

жению скорости реакции, или оставляет кинетические параметры неизменными. Комплексы полифталоцианинов являются примером соединений, в которых включение функциональной группы — фталоцианинового ядра — в полимерную цепь приводит к росту скорости реакции диссоциации. С этой точки зрения представляет интерес изучение специфики поведения в реакции диссоциации комплексов полифталоцианина с другими металлами.

Выводы

Исследована реакция диссоциации цинкового комплекса в 16—17 M H₂SO₄ в интервале 50—70°. Установлено, что включение фталоцианинового ядра в полимерную цепь приводит к уменьшению его кинетической устойчивости примерно в 10 раз. По мере укорочения полимерной цепи скорость диссоциации уменьшается, приближаясь к скорости диссоциации мономерного ZnPc. Порядок реакции для полимеров и мономера по фталоцианину — первый и по H₃O⁺ — второй. Энергия активации диссоциации составляет 21,2 для (ZnPc)_i и 17,6 ккал/моль — для ZnPc. Обсужден механизм диссоциации (ZnPc)_i.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
27 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А10, 384, 1968.
2. Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Высокомолек. соед., А10, 1154, 1968.
3. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 36, 494, 1962.
4. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 37, 2474, 1963.
5. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 38, 850, 1964.
6. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. И. Туторский, С. Новиков, Б. Догадкин, Успехи химии, 35, 191, 1966.
8. W. Drinkard, L. Bialar, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4795, 1959.

УДК 678.762:678.01:54

ЦИКЛИЗАЦИЯ *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

B. С. Шагов, A. И. Якубчик

Обычно внутримолекулярную циклизацию 1,3-диеновых полимеров проводят под влиянием катионактивных катализаторов, таких как серная кислота или кислоты Льюиса [1—5], причем для циклизации полибутадиена требуются более жесткие условия [3—5]. В 1958 г. Долгоплоск с сотр. [6] высказал предположение, что алюминийалкилы, вызывающие *цис*-*транс*-изомеризацию натурального каучука, одновременно вызывают и его внутримолекулярную циклизацию. Позднее было экспериментально показано [7, 8], что этиалюминийхлориды (в присутствии воды) вызывают внутримолекулярную циклизацию не только натурального каучука, но и полибутадиена с молекулярным весом ~2000; высокомолекулярный *цис*-1,4-полибутадиен под влиянием этих же реагентов в тех же условиях структурируется даже при 60°.

В настоящей работе мы стремились выяснить возможность внутримолекулярной циклизации *цис*-1,4-полибутадиена в присутствии триизобутилаалюминия (ТИБА) и комплексных катализаторов типа Циглера, в состав которых входит ТИБА. Так как эти катализаторы применяются при полимеризации 1,3-бутадиена, нам казалось интересным выяснить

возможность внутримолекулярной циклизации *цис*-1,4-полибутидиена в условиях его образования.

Для работы был взят *цис*-1,4-полибутидиен с мол. весом 148 000, содержащий 4% *транс*-1,4 и 3% 1,2-звеньев, с непредельностью 97%. Циклизацию проводили в 1%-ном растворе в *m*-ксилоле в ампулах в атмосфере азота при перемешивании. В качестве второго компонента комплексного катализатора были взяты четыреххлористый титан, изопропилтитанат, ацетилацетонаты хрома и кобальта. Компоненты катализатора предварительно смешивали и выдерживали при комнатной температуре один час. По окончании реакции циклобутидиен осаждали спиртом, подкисленным пропионовой кислотой для разложения катализатора. О глубине циклизации судили по уменьшению непредельности, которую опре-

Таблица 1

Результаты определения непредельности при реакции *цис*-1,4-полибутидиена с ТИБА
(Продолжительность реакции 10 час)

Количество ТИБА, вес. %	Температура реакции, °С					
	160	140	120	100	80	60
0	—	92	—	92	94	95
5	36	38	47	70	82	86
10	36	38	45	46	65	78
15	35	36	38	40	50	74
20	32	34	38	39	42	70

Таблица 2

Понижение непредельности и характеристической вязкости полибутидиена в процессе циклизации
(Температура 80°, 20 вес. % ТИБА)

Продолжительность реакции, часы	Непредельность (%), определенная с помощью		Характеристическая вязкость, дл/г
	бромистого иода	оzone	
0	97	103	2,90
5	60	65	1,70
10	45	52	1,09
15	38	41	1,00

деляли реакцией с бромистым иодом, а также рассчитывали по кривым поглощения озона [9].

Результаты определения непредельности циклополибутидиенов, полученных при циклизации *цис*-1,4-полибутидиена триизобутилалюминием, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, степень циклизации, оцениваемая по понижению непредельности, зависит от количества катализатора и температуры реакции, причем при более высокой температуре изменение количества катализатора на понижение непредельности сказывается незначительно.

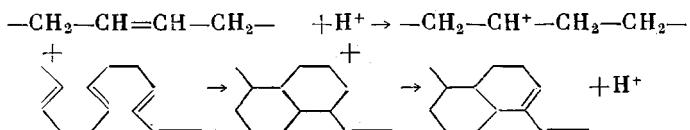
Циклизация *цис*-1,4-полибутидиена сопровождается резким понижением непредельности и характеристической вязкости в процессе реакции (табл. 2). ИК-спектры циклополибутидиенов, полученных при циклизации *цис*-1,4-полибутидиена ТИБА, очень похожи на спектры, описанные нами ранее для циклополибутидиенов, полученных при циклизации *цис*-1,4-полибутидиена четыреххлористым титаном [5].

Таким образом, ТИБА является эффективным циклизующим агентом. Он способен вызывать циклизацию *цис*-1,4-полибутидиена при значительно более низкой температуре, чем обычно применяемые для этой цели катализаторы (серная кислота, кислоты Льюиса). Но так как ТИБА в качестве катализатора полимеризации диеновых углеводородов применяется в виде комплексного катализатора в паре со вторым компонентом, то нам представлялось очень интересным посмотреть как будет вести себя такой комплексный катализатор по отношению к *цис*-1,4-полибутидиену.

Оказалось, что комплексные катализаторы, состоящие из ТИБА и четыреххлористого титана, изопропилтитаната, ацетилацетоната кобальта

заметно уменьшают непредельность исходного полимера (табл. 3), что несомненно является следствием внутримолекулярной циклизации.

Общепринятый механизм циклизации 1,3-диеновых полимеров следующий:



т. е., чтобы вызвать циклизацию нужно наличие катионоактивного катализатора.

Несмотря на то, что были сделаны значительные усилия, чтобы исключить влияние влаги, несомненно, что следы воды присутствовали в

Таблица 3

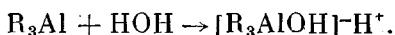
Результаты определения непредельности при реакции цис-1,4-полибутадиена с комплексными катализаторами

(Температура 80°, продолжительность реакции 10 час., 20 мл 1%-ного раствора *цис*-1,4-полибутадиена в *m*-ксилоле, $[Me] = 1 \cdot 10^{-4}$ моля)

Мольное отноше- ние $\text{Al}:\text{Me}^*$	Комплексный катализатор			
	$\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$	$\text{AlR}_3 +$ $+\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	$\text{AlR}_3 +$ $+\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_3$	$\text{AlR}_3 +$ $+\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_3$
0	82	80	81	81
0,5	90	78	72	74
1,0	87	73	59	55
1,5	70	72	55	51
2,0	67	70	48	50

* Ме — металл второго компонента катализатора.

реакционной системе. Используя общепринятые представления о механизме действия сокаталлизаторов при катионной полимеризации, можно написать:



Такая система должна уже обладать катионной активностью и вызывать циклизацию.

Выводы

1. Триизобутилалюминий является эффективным катализатором циклизации *цис*-1,4-полибутадиена; он вызывает циклизацию при значительно более низкой температуре, чем обычно применяемые для этой цели катализаторы (серная кислота, кислоты Льюиса).

2. Триизобутилалюминий в составе комплексного катализатора в паре со вторым компонентом (четыреххлористый титан, изопропилтитанат, ацетилацетонаты хрома и кобальта) сохраняет свою высокую активность в отношении циклизации *cis*-1,4-полибутидена.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
20 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Krause, H. E. Scott, A. G. Susie, *Rubber Age*, **64**, 189, 1948.
 2. M. A. Colub, J. Heller, *Canad. J. Chem.*, **41**, 937, 1963.
 3. J. R. Shelton, L. H. Lee, *Rubber Chem. and Technol.*, **31**, 445, 1958.
 4. I. Kossler, J. Vodehnal, M. Stolka, J. Kalal, E. Hartlova, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, Прага, 1965.
 5. В. С. Шагов, А. И. Якубчик, *Вестн. ЛГУ*, 1967, № 10, 157.
 6. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, *Докл. АН СССР*, **123**, 685, 1958.
 7. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, *Докл. АН СССР*, **131**, 830, 1960.
 8. Е. Н. Кропачева, И. И. Ермакова, К. В. Нельсон, А. И. Колльцов, Б. А. Долгоплоск, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, Прага, 1965.
 9. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Т. Е. Павловская, *Ж. общ. химии*, **25**, 1473, 1955.
-