

УДК 541.64:547 (84+35+39)

СИСТЕМА *трис-п-АЛЛИЛХРОМ — ПИРИДИН*
КАК ИНИЦИATOR ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Н. А. Широков, В. В. Мазурек

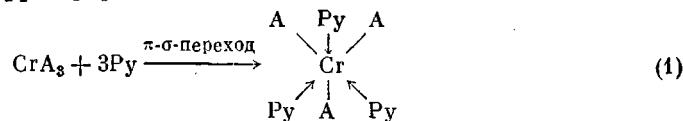
Активность *трис-п-аллилхрома* как инициатора анионной полимеризации MMA резко повышается в результате взаимодействия его с пиридином при комнатной температуре. Гидролиз реакционной смеси после выдерживания ее в течение суток не приводит к выделению пропилена, что указывает на отсутствие аллильных групп, связанных с хромом. При выдерживании сохраняется магнитный момент (3,7 магнетона Бора), характерный для электронной конфигурации d^3 трехвалентного хрома. В продуктах гидролиза обнаружен 2-пропилипиридин, идентифицированный методами ПМР и ГЖХ путем сравнения с эталоном. Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что вслед за координацией пиридина, протекающей с π -с-переходом аллильной группы, в координационной сфере комплекса происходит перегруппировка, приводящая к образованию хромамидных производных аллилдигидропиридина. Предполагается, что эти производные являются носителями каталитической активности при полимеризации MMA.

Трис-п-аллилхром (CrA_3) является слабым возбудителем анионной полимеризации MMA; процесс быстро затухает и останавливается на глубине не более 10% [1]. При взаимодействии CrA_3 с пиридином образуется активный катализатор, позволяющий получать ПММА с ММ более 200 000 и 100%-ным выходом за короткое время при умеренной температуре [2]. Настоящее сообщение посвящено результатам изучения химической природы активного катализатора в системе CrA_3 — пиридин.

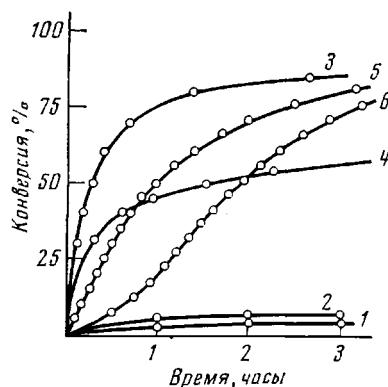
Электронодонорные соединения, такие, как диэтиловый эфир, ТГФ, диглим, триэтиламин и диметилсульфид, не влияют на активность CrA_3 , как при малом, так и большом (сутки) времени взаимодействия перед введением MMA. Пиридин, хотя и вызывает быстрый переход окраски CrA_3 (от красной к красно-коричневой), существенно не влияет на активность, если время выдержки меньше 1 часа. Высокоактивный катализатор получается при выдерживании раствора CrA_3 в пиридине (Ру) в течение суток и более при 20°. На рисунке показаны кинетические кривые полимеризации MMA при различных продолжительностях выдержки катализатора, а также для различных температур полимеризации на одном и том же катализаторе; там же приведена кривая, относящаяся к неактивированному CrA_3 .

В результате изучения кинетики полимеризации MMA при 0° в толуоле нами была предложена кинетическая схема, описывающая процесс на большую глубину и молекулярно-массовые зависимости [3]. Эта схема предусматривает относительно быстрое инициирование и отсутствие кинетического обрыва при наличии реакции передачи цепи на катализатор. Для константы скорости реакции роста было получено значение $1,7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Рост цепей происходит по анионному механизму, так как сополимеризация MMA со стиролом (соотношение 1:1) дает полимер, практически не содержащий звеньев стирола. Избыток пиридина благоприятствует полимеризации MMA [3], что наводит на мысль о росте цепей на активных центрах, закомплексованных пиридином; при этом координация мономера не имеет места.

Можно было предполагать, что взаимодействие CrA_3 с пиридином, приводящее к образованию высокоактивного катализатора, сводится к образованию координационного комплекса, *трист- σ -аллилхромтипиридината*, на которое указывает Куррас [4]



Оказалось, однако, что при выдерживании каталитической системы CrA_3 — пиридин, которое необходимо для достижения высокой активности, происходит глубокие химические изменения. Уже через сутки не наблюдается выделения газа (пропилена) при гидролизе, что указывает на отсутствие аллильных групп, связанных с хромом.

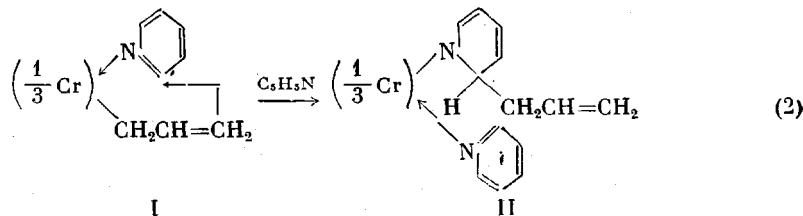


Кинетические кривые полимеризации MMA

Катализатор: CrA_3 (1); $\text{CrA}_3 + \text{Py}$, выдержка 1 час (2); 1 сутки (3), 10 суток (4—6); $[\text{Cr}]$, г-атом/л: $8 \cdot 10^{-3}$ (1—3), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (4—6); $[\text{Py}]$, моль/л: 0 (1), 1 (2—6); $[\text{MMA}]$, моль/л: 8 (1, 2), 1 (3—6); растворитель — толуол; температура, °С: 5 (1, 2), 25 (3, 4), 0 (5), -15 (6)

ном растворе кислот. Из этой смеси была выделена летучая фракция, которая содержала 2-пропилпиридин наряду с пиридином и небольшими количествами труднолетучих соединений. 2-Пропилпиридин был идентифицирован по спектру ПМР, а также путем сравнения с эталоном методом ГЖХ и по т. пл. пикратов (69 и 70° соответственно; лит. данные [6] т. пл. 71—72°). Количество его, измеренное в одном из опытов, составляло около 0,4 моля на 1 г-атом хрома. Основная фракция продукта гидролиза являлась смесью нелетучих полимерных органических оснований, которая также могла быть разделена на фракции с различной растворимостью в органических растворителях. Строение этих веществ не было установлено, в частности, потому, что они довольно быстро изменялись как в процессе выделения, так и при стоянии, однако ПМР-спектры позволяют говорить о наличии двух замещенных пиридиновых циклов и насыщенных метиленовых групп.

Приведенные выше результаты позволяют предполагать протекание реакции алкилирования пиридина, в которой принимают участие все аллильные группы CrA_3 .



Образование 2-пропилпиридина и полимерных оснований происходит, вероятно, вследствие изомеризации и полимеризации 2-аллил-1,2-дигидропиридина — первоначального продукта гидролиза; нельзя исключить также, что реакции изомеризации и полимеризации свойственны хромамидному производному II. Аналогичный случай — образование 2-пропилхинолина при взаимодействии аллилмагнийбромида с хинолином — описан Гильманом [7].

Таким образом, можно сделать вывод, что формирование активного катализатора в системе CrA_3 — пиридин включает не только координацию молекул пиридина, но и образование валентных связей хром — азот. Использование органических амидов хрома для инициирования полимеризации полярных мономеров не описано в литературе, хотя некоторые индивидуальные представители этого класса соединений были синтезированы [8]. С другой стороны, известно, что N,N-диметиламиды титана, гафния и циркония инициируют анионную полимеризацию акрилонитрила [9], а органические амиды лития, магния и алюминия являются активными инициаторами анионной полимеризации акриловых эфиров и MMA [10]. Как известно, алюминийалкилы не способны инициировать анионную полимеризацию этих соединений.

В соответствии с соображениями, высказанными ранее [11], введение группы $-\text{NR}_2$ в молекулу металлоорганического катализатора благоприятствует протеканию анионной полимеризации, повышая электронную

плотность на конце растущей цепи $\sim \overset{\uparrow}{\text{C}}-\overset{\downarrow}{\text{Me}}-\overset{\uparrow}{\text{N}}\text{R}$. Кроме того, на примере *трист-(диалкиламино)алкилтитановых соединений* [12] видно, что группы $-\text{NR}_2$ повышают термическую устойчивость связи металл — углерод. Можно полагать, что действие этих факторов, а также координация пиридина обусловливают более высокую эффективность системы CrA_3 — пиридин по сравнению с CrA_3 в анионной полимеризации MMA.

CrA_3 получали по реакции аллилмагнийхлорида с CrCl_3 в эфире при -30° [5]. Электронодонорные соединения обрабатывали щелочью и калием до появления окраски калий-бензофенона. Очистка пиридинина, толуола, MMA, приготовление катализатора и проведение полимеризации описаны ранее [3]. Для изучения взаимодействия CrA_3 с пиридином приготавливали растворы с концентрацией CrA_3 около 0,2 моль/л перед конденсацией обоих веществ в вакууме ($1 \cdot 10^{-2}$ тор) в сосуд, охлаждаемый жидким азотом. Приготовленные растворы запаивали и хранили в ампулах при 20° необходимое время. Измерение магнитной восприимчивости проводили методом взвешивания в однородном магнитном поле напряженностью 5300 э с применением двухкамерных ампул [13]. Магнитный момент $\mu_{\text{эф}}$ рассчитывали по формуле $\mu_{\text{эф}} = 2,84 \sqrt{\chi T}$, где χ — мольная магнитная восприимчивость соединения хрома, T — температура, $^\circ\text{K}$.

Для измерения количества газа, выделяющегося при гидролизе, отгоняли в вакууме пиридин, соединяли ампулу с вакуумированным ртутным манометром и вводили дегазированную воду (разбиванием перегородки), измеряли давление, объем газа и температуру. При отгонке пиридинина из свежеприготовленного раствора CrA_3 получали темно-красный кристаллический остаток, реагирующий с водой с выделением соответствующего количества газа (пропилена). Отгонка пиридинина из выдержанного раствора CrA_3 давала смолистый остаток; после обработки его водой давление, измеренное манометром, практически не превышало давления водяного пара.

Для изучения состава продуктов гидролиза существенное значение имеет способ отделения солей хрома, образующихся при гидролизе. В водной среде для отделения хрома осадок растворяли добавлением щавелевой кислоты и выделяли органические основания подщелачиванием раствора поташом или K_2HPO_4 до прекращения выделения осадка; хром при этом оставался в растворе. Более мягкий способ разложения продукта взаимодействия CrA_3 с пиридином состоит в его метанолизе, причем легко решается задача отделения хрома, поскольку алкоголят хрома нерастворим в метаноле, а органические основания растворяются в нем хорошо. Метанол и летучие продукты отгоняли в вакууме при комнатной температуре. При обработке эфиrom нелетучий остаток давал твердую нерастворимую и маслообразную растворимую фракции, причем последняя при стоянии постепенно теряла растворимость. Летучую

* Измерения выполнены научным сотрудником ВНИИМ им. Д. И. Менделеева В. А. Караваевой, которой авторы приносят глубокую благодарность.

фракцию анализировали методами ГЖХ и ПМР. Она содержала пиридин и 2-пропилпиридин. Для получения пикрата 2-пропилпиридина пиридин отгоняли в виде азеотропа с гептаном.

ГЖХ-анализ проводили на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором на стеклянной колонке (1 м) с 15% SE-30 на хромосорбе W, скорость газа-носителя (гелия) 70 мл/мин, температура программировалась от 60 до 180° со скоростью 20 град/мин. Спектры ПМР снимали в СCl₄ на спектрометре JEOL C-60 HL.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. H. Ballard, T. Medinger, J. Chem. Soc., B, 1968, 1176.
2. Н. А. Широков, В. В. Мазурек, Авт. свид. 418482, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 9.
3. N. A. Shirokov, V. V. Mazurek, Polymer J., 7, 1975, 523.
4. E. Kurras, P. Klimsch, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., 6, 736, 1964.
5. G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, B. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chemie, 78, 157, 1966.
6. H. Pines, D. Wunderlich, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2568, 1959.
7. H. Gilman, J. Eisch, T. Soddy, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4000, 1959.
8. D. C. Bradley, Advances Inorgan. Chem. Radiochem., 15, 259, 1972.
9. A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, J. Polymer Sci., B6, 865, 1968.
10. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, Chimica e industria, 42, 457, 1960.
11. В. В. Мазурек, Полимеризация под действием соединений переходных металлов, «Наука», 1974, стр. 233.
12. H. Bürger, H. J. Neese, J. Organomet. Chem., 20, 1969, 129.
13. П. Селвуд, Магнетохимия, Изд-во иностр. лит., 1958.