. СОКОЛОВ,
Г. П. КОНДРАТЕНКОВ

**«ЖИВЫЕ» ПОЛИМЕРЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
В ПРИСУТСТВИИ π -КРОТИЛПАЛЛАДИЙХЛОРИДА**

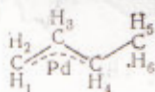
(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 29 I 1971)

Как было показано нами ранее ⁽¹⁾, полимеры, полученные на π -аллилпалладийхлориде, отличаются (по крайней мере на ранних стадиях роста) некоторыми свойствами «живых» полимерных цепей. Аналогичные результаты были затем приведены в работах ^(2, 3) при полимеризации бутадиена на π -аллилникельгалогенидах. В настоящей работе полимерные цепи, полученные полимеризацией бутадиена на π -дейтерокротилпалладийхлориде, были исследованы методом я.м.р.

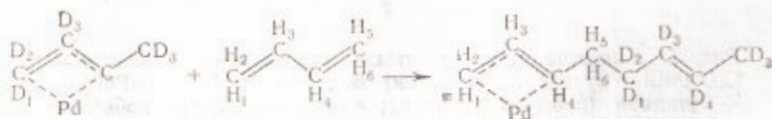
Синтез $(\pi\text{-C}_4\text{D}_7\text{PdCl})_2$ проводили по известной методике ⁽⁴⁾. Спектры я.м.р. свисали на спектрометре НХ-90 «Bruker» с рабочей частотой 90 Мгц. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Полимеризацию проводили непосредственно в ампулах для снятия спектров.

Нагревание бутадиена в присутствии π -дейтерокротилпалладийхлорида при 60° приводит к появлению в спектре я. м. р. трех уширенных линий ($\delta_1 = 3,85$ м. д., $\delta_2 = 2,9$ м. д., $\delta_3 = 1,8$ м. д.) с интегральной интенсивностью соответственно 2 : 4 : 2 (рис. 1а).

Сравнение со спектром я. м. р. кротилпалладийхлорида, полученного в аналогичных условиях, дает основание заключить, что линии при $\delta_1 = 3,85$ м. д. и $\delta_2 = 2,9$ м. д. относятся к резонансным сигналам от протонов кротильной группы: H_2 , H_4 и H_1 соответственно, а линии при $\delta_3 = 1,8$ м. д. — к сигналам от протонов метиленовых групп

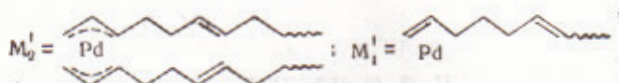
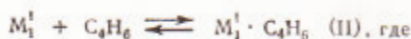


Появление этих сигналов связано с тем, что при нагревании системы $(\pi\text{-C}_4\text{D}_7\text{PdCl})_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ происходит (через ряд промежуточных стадий) внедрение молекулы бутадиена в связи Pd—C ⁽⁵⁾, вытеснение исходной дейтерокротильной группы из координационной сферы металла и образование новой кротильной группы:



В работе ⁽⁶⁾ нами было показано, что при взаимодействии $(\pi\text{-C}_4\text{H}_5\text{PdCl})_2$ с бутадиеном происходит уширение дублетов от протонов метиленовых групп, являющееся результатом химического обмена в системе. Уширение

резонансных линий поглощения от протонов кротильной группы в случае роста полимерной цепи, очевидно, также связано с химическим обменом:



При удалении бутадиена, а также в случае его полного использования спектр я.м.р. исследованной системы напоминает спектр (τ) (π - C_4H_7PdCl)₂

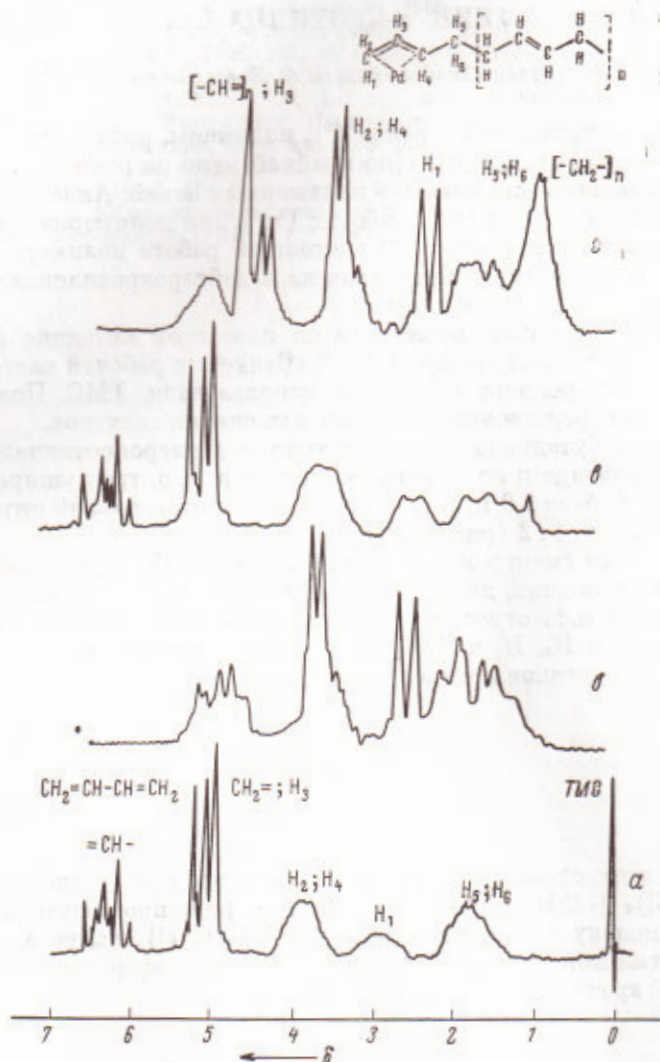


Рис. 1. Спектры я.м.р. «живых» полимерных цепей. а — C_4D_7PdCl + бутадиен (избыток) 60° , 1 час; б — C_4D_7PdCl + бутадиен (избыток откачан); в — то же (снова добавлен бутадиен); г — после полного израсходования бутадиена

(рис. 1б), т. е. в этом случае равновесие (I) смещается в сторону образования димера M_2' , в котором три последних углеродных атома и атом металла образуют π -аллильную связь.

Повторное добавление бутадиена к раствору, содержащему полимерные цепи с прикрепленным к ним атомом металла (M'_2), и нагревание снова приводят к аналогичному уширению резонансных линий от протонов кратильной группы, а затем к росту интегральной интенсивности линий в области $\delta = 1,1-1,8$ и $\delta = 4,5-4,8$ м.д., т. е. к накоплению полимерных групп ($-CH_2-$) и ($-CH=$).

В работе японских исследователей⁽⁸⁾ отмечалось, что при взаимодействии диенов с π -аллилпалладийацетилацетонатом происходит только один акт внедрения, и дальнейший рост полимерной цепи ограничен или почти невозможен, так как система возвращается в неактивную димерную форму. Помимо этого наблюдалось быстрое разложение комплекса.

В нашем случае комплекс, а затем «живые» полимерные цепи были устойчивы во время проведения опыта (т. е. 20—25 час. при 60—70°), а степень полимеризации достигала ~ 20 . Более того, требуются специальные меры, чтобы разрушить связь металл — углерод в «живых» полимерных цепях (кипячение со спиртом в присутствии HCl в течение нескольких часов). Только в присутствии электронодоноров (ДМСО, Ph_3P и др.) эта связь становится лабильной⁽⁴⁾ и легко разрушается.

Аналогичным образом взаимодействуют с аллильными соединениями палладия изопрен и 2,3-диметилбутадиен, однако при сравнимых условиях уширение сигналов и скорость накопления полимерных групп гораздо ниже, чем в случае бутадиена.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что рост «живых» полимерных цепей под влиянием π -аллильных соединений палладия сопровождается химическим обменом в системе.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
20 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Хвостик, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, ДАН, 186, 894 (1969).
² J. E. Harrod, L. R. Wallace, *Macromolecules*, 2, 449 (1969). ³ Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская и др., ДАН, 190, 361 (1970). ⁴ R. Huttel, I. Kratzer, *Angew. Chem.*, 71, 436 (1959). ⁵ Б. С. Долгопоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, ДАН, 173, 1087 (1967). ⁶ Г. М. Хвостик, И. Я. Поддубный и др., ДАН, 195, № 4, 864 (1970). ⁷ F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 750 (1960).
⁸ Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, 16, 177 (1969).