

УДК 541.64:547.315

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛАЛЛЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ *бис- π -аллилницильбромида***

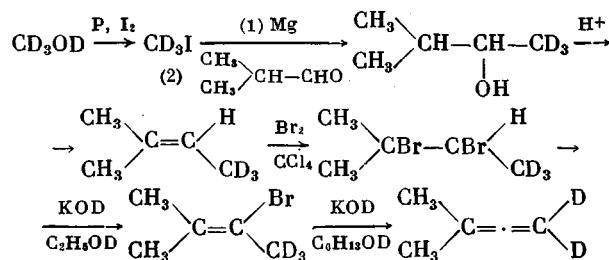
*Мушина Е. А., Махина Т. К., Харькова Е. М.,
Бондаренко Г. Н., Кренцель Б. А., Васильева И. А.,
Слободин Я. М.*

Проведено исследование полимеризации 1,1-диметилаллена под влиянием *бис- π -аллилницильбромида*. Показано, что полимеризация 1,1-диметилаллена протекает по типу «живых» цепей. При взаимодействии 1,1-диметилаллена с *бис- π -аллилницильбромидом* образуется 1 : 1 аддукт, имеющий мономерную форму, и происходит внедрение мономера по связи Ni—C. Изучены ИК-спектры продуктов взаимодействия диметилаллена и дейтерированного диметилаллена с *бис- π -аллилницильбромидом*. При полимеризации дейтерированного диметилаллена установлен кинетический изотопный эффект. Высказано предположение о природе активных центров в процессе полимеризации 1,1-диметилаллена под влиянием *бис- π -аллилницильбромида*.

В литературе рассматриваются различные типы реакций алленов: образование комплексов с переходными металлами [1], каталитическая циклоолигомеризация [2], линейная полимеризация [3], реакции соолигомеризации с олефинами и диенами [4, 5].

Ранее нами исследовалась полимеризация аллена и его производных под влиянием *бис- π -аллилницильгалогенидных комплексов* [6, 7]. Определены основные кинетические параметры реакции полимеризации аллена и 1,1-диметилаллена.

Бис- π -аллилницильбромид синтезировали по методу Фишера [8]. Диметилаллен получали дегидрогалогенированием 2,3-дигром-2-метилбутана спиртовой щелочью [9]. Синтез дейтерированного 1,1-диметилаллена проводили по схеме



Исходным сырьем является метанол-D₄. Все указанные стадии проводились по описанным в литературе методикам для недейтерированных соединений. Синтез 1,1-диметилаллена-D₂ из 2-бром-3-метил-бутена-2-D₂ проводили согласно работе [10]. Во избежание быстро происходящего изотопного обмена на этой стадии синтеза применялись дейтерированные соединения: гидроксид калия-D₁ и дейтерогексанол. Содержание дейтерия контролировали методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Свойства синтезированного 1,1-диметилаллена-D₂, т. кип. 42°/100 кПа, n_D^{20} 1,3920, d_4^{20} 0,6482. Полимеризацию диметилаллена проводили в дилатометрах в бензole при 30°, концентрация диметилаллена 0,7–1,25 моль/л, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiBr}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Загрузку всех компонентов осуществляли в атмосфере чистого аргона. Исследование ИК-спектров продуктов взаимодействия диметилаллена и дейтерированного диметилаллена с *бис- π -аллилницильбромидом* проводили на приборе UR-20 фирмы Карл Цефф. Взаимодействие бензольных растворов диметилаллена и *бис- π -аллилницильбромида* проводили в атмосфере чистого аргона при 30° в течение 1 ч. Бензол откondенсировали в вакууме. Из сухих остатков готовили таблетки с КВг и суспензии в вазелиновом масле в боксе, заполненном сухим аргоном. При разложении сухого осадка обескислороженной водой выделялся водород, что было установлено хроматографически на приборе ХЛ-8М с колонкой 2 м, заполненной СаА.

при комнатной температуре, скорость газа-носителя (аргона) 30 мл/мин. Характеристическую вязкость полимеров определяли при 30° в толуоле. Среднечисленную молекулярную массу определяли методом осмосетрии.

Нами установлено, что при полимеризации диметилаллена под влиянием *бис-п-аллилницильбромида* полимерная цепь возобновляет рост при добавлении новой порции мономера (рис. 1), а характеристическая вязкость полидиметилаллена растет во времени (рис. 2), что соответствует росту ММ полимера, определенной методом осмосетрии от 30 000 ($[\eta] = -0,025$ дL/g) до 67 000 ($[\eta] = 0,184$ дL/g). Эти данные свидетельствуют о протекании полимеризации диметилаллена по механизму «живых» цепей.

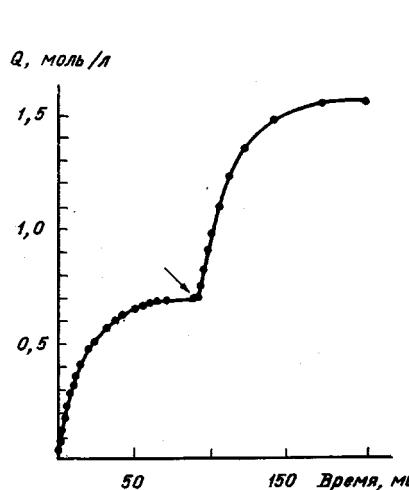


Рис. 1

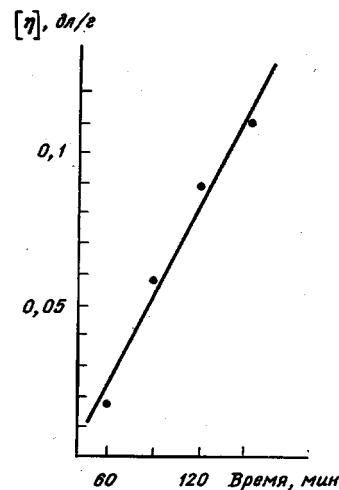


Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация диметилаллена в бензole при 30°, $[\text{диметилаллен}]_0 = 0,7$, $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiBr}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Стрелкой указан момент добавления второй порции мономера. Q — конверсия диметилаллена

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости полидиметилаллена от времени полимеризации: бензол, 30°; $[\text{диметилаллен}]_0 = 1,0$, $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiBr}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Для выяснения природы активных центров в процессе полимеризации 1,1-диметилаллена под влиянием *бис-п-аллилницильбромида* были исследованы аддукты, образующиеся при смешении бензольных растворов диметилаллена и *бис-п-аллилницильбромида*. Методом криоскопического титрования в атмосфере аргона [11] мы показали, что при добавлении диметилаллена к *бис-п-аллилницильбромиду* образуется 1 : 1 аддукт, имеющий мономерную форму (ММ продукта взаимодействия *бис-п-аллилницильбромида* с диметилалленом: найдено 240, вычислено 247).

В ИК-спектре продукта взаимодействия *бис-п-аллилницильбромида* с диметилалленом (рис. 3) исчезают все полосы в области 1970 cm^{-1} (ν_{as} , C=C=C) и 1020 cm^{-1} (ν_s , C=C=C). Присутствие в спектре полос 915, 1000, 1300, 1635 и 3080 cm^{-1} может однозначно характеризовать наличие в комплексе винильной группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$, причем небольшой сдвиг полосы поглощения ν_{as} , C=C в длинноволновую область по сравнению с обычным положением этой полосы (1640 cm^{-1}) может явиться следствием координации этой связи с Ni. В области 1800—1825 cm^{-1} в спектре комплекса лежат две полосы поглощения, одна из которых является, по-видимому, обертоном полосы 915 cm^{-1} , а вторая может быть отнесена к колебаниям Ni—H. В спектре продукта взаимодействия *бис-п-аллилницильбромида* с частично дейтерированым диметилалленом в области 1810 cm^{-1} наблюдается одна малоинтенсивная полоса. Другая полоса в этой области исчезает, и появляется полоса примерно такой же интенсивности при 1285 cm^{-1} , где из расчета по правилу сумм [12] должна наблюдаться полоса связи Ni—D. В ИК-спектре продукта взаимодействия *бис-п-аллил-*

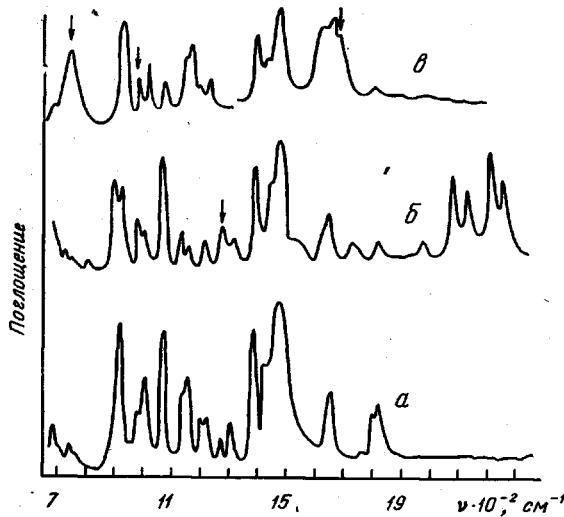


Рис. 3

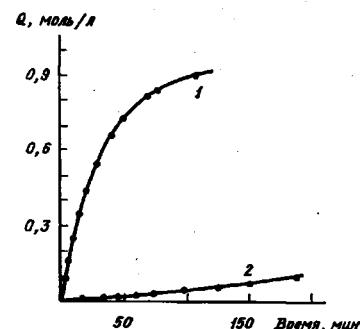
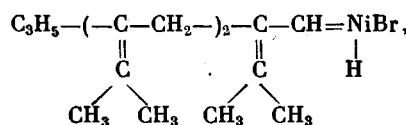


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры продуктов взаимодействия диметилаллена (*a*) и дейтерированного диметилаллена (*b*) с $(\text{--C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ при мольном отношении диметилаллен : $\text{--C}_3\text{H}_5\text{NiBr} = 3$ и продукта разложения $(\text{--C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ -диметилаллен (*c*)

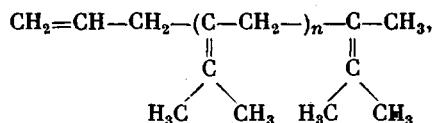
Рис. 4. Полимеризация диметилаллена (1) и дейтерированного диметилаллена (2) на бис-*п*-аллилникельбромиде при 30° в бензоле, $[L-C_6H_5NiBr] = 1,8 \cdot 10^{-3}$,
 $[диметилаллен]_0 = 1,25$ моль/л

никельбромида с диметилалленом, разложенного на воздухе, полностью исчезает полоса 1800 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям связи Ni—H. Одновременно возникает полоса в области 1670 см^{-1} и полосы 970 и 740 см^{-1} . Эти полосы характеризуют возникновение внутренней двойной связи —HC=CH—. Гидролиз продукта взаимодействия бис-*л*-аллилникельбромида с диметилалленом приводит к выделению водорода (установлено хроматографически). Можно предположить, что появление внутренней двойной связи и выделение водорода связано с тем, что при взаимодействии бис-*л*-аллилникельбромида с диметилалленом образуется металлоорганическое соединение типа карбенгидрида



возникающее в результате α -элиминирования водорода. Разложение данного металлоорганического соединения может сопровождаться образованием продуктов рекомбинации карбеновых частиц, содержащих внутреннюю двойную связь.

По данным хромато-масс-спектрометрии¹, при разложении серной кислотой продукта взаимодействия бис- π -аллилникельбромида с диметилалленом (при мольном соотношении диметилаллен: $C_5H_5NiBr=4$) образовывались непредельные углеводороды C_8H_{14} , $C_{13}H_{22}$, $C_{18}H_{30}$, $C_{23}H_{38}$.

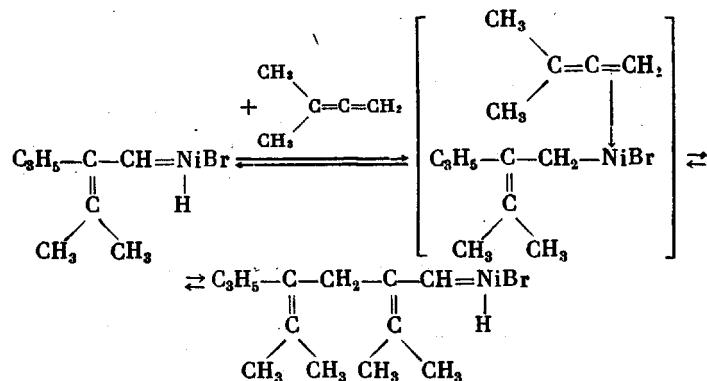


где $n=0-3$.

Следовательно, полимеризация диметилаллена под влиянием бис- π -аллиникельбромида протекает через стадию внедрения мономера по связям.

¹ Авторы выражают благодарность В. Г. Заикину за проведение масс-спектрального исследования.

зи Ni=C, а в процессе полимеризации диметилаллена возможно существование равновесия



При полимеризации дейтерированного диметилаллена обнаружен кинетический изотопный эффект (рис. 4). Можно предположить, что перенос водорода, приводящий к образованию комплексного гидрида никеля, является лимитирующей стадией в процессе полимеризации диметилаллена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lupin M. S., Shaw B. L. Tetrahedron Letters, 1964, № 15, p. 883.
2. Otsuka S., Nakamura A., Tani K., Ueda S. Tetrahedron Letters, 1969, № 5, p. 297.
3. Otsuka S., Nakamura A. Polymer Letters, 1967, v. 5, № 10, 973.
4. De Pasquale R. J. J. Organomet. Chem., 1971, v. 32, № 3, 381.
5. Greco A., Carbonaro A., Dall'Asta G. Tetrahedron Letters, 1969, № 57, p. 5009.
6. Krentsel' B. A., Mushina E. A., Kharkova E. M. Shishkina M. V. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 11, 865.
7. Шишкина М. В., Жук Э. С., Зубрицкий Л. М., Мушкина Е. А., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 89.
8. Fischer E. O., Burger G. Z. Naturforsch, 1961, B, 16, № 2, S. 77.
9. Реакции и методы исследования органических соединений / Под ред. Казанского Б. А., Кнунианца И. Л. и др. М.: Химия, 1970. 90 с.
10. Слабодин Я. М., Хитров А. П. А. с. 490790 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1975, № 41.
11. Гурянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 79 с.
12. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 66 с.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
26.IV.1982

STUDY OF POLYMERIZATION OF 1,1-DIMETHYLALLENE UNDER THE ACTION OF *bis*- π -ALLYLNICKEL BROMIDE

Mushina Ye. A., Makhina T. K., Khar'kova Ye. M., Bondarenko G. N., Krentsel' B. A., Vasileva I. A., Slobodin Ya. M.

Summary

The polymerization of 1,1-dimethylallene under the action of *bis*- π -allylnickel bromide has been studied. The proceeding of polymerization following the «living» chains mechanism is shown. The interaction of initial products results in the formation of 1:1 adduct of monomeric type and incorporation of the monomer through the Ni-C bond. IR-spectra of products of interaction of dimethylallene and deuterated dimethylallene with *bis*- π -allylnickel bromide are studied. The kinetic isotope effect during the polymerization of deuterated dimethylallene is shown. The assumption about the nature of active centres of the polymerization process is made.