

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., А11, 2773, 1969.
2. А. М. Толкс, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б12, 896, 1970.
3. Х. Д. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
4. Р. И. Милютинская, Х. Д. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 405, 1960.
5. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, серия химич., 1961, 1966.
7. Ю. А. Шляпников, Диссертация, 1964.

УДК 541.64:547(316.4+35)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛ- И ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян

Ранее было сообщено об олигомеризации винил-(ВА)- и изопропенил-акетиленов (ИПА) на π -аллильных катализаторах никеля: $(C_3H_5)_2Ni$ [1] и $(C_3H_5NiBr)_2$ [2]. Результаты, полученные на каждом катализаторе, отличались друг от друга. В связи с этим было проведено дополнительное исследование превращения ВА и ИПА на указанных катализаторах.

Экспериментальная часть

Bis-(π -аллил)никель (ДАН) получали по методике [3].

ВА очищали по [4]. ИПА получали по [5], промывали водой, высушивали K_2CO_3 , ректифицировали, выдерживали над молекулярными ситами 5 Å и снова подвергали ректификации.

Спектры растворимых полимеров были сняты в растворе в $CHCl_3$ и в CCl_4 , а нерастворимых — в вазелиновом масле на приборе ИКС-14А.

Методика проведения опытов. Трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и мешалкой, в течение 10—15 мин. продували азотом, затем в токе инертного газа подавали 24 мл эфирного раствора ДАН с концентрацией Ni 0,0024 г/мл. В случае применения добавок их вводили в ДАН в количестве 0,1 г (соотношение добавка : ДАН = 1 : 1).

При перемешивании прибавляли 9 мл ИПА. Цвет в реакторе постепенно переходил от желтого в темно-красный.

Продолжительность опытов 2 часа. В случае проведения опытов при низких температурах мономер подавали, предварительно охладив эфирный раствор ДАН. В случае ВА последний пропускался через раствор катализатора в газообразном состоянии.

По окончании опыта из реакционной смеси под вакуумом удаляли эфир и непререгировавший ИПА. Для более полного удаления следов ИПА, к оставшейся вязкой массе прибавляли CCl_4 и снова удаляли растворитель под вакуумом. После трехкратного повторения этой операции к остатку снова прибавляли CCl_4 . Отделив нерастворимый осадок от раствора, растворимую в CCl_4 часть осаждали в гептане, выделяя порошкообразный продукт. Все операции проводили в атмосфере азота.

Результаты и их обсуждение

В отличие от других производных акетиленов, которые как на комплексных металлоорганических, так и на π -аллильных катализаторах превращаются, в основном, в циклотримеры [1, 7], превращение ВА и ИПА на ДАН протекает преимущественно с образованием смеси растворимых и нерастворимых полимеров.

Как видно из табл. 1, при температурах ниже нуля основным продуктом реакции ИПА под влиянием ДАН является нерастворимый полимер, выше нуля — растворимый. Последний легко осаждается гептаном или спиртом в виде желтого порошка, но затем уже не растворяется.

Таблица 1

Зависимость соотношения растворимой и нерастворимой части полимера ИПА от температуры реакции и добавок
(ИПА — 6 г (9 мл), ДАН — 24 мл раствора в эфире
(0,0024 г Ni/мл))

T, °C	Добавка (ДАН : добав- ка = 1 : 1)	Общий вы- ход, г	Выход продуктов, %	
			растворимого	нерасторимого
30		2,4	75	25
30	$(C_6H_5)_3P$	1,2	70	30
30	$(C_4H_9)_3P$	1,3	75	25
30	TiCl ₄	1,5	40	60
10	—	2,2	72	28
0	—	1,7	60	40
-20	—	1,8	28	72
-40	—	1,3	20	80

Таблица 2

Полимеризация ВА
(ВА — 10 мл, ДАН — 24 мл раствора в эфире
(0,0024 г Ni/мл))

T, °C	Общий выход, г	Выход продуктов, %	
		растворимого	нерасторимого
10	0,9	55	45
0	0,5	30	70
-20	1	40	60
-40	1,8	44	56

В спектре растворимого полимера ИПА имеется весьма интенсивное поглощение в областях 2140 и 3300 cm^{-1} , соответствующее монозамещенной ацетиленовой группировке, которое четко повторялось во всех образцах. Количественный анализ тройной связи по методу Ханна и Сиджа [6] показал, что в растворимых в диметилформамиде образцах полимеров содержится до 70–75% монозамещенных ацетиленовых групп.

При бромировании полимера в CCl_4 поглощение в областях 2140 и 3300 cm^{-1} полностью исчезает, а бромирование идет исчерпывающе по всем ацетиленовым группам. Элементный анализ показывает, что одно звено полимера присоединяет два атома брома (найдено 70,84% Br, вычислено 70,88%).

Таким образом, полимеризация ИПА протекает преимущественно по изопропенильной группе в положении 1,2- с образованием линейного растворимого полимера с ацетиленовыми группами в боковой цепи.

Вместе с тем в полимере наряду с вышеуказанными полосами, характеризующими тройную связь, всегда содержится и поглощение в области 1600 cm^{-1} , характерное для связей $-\text{C}=\text{C}-$.

По-видимому, полимеризация протекает частично и по тройной связи с образованием небольших блоков с сопряженными двойными связями и боковыми изопропенильными группами. При переходе от растворимого в органических растворителях полимера к нерастворимому наблюдалось исчезновение поглощения, характерное для изопропенильной группы (1430 и 960 cm^{-1}). По-видимому, наличие изопропенильных групп обуславливает переход полимера в нерастворимое состояние в результате поперечной спивки по двойным связям этих групп. При добавлении к катализатору

как доноров электронов, так и акцепторов (табл. 1), а также при применении $((C_3H_5)NiBr)_2$, направление полимеризации ИПА меняется. Полимеризация протекает по тройной связи в положении 3, 4 (интенсивная полоса в области 1610 см^{-1}). Эти результаты согласуются с данными Кормера [2]. В случае $(C_3H_5NiBr)_2$ образуется полностью растворимый в CCl_4 и $CHCl_3$ продукт, а при наличии добавок — смесь растворимого и нерастворимого полимеров.

В процессе полимеризации ВА на ДАН также образуются растворимые и нерастворимые полимеры (табл. 2).

Полимеризация ВА, в отличие от изопропенилацетилена, протекает преимущественно в положении 1,4- с образованием алленовых звеньев. ИК-спектры как растворимых, так и нерастворимых образцов полимеров практически не отличаются между собой; на них имеется весьма интенсивная полоса поглощения алленовой группировки в области $1930-1950 \text{ см}^{-1}$, а поглощение, характерное для тройной связи, отсутствует.

Судя по ИК-спектрам растворимой части полимера ВА, в незначительных количествах образуются и винильные группы ($893, 906, 945 \text{ см}^{-1}$), по-видимому, в результате частичной полимеризации ВА по тройной связи.

В некоторых образцах нерастворимого полимера поглощения, характерные для винильных групп, сохраняются, а в некоторых исчезают. По-видимому, появлением и исчезновением винильных групп и обусловлен переход полимера из растворимого в нерастворимое состояние.

Таким образом, полимеризация винил- и изопропенилацетиленов под влиянием ДАН осуществляется избирательно: преимущественно в положение 1,4- в случае винилацетилена и 1,2- в случае изопропенилацетилена.

Выводы

1. Установлено, что превращение изопропенилацетилена (ИПА) и винилацетилена (ВА) на диаллилникеле протекает в основном с образованием полимеров.

2. Показано, что основным направлением превращения ИПА в полимер является полимеризация по двойной связи, а полимеризация ВА на диаллилникеле протекает преимущественно в положение 1,4- с образованием алленовых звеньев.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных
продуктов

Поступила в редакцию
16 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Э. Л. Маркосян, Л. М. Давтян, Г. А. Геворкян, Арм. химич. ж., 22, 1039, 1969.
- В. А. Кормер, Л. А. Чурляева, Т. А. Юфа, Высокомолек. соед., Б12, 483, 1970.
- Г. Вилке, Успехи химии, 33, 87, 1964.
- M. Surfack, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1105, 1970.
- I. C. Tugault, Bull. Soc. Chim. France, 1962, 19.
- Губен-Вейль, Методы органической химии, т. 2, Госхимиздат, 1963, стр. 303.
- В. О. Рейхсфельд, Б. И. Лейп, К. Л. Маковецкий, Докл. АН СССР, 190, 125, 1970.