

в цепи полимера CH_2 -групп, имеющих невысокую энергию химической связи $\text{C}-\text{C}$ (79,3 ккал/моль) и, тем самым, способствующих разрушению полимеров при относительно низких температурах ($230-260^\circ$).

По-видимому, поликарбонилоксациазолы на основе дигидразидов ароматических дикарбоновых кислот будут обладать большей термической стабильностью. Дальнейшая работа будет продолжена в указанном направлении.

Выходы

1. Взаимодействием дикарбоксиметилкарборана с дигидразидами алифатических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе в диметилформамиде получены поликарбонилгидразиды.

2. Термической циклодегидратацией поликарбонилгидразидов получены поликарбонилоксациазолы.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
11 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanov, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 726.
2. Л. И. Захаркин, Л. И. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 3.
3. D. Grafstein, J. Bobinski, Inorg. Chem., 2, 1120, 1963.

УДК 66.095.26 : 678.762

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

*Н. П. Симанова, М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий,
В. А. Кормер*

При исследовании каталитической активности π -аллильных комплексов никеля в процессе стереоспецифической полимеризации бутадиена-1,3 мы установили, что продукты взаимодействия комплексов общей формулы $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiX}$ (где X = CNS, $\text{CH}_3\text{COO}-$, $\text{CF}_3\text{COO}-$, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}-$) с TiCl_4 вызывают образование полибутадиена с преимущественным содержанием *cis*-1,4-звеньев (табл. 1).

Таблица 1

Полимеризация бутадиена катализитическими системами
 $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiX} + \text{TiCl}_4$

π -Аллильный комплекс	Время полимеризации, часы	Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
				1,2-	1,4-транс	1,4- <i>cis</i>
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCNS}$	2,5	30	20,0	2	19	79
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCNS}$	17	50	93,5	2,5	27	70,5
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiOOCCF}_3$	18	50	18,1	4	9	87
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiOOCCH}_3$	18	50	90,0	3	6	91
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiOOCC}_{17}\text{H}_{33}$	18	50	74,6	3	6	91

Таблица 2

**Полимеризация бутадиена катализитическими системами
 $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiX}$ + органический акцептор электронов
(Температура полимеризации 50°)**

π -Аллильный комплекс	Акцептор электронов	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
				1,2-	1,4-транс	1,4-цис
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiOOCCH}_3$	Хлоранил Пикриновая кислота	41 41	20,9 0,8	3 3,5	8 20	89 76,5
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiOOCCH}_3\text{H}_2\text{O}_3$	Хлоранил	42	5,1	4	14	82
$\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCNS}$	Хлоранил	17	5,0	3	51	46
То же	Хлоранил	51	13,3	3	48	49
То же	Пикриновая кислота	60	12,6	2,5	67	30,5

Продукты взаимодействия указанных выше π -аллильных комплексов с органическими акцепторами электронов (хлоранилом или пикриновой кислотой) также вызывают полимеризацию бутадиена (табл. 2).

Приведенные в табл. 1 и 2 π -аллильные комплексы никеля сами по себе не обладают каталитической активностью в процессе полимеризации бутадиена. Отсутствие каталитической активности у π -кротиленникель-трифторацетата противоречит данным, полученным в работе [1].

Экспериментальная часть

π -Кротиленникель роданид. а. К 10 ммолям бис-(π -кротиленникельхлорида) в 50 мл толуола при температуре около 0° добавляли при перемешивании 20 ммолям роданида калия в 60 мл абсолютного этилового спирта. Образование осадка хлористого калия начиналось почти мгновенно. Через 50 мин. раствор отфильтровывали, фильтрат упаривали в вакууме досуха и остаток растворяли в абсолютном толуоле. Раствор анализировали на содержание никеля, хлор-иона и роданид-иона. Выход π -кротиленникельроданида составлял 50–70% от теоретич. (Аналогичным способом Вальтер и Вилке получили комплекс с цианогруппой [2].)

б. 3 ммоля бис-(π -кротиленникельхлорида) в 90 мл бензола перемешивали с 24 ммолями роданида калия в 90 мл воды в течение 10 мин. при 20°. Углеводородный слой тщательно отделяли, бензол удаляли в вакууме и остаток растворяли в свежей порции бензола. Выход π -кротиленникельроданида составлял 20–50% от теоретич.

В процессе полимеризации продукты, полученные по этим двум методам, вели себя идентично.

π -Кротиленникель ацетат. 3 ммоля бис-(π -кротиленникельхлорида) в 21,5 мл бензола перемешивали в течение 1 часа при температуре около 0° с 7 ммолями ацетата калия в 30 мл абсолютного метанола. Дальнейшие операции проводили как в пункте а синтеза π -кротиленникельроданида. Выход π -кротиленникельацетата — 64% от теоретич.

π -Кротиленникель трифторацетат. 2 ммоля бис-(π -кротиленникельхлорида) в 14 мл бензола перемешивали с 28 мл этанольного раствора безводного трифторацетата натрия (4 ммоля) при 0°. Выделение продукта производили, как указано выше. Выход — 59% от теоретич.

π -Кротиленникель олеат. Синтез проводили в смеси бензола с этанолом при 0°, исходя из $(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ и олеата калия. Условия выделения те же, что и при синтезе остальных комплексов. Выход — 70–75% от теоретич.

Полимеризация. Растворитель — бензол (80 мл); бутадиена — 14 г, комплекса никеля — 0,155 мол. % от бутадиена. Мольное отношение Ni : Ti = 1 : 1, мольное отношение Ni : акцептор электронов 1 : 1 или 0,5 : 1.

Выходы

Исследовалась полимеризация бутадиена под влиянием катализитических систем на основе π -аллильных комплексов никеля, содержащих в качестве ацидолигандов тиоцианатную, ацетатную, трифторацетатную и олеатную группы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
11 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев,
Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2430.
2. D. Walter, G. Wilke, Angew. Chem., 78, 941, 1966.

УДК 66.095.26 : 678.762

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*В. И. Скобликова, С. С. Пассова, В. Д. Бабицкий,
В. А. Кормер*

Нами исследовалась полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии двух типов катализитических систем: 1) пентахлорид молибдена + π-комpleксы никеля; 2) π-аллильные комплексы молибдена с сокатализаторами.

Системы 1) позволяют получать полимеры бутадиена-1,3 с преимущественным содержанием 1,2- или *цис*-1,4-звеньев в зависимости от применяемого π-комплекса никеля.

Катализаторы на основе кротилникельгалогенидов приводят к *цис*-полибутадиенам, независимо от природы галоида, связанного с никелем, что согласуется с полученными ранее данными о полимеризации бутадиена-1,3 катализитическими системами кротилникельгалогенид + кислота Льюиса [1].

Димерные *бис*-(π-аллил)- и *бис*-(π-кротил) молибден не инициируют полимеризацию бутадиена-1,3; каталитической активностью обладают продукты их взаимодействия с кислотами Льюиса (MoCl_5 и TiCl_4), галоидоводородами и органическими акцепторами электронов (хлоранил, бензохинон и фталонитрил).

Системы 2), содержащие один переходный металл — молибден, способствуют получению полибутадиенов с преимущественным содержанием 1,2-звеньев. При использовании катализаторов, в состав которых наряду с молибденом входит титан, с увеличением отношения $\text{Mo} : \text{Ti}$ возрастает содержание 1,2-звеньев (таблица).

Полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии молибденсодержащих катализаторов

Система	Выход полиме-ра, %	Содержание звеньев, %		
		1,2-	1,4-транс	1,4-цис
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni} + \text{MoCl}_5$ (2 : 1)	62	95		
$(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{Ni} + \text{MoCl}_5$ (2 : 1)	26	2	11	87
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	82	4	6	90
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiBr})_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	66	2	3	95
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiJ})_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	70	6	7	87
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{MoCl}_5$ (1 : 1)	100	81	4	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{TiCl}_4$ (2 : 1)	14	24	15	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{TiCl}_4$ (5 : 1)	28	47	7	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{TiCl}_4$ (10 : 1)	37	62	8	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{HCl}$ (1 : 4)	15	90	6	
$[(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mo}]_2 + \text{HJ}$ (1 : 1)	10	93	7	
$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mo}]_2 + \text{хлоранил}$ (1 : 2)	9	95	5	
$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mo}]_2 + \text{бензохинон}$ (1 : 1)	4	99	1	
$[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mo}]_2 + \text{фталонитрил}$ (1 : 1)	2	93	6	