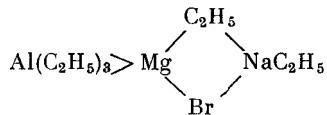


**О СВЯЗИ МЕЖДУ СПОСОБНОСТЬЮ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ К ОБМЕНУ ОРГАНИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ
И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Л. М. Назарова, Г. Е. Александрова

При сравнении данных о способности к обмену этильными группами у этилметаллов [1] с данными об активности металлалкилов I—III групп при полимеризации [2] видно, что в обоих случаях получается одинаковый ряд:



Это сравнение привело нас к предположению, что должна существовать связь между обменоспособностью и катализитическими свойствами металлоорганических соединений при полимеризации.

Для проверки этого предположения были проведены опыты по полимеризации стирола с присутствии двух металлоорганических соединений с разными металлами, способных к обмену и далеких от катализаторов Циглера. Два металлоорганических соединения («пара») были взяты нами для того, чтобы могла проявиться способность к обмену.

Для первого опыта была взята пара дифенилртуть — тетрафенилсвинец, обмен которых идет на 88 % при 150° при 20 час. [3]. Одновременно и в тех же условиях были поставлены опыты по полимеризации стирола с отдельными компонентами этой пары и чистого стирола. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

После получения этих предварительных результатов мы поставили опыты по полимеризации стирола с применением двух других пар металлоорганических соединений, способных к обмену фенильными группами, и одной пары, практически не вступающей в обмен.

Были взяты: 1) дифенилртуть + трифенилалюминий (обмен 91 % за 5 час. при 100° [3]); 2) тетрафенилсвинец + трифенилалюминий (обмен 11 % за 5 час. при 100° [3]); 3) дифенилртуть + тетрафенилкремний (обмен 0,06 % за 20 час. при 150° [3]).

В каждой серии опытов исследовали полимеризацию чистого стирола, стирола с одним из компонентов и стирола с парой металлоорганических соединений. Результаты приведены в табл. 2.

Табл. 2 ясно показывает, что катализитическое действие металлоорганических соединений на полимеризацию стирола проявляется в связи с обменом группами между двумя металлоорганическими соединениями. Серия III, в которой взята пара металлоорганических соединений, практически не вступающих в обмен, показала, что в присутствии этой пары полимеризация стирола протекает почти так же, как и в случае чистого стирола.

На основании полученных данных можно сказать, что систематическое изучение обмена металлоорганических соединений может лежать в основу подбора новых катализаторов для полимеризации.

Можно предположить также, что активность катализаторов Циглера — Натта зависит от такого же явления. Из литературы [4] известно, что галоид обменивается с этильными группами, и, следовательно, можно предположить, что между $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ идет обмен хлором и этильными группами, и в связи с этим проявляются их катализитические свойства при полимеризации.

Как можно видеть из таблиц, по точкам плавления все полимеры приблизительно одинаковы, за исключением стирола, полимеризованного в присутствии трифенилалюминия и трифенилалюминия с тетрафенил-

Таблица 1
Полимеризация стирола в присутствии дифенилртутьи
и тетрафенилсвинца

Состав смеси	Скорость стекания по стенкам ампулы		
	начальная	через 10 дней	через 24 дня
Стирол	1 сек	2 сек	2 мин. 40 сек.
Стирол + дифенилртуть	1 »	12 »	13 мин. 25 сек.
Стирол + дифенилртуть + тетрафенилсвинец	1 »	120 »	4 часа 31 мин.

П р и м е ч а н и е: Молярное соотношение стирол: $Hg(C_6H_5)_2 : Pb(C_6H_5)_4 = 20 : 2 : 1$; запаянные под азотом ампулы выдерживали при комнатной температуре без защиты от света.

Состав смеси и молярное соотношение	Выход полимера, % от исходного стирола	Т. пл. в капилляре, °C
Стирол	79,8	~240
Стирол + дифенилртуть, 20 : 2	90,4	~240
Стирол + тетрафенилсвинец, 20 : 1	92,3	~240
Стирол + дифенилртуть + тетрафенилсвинец, 20 : 1 : 0,5	100	~240

П р и м е ч а н и е. Запаянные под азотом ампулы прогревали при 150° в течение 5 час.

Таблица 2
Полимеризация стирола при 100° в течение 10 час. в ампулах,
запаянных под азотом

Серия	Опыт, №	Состав смеси и молярное соотношение	Выход полимера, % от исходного стирола	Т. пл. в капилляре, °C
I	1	Стирол	45,4	~238
	2	Стирол + дифенилртуть, 20 : 1	46,9	~238
	3	Стирол + трифенилалюминий, 20 : 0,7	22,2 ¹	110—130
	4	Стирол + дифенилртуть + трифенилалюминий, 20 : 1 : 0,7	75,0	~238
II	1	Стирол	32,3	~239
	2	Стирол + тетрафенилсвинец, 20 : 0,75	43,6	~239
	3	Стирол + трифенилалюминий, 20 : 1	14,4 ¹	
	4	Стирол + тетрафенилсвинец + трифенилалюминий, 20 : 0,75 : 1	95,5	117—120
III	1	Стирол	39,4	~235
	2	Стирол + тетрафенилкремний, 20 : 1	52,9	~229
	3	Стирол + дифенилртуть + тетрафенилкремний, 20 : 1 : 0,5	44,2	~235

¹ Заметная на глаз полимеризация происходит только после вскрытия ампулы, при стоянии на воздухе.

свинцом. Необходимо отметить, что трифениалюминий препятствует полимеризации стирола. Так, в опытах с одним трифениалюминием (табл. 2, серия I и II, опыт 3) стирол, после прогревания и последующего охлаждения ампулы (до вскрытия ее), остается в виде подвижной жидкости (как и до опыта) и лишь после вскрытия ампулы, после проникновения туда воздуха (и влаги), начинается загустевание жидкости. Реакцию разложения трифениалюминия под действием влаги можно рассматривать также как обмен; здесь парой будут являться $(C_6H_5)_3Al$ и H_2O , и этот случай, таким образом, является подтверждением каталитического действия «пары», т. е. проявления каталитических свойств в момент обмена.

Стирол, заполимеризовавшийся в присутствии трифениалюминия, а также трифениалюминия и тетрафенилсвинца (табл. 2, серия II, опыт 4), имеет низкую точку плавления и резко отличается по свойствам от всех других полученных нами полимеров. Этот полимер после высаживания его горячим метанолом из горячего раствора в ксиоле является порошком с кристаллическим блеском. Под микроскопом видны прозрачные тонкие пластиинки и кристаллы не особенно правильной формы (пирамиды, призмы и параллелепипеды) с явно выраженным гранями. На сколотых краях видно строение их из пластин. Этот полимер был исследован нами ближе и было найдено, что он не содержит свинца, молекулярный вес его всего только около 1420 (криоскопический метод). Он хорошо растворим в бензоле и в эфире. Пленки, полученные из этого полимера, крайне хрупки.

Поскольку целью работы являлось выяснение связи между обменом и каталитическими свойствами металлоорганических соединений, мы не изучали свойства других полимеров, полученных в этих опытах.

Экспериментальная часть

Стирол, применяющийся для опытов, перегоняли в вакууме (11—15 мм), в токе азота. Для каждой серии опытов брали свежеперегнанный стирол, причем выделяли среднюю часть основной фракции, кипящей в пределах одного градуса.

Ввиду того, что многие металлоорганические соединения дают комплексы с бензолом [5], дифенилртуть, тетрафенилсвинец и тетрафенилкремний перекристаллизовывали из лигроина.

Опыты по полимеризации стирола проводили в стеклянных ампулах. Вещества вносили под азотом в предварительно прокаленные и охлажденные под азотом ампулы, после чего ампулы под азотом же запаивали.

После окончания прогревания остывшие ампулы вскрывали, содержимое их растворяли в ксиоле и высаживали метиловым спиртом. Операцию повторяли 2—3 раза, при этом отделялись металлоорганические соединения. Выделенные полимеры высушивали в вакууме (20 мм) при 50° до постоянного веса.

Определение молекулярного веса полимера, полученного в присутствии тетрафенилсвинца и трифениалюминия, производили криоскопическим методом в бензоле.

Для определения свинца полимер сжигали по методу Гильмана и Робинсона [6]. Осадка $PbSO_4$ не обнаружено.

Искренне благодарим Е. М. Панова за предоставление препаратов тетрафенилсвинца и тетрафенилкремния. Остальные металлоорганические соединения синтезированы нами, как указано [3].

Приносим глубокую благодарность В. А. Каргину за проявленное внимание к работе и ценные советы.

Выводы

1. Высказано предположение о связи между обменоспособностью металлоорганических соединений и их каталитическом действии при полимеризации.

2. Проведено четыре серии опытов по полимеризации стирола в присутствии разных пар металлоорганических (фенильных) соединений. Из них три пары способных к обмену фенильными группами и одна пара не способная к обмену.

3. Найдено, что пары, способные к обмену, катализируют полимеризацию стирола, а пара, не способная к обмену, не катализирует полимеризацию. Отдельные компоненты каждой из пар или мало способствуют полимеризации, или даже препятствуют ей (трифенилалюминий).

4. Результаты проведенных опытов доказывают правильность высказанного предположения.

5. Систематическое изучение обмена в металлоорганических соединениях может дать основу для подбора новых катализаторов полимеризации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Назарова, Ж. общ. химии, 29, 2671, 1959.
2. F. Patai, H. Sinn, Angew. Chem. 496, 1958.
3. Л. М. Назарова, Ж. общ. химии, 31, 1119, 1961.
4. G. Calingaert, H. A. Beatty, L. Hess, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3300, 1939.
5. S. Hilpert, G. Grütter, Ber., 45, 2828, 1912; Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, Ж. общ. химии, 29, 222, 1959.
6. H. Gilman, J. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 50, 1714, 1928.

RELATION BETWEEN THE EXCHANGE ABILITY OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS FOR ORGANIC GROUPS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN POLYMERIZATION

L. M. Nazarova, G. E. Aleksandrova

S u m m a r y

Based on the correlation between the exchange ability and polymerization catalysis of alkylmetallic compounds of 1-3 groups it has been proposed that in general a relationship exists between the exchangeability and catalytic activity of organometallic compounds in polymerization. This has been confirmed by experiments on the polymerization of styrene in the presence of various pairs of phenylmetallic compounds. Phenylmetallic compounds capable of exchange facilitate the polymerization reaction, whereas those that do not undergo exchange have no accelerating effect. It has been found that the separate components of each pair of phenylmetallic compounds either weakly enhance or hinder the polymerization of styrene. This bears evidence to the fact that the catalytic activity of the compounds is manifested in connection with the exchange of the groups. The systematic study of the exchange of organometallic compounds may form the basis for the selection of new polymerization catalysts.