

УДК 66.095.26:678.762

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ,
СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ЛИГАНДЫ**

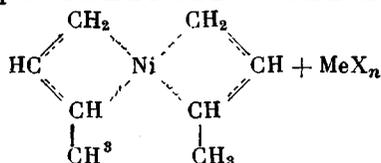
В. А. Яковлев, В. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова,
О. Н. Яковлева

Изучение π -аллильных комплексов переходных металлов как возбудителей стереоспецифической полимеризации диенов представляет особый интерес в связи с тем, что они моделируют структуру активных центров растущей полимерной цепи.

Известно, что π -аллилникельгалогениды вызывают стереоспецифическую полимеризацию бутадиена. Из них иод- и бромпроизводные вызывают преимущественно *транс*-полимеризацию, а хлорпроизводные — *цис*-полимеризацию [1—3]. Активность этих систем невелика и уменьшается в ряду I, Br, Cl [4]. Она сильно возрастает в присутствии солей различных металлов, особенно кислот Льюиса и органических электроноакцепторных соединений [2, 5—7]. Последние системы характеризуются более высоким положительным зарядом на атоме переходного металла и обладают наибольшей стереоспецифичностью действия для *цис*-полимеризации.

В настоящей статье суммированы итоги работы по изучению процесса полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов никеля, содержащих различные «анионы» (вместо галогидов). Отдельные результаты были опубликованы ранее [1—3, 8—11].

Системы *бис*- π -кротилникель — соли металлов:



Бис- π -кротилникель в бензоле вызывает лишь циклическую тримеризацию бутадиена с образованием циклододекатриена-1,5,9. Хроматографический анализ продуктов превращения бутадиена показывает, что они состоят на 90% из *транс*-изомера циклододекатриена и равных количеств *цис*, *цис*-, *транс* и *транс*-, *транс*-, *цис*-изомеров. Выход циклического тримера за 53 часа составляет 54,5% при полном отсутствии полимера (табл. 1).

В сочетании с солями металлов *бис*- π -кротилникель образует системы, активные для стереоспецифической полимеризации бутадиена. Компоненты системы выдерживали в бензоле в течение 20 мин. при комнатной температуре, после чего вводили бутадиен.

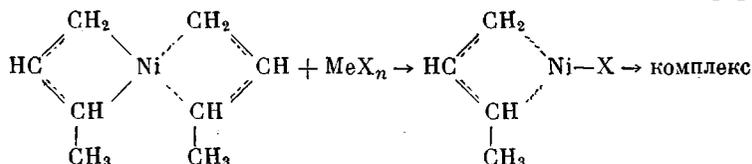
В табл. 1 приведены результаты опытов в сопоставлении с данными по полимеризации бутадиена под влиянием *бис*- π -кротилникельхлорида в сочетании с соответствующими солями металлов.

Таблица 1

Полимеризация бутадиена под влиянием систем $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni} - \text{MeX}_n$
 (Растворитель — бензол, концентрация бутадиена — 50 об. %, концентрация
 $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni} - 0,2$ мол. % от бутадиена)

π -Аллильное соединение	MeX_n	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Микроструктура цепи, %			Литература
					1,4-цис	1,4-транс	1,2	
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni}$	Без добавки	50	53	0	54,5% циклодекатриена			
	NiCl_2	50	8	78	95	3	2	
	NiBr_2	50	30	7	14,5	82	3,5	
	NiI_2	50	30	54	0	95,5	4,5	
	SnCl_4	-15	47	91,6	89	9	2	
	AlCl_3	20	0,25	100	81	18	1	
	TiCl_4	20	0,25	91	84	13,5	2,5	
	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	-50	6	9,5	98	1,5	0,5	
	AgClO_4	-20	13	86	92,5	6,5	1	
	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$	NiCl_2	50	8	56	95	4	1
AlCl_3		-15	17	76	84	15	1	[5]
TiCl_4		-15	17	82	90	8,5	1,5	[5]
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$		-15	17	86	93,5	6,5	0	[5]

Как видно, эффективность действия изучаемых систем близка к эффективности действия систем, содержащих π -аллилникельгалогенид и соли металлов. Система *бис*- π -кротилникель плюс NiI_2 столь же стереоспецифична, как π -кротилникельйодид [3]. Такая же аналогия существует в системах, в которых участвуют анионы брома и хлора. Очень высокая эффективность и стереоспецифичность действия в случае перхлоратов и кислот Льюиса также находится в полной аналогии с эффективностью систем, действующих с участием *бис*- π -кротилникельхлорида. Отсюда следует, что при взаимодействии *бис*- π -кротилникеля с солями металлов, по-видимому, протекает обменная реакция с последующим образованием активного центра типа комплекса с переносом заряда или аниона, предложенного ранее для систем π -аллилникельгалогениды — MeX_n [6].



Ранее было показано, что в системе *бис*- π -кротилникельхлорид — хлористый никель добавка электронодонорных соединений приводит к понижению скорости полимеризации и к увеличению содержания в полимере 1,4-*транс*-звеньев [12]. Аналогичные эффекты наблюдаются в системе *бис*- π -кротилникель — хлористый никель (табл. 2).

В изучаемых системах электронодонорные соединения в сравнительно небольших количествах сильно уменьшают выход полимера и повышают содержание *транс*-звеньев. При наличии в системе небольших количеств воды наблюдается полная обратимость действия системы — образуется кристаллический *транс*-полимер.

Эти данные являются дополнительным подтверждением идентичности активных центров, образующихся в системах с участием *бис*- π -кротилникеля и *бис*- π -кротилникельгалогенидов.

Из табл. 1 видно, что активные и весьма стереоспецифичные системы для полимеризации бутадиена образуются с перхлоратами магния и сереб-

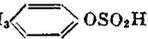
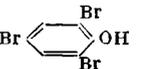
Таблица 2

Влияние электронодонорных соединений на систему $(C_4H_7)_2Ni - NiCl_2$
(Растворитель — бензол, концентрация бутадиена — 50 об. %, концентрация $(C_4H_7)_2Ni$ — 0,2 мол. % от бутадиена, 50°)

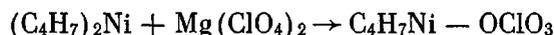
Электронодонорная добавка А	Мольное отношение А : $(C_4H_7)_2Ni$	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Микроструктура цепи, %		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2
Без добавок	—	8	78	95	3	2
Тетрагидрофуран	1 : 1	37	17,2	90	8,5	1,5
	10 : 1	39	16,2	71	24	5
Дибутилсульфид	1 : 1	37	64,5	87,5	11	1,5
	10 : 1	39	Следы	—	—	—
Трифенилфосфин	1 : 1	37	10,1	72	23	5
Вода	100 : 1	38	0,3	0	95,5	4,5

Таблица 3

Взаимодействие бис- π -аллилникеля (А) с кислотами (В), 20°

Кислота	Мольное отношение, В : А	Время реакции, часы	Введено кислоты, ммоль	Выделилось пропилена, ммоль
CCl ₃ COOH	1 : 1	0,5	0,29	0,30
	1 : 1	1	0,65	0,67
	1 : 1	17	0,60	0,52
	2 : 1	4	0,64	0,67
	2 : 1	24	0,60	0,61
CH ₃ -  -OSO ₂ H	1 : 1	0,5	0,22	0,23
	1 : 1	0,5	0,19	0,185
	2 : 1	22	0,355	0,711
	1 : 1	2,5	0,375	0,126
	1 : 1	3,5	0,375	0,298
	1 : 1	24	0,375	0,345

ра. В этом случае в результате обменной реакции должен образоваться π -критилникельперхлорат, в котором вместо связи Ni — галоген содержится связь Ni—O:



Хотя образующийся продукт не удалось охарактеризовать, так как при обработке реакционной смеси водой происходит взрывной распад, сам факт его образования позволил придти к заключению о возможности замены галоида в активном центре на другие «анионы».

Влияние природы аниона на эффективность и стереоспецифичность действия систем. Нами были синтезированы π -аллильные комплексы никеля общей формулы $C_nH_{2n-1}NiX$, содержащие в качестве аниона X остатки галоидозамещенных уксусных кислот, трибромфенола, динитрофенола и толуолсульфокислоты. Указанные комплексы были получены взаимодействием бис- π -аллилникеля с соответствующими кислотами:



Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

При взаимодействии эквимолекулярных количеств бис- π -аллилникеля и трихлоруксусной кислоты в толуоле реакция протекает довольно быстро с выделением одного моля пропилена и выпадением осадка. При избытке кислоты вторая молекула пропилена не выделяется. Вторая молекула пропилена также не выделяется при разрушении трихлорацетатного комплекса минеральной кислотой. Остальные производные были получены реакцией бис- π -аллилникеля с эквимолекулярным количеством соответствующей

щих кислот. В отличие от трихлоруксусной кислоты избыток толуолсульфо-кислоты приводит к выделению двух молекул пропилена. Приведенные данные показывают, что при эквимолекулярном соотношении компонентов реакция гладко идет в сторону образования π -аллил-NiX. Необходимо отметить, что в продуктах разложения π -аллил (кротил) никельтрихлорацетата спиртом, водой или водным раствором кислоты содержатся ионы хлора в количестве 0,8—1 *г-иона* на 1 *г-атом* никеля. Образование ионов хлора является следствием протекания в комплексе реакции обмена, сопровождающейся переходом одного из атомов хлора трихлорацетатного остатка к никелю

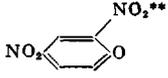
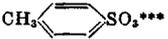
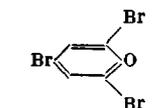


Элементарный состав комплекса при этом не меняется. Отсутствие каталитической активности в процессе полимеризации у π -кротилникельтрифторацетата в работе [13] следует объяснить проведением синтеза в спиртовом растворе, что, по-видимому, приводило к разрушению активного центра.

Полученные при взаимодействии эквимолекулярных количеств *бис*- π -аллилникеля и кислот π -аллильные комплексы были использованы нами как катализаторы полимеризации бутадиена. Хотя указанные комплексы образуются в виде осадков, полимеризация протекает в гомогенных условиях, так как в присутствии бутадиена через 5—8 мин. после начала полимеризации осадки полностью растворяются.

Т а б л и ц а 4

Анион в π - C_3H_5NiX и стереоспецифичность действия комплекса при полимеризации бутадиена
(Растворитель — толуол, концентрация бутадиена — 4 моль/л, концентрация π -аллильного комплекса — $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Анион	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Микроструктура цепи, %		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2
CH ₃ COO	40	30	0	—	—	—
CH ₂ ClCOO	40	30	7,3	92,5	6,5	1,5
CHCl ₂ COO	40	30	24,8	93	4,5	2,5
CCl ₃ COO	40	5	28,3	95	4	1
CCl ₃ COO *	30	3	30,4	96	2	2
CF ₃ COO	40	7	57	77	22	1
	50	6	18	93	5	2
	50	19	25,7	48	48,5	3,5
	50	53	3,5	0	96	4

* Применяли π -кротилникельтрихлорацетат.

** Концентрация Ni $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

*** Концентрация Ni $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В табл. 4 приведены данные, иллюстрирующие относительную активность комплексов и стереоспецифичность их действия.

Все синтезированные π -аллильные комплексы никеля вызывают полимеризацию бутадиена без введения дополнительных активирующих агентов. Активность комплексов увеличивается с увеличением электроотрицательности «аниона». Комплекс, содержащий ацетатный анион, не активен, а комплексы с галогидозамещенными ацетатными анионами обладают

каталитической активностью, возрастающей по мере увеличения числа атомов хлора в анионе. В случаях трихлорацетатного и динитрофеноксид-анионов образуется полибутадиен, содержащий свыше 90% *цис*-звеньев. Количество *цис*-звеньев снижается (при одновременном увеличении содержания *транс*-звеньев) в случае трифторацетатного и, особенно, сульфокислотного аниона. В последнем случае этот эффект, возможно, связан с электронодонорными функциями сульфогруппы. Трибромфеноксигруппа оказывает такой же эффект, как анион брома, приводя к образованию кристаллического *транс*-полимера. Образование полимера с повышенным содержанием *транс*-звеньев под влиянием комплекса, содержащего трифторацетатный «анион», возможно, обусловлено присутствием небольших количеств свободной трифторуксусной кислоты. Дуран и Тесси [14], изучавшие полимеризацию бутадиена под влиянием системы *бис*-циклооктадиенилникель — трифторуксусная кислота, указывают на то, что при соотношении компонентов 1 : 1 образуется 1,4-*цис*-полибутадиен, но уже при небольшом избытке трифторуксусной кислоты в полимерной цепи резко возрастает содержание 1,4-*транс*-звеньев.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что в π -аллильном каталитическом комплексе галоид может быть заменен различными электроотрицательными группами с сохранением стереоспецифичности действия системы. Наиболее активен комплекс с трихлорацетатным «анионом». Более высокая эффективность π -кrotильного производного сравнительно с π -аллильным связана с тем, что в первом случае исключается стадия иницирования, так как реакция присоединения первой молекулы бутадиена идентична реакции роста цепи.

Нами показано, что π -аллилникельтолуолсульфонат при хранении постепенно претерпевает реакцию диспропорционирования с образованием *бис*- π -аллилникеля



Реакцию проводили следующим образом: полученный взаимодействием *бис*- π -аллилникеля с толуолсульфокислотой π -аллилникельтолуолсульфонат выдерживали в толуоле при 20 или 50° в течение некоторого времени, при этом цвет раствора менялся с красного на желтый (характерный для *бис*- π -аллилникеля) и выпадал серый осадок. Выделившийся *бис*- π -аллилникель отгоняли из реакционной смеси вместе с растворителем. Результаты диспропорционирования приведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5
Диспропорционирование π -аллилникельтолуолсульфоната при хранении

Взято $C_3H_5NiO \cdot SO_2C_6H_4CH_3$, ммоль	Температура, °C	Время выдержки, часы	Выделилось $(C_3H_5)_2Ni$	
			ммоль	% от теоретического количества
0,217	20	19	0,107	98,5
0,144	20	17	0,0725	100
0,197	50	0,33 *	0,0775	79

* При 50° образующийся *бис*- π -аллилникель частично разрушается.

Следует отметить, что приведенные данные не характеризуют равновесное состояние системы, так как опыты проводили в условиях сдвига равновесия за счет отгонки образующегося *бис*- π -аллилникеля.

Легкость протекания реакции диспропорционирования π -аллилникельтолуолсульфоната, по-видимому, обусловлена донорным влиянием сульфокислотной группы. Недавно было установлено [15], что под влиянием воды и других электронодонорных соединений *бис*- π -аллилникельгалогениды также легко диспропорционируют с образованием *бис*- π -аллилникеля.

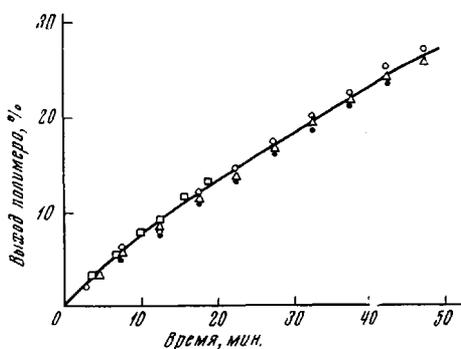


Рис. 1

Рис. 1. Воспроизводимость опытов при полимеризации бутадиена под влиянием $C_4H_7NiOCOSCl_3$. Растворитель — толуол, концентрация бутадиена — 2 моль/л, концентрация катализатора — $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 40° (точки на кривой соответствуют разным опытам)

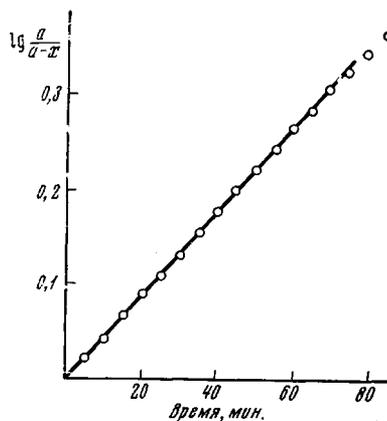


Рис. 2

Рис. 2. Характер изменения концентрации мономера во времени. Концентрация бутадиена — 2 моль/л, концентрация катализатора — $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 40°

Известно, что бис- π -аллилникель является катализатором циклической тримеризации бутадиена [16]. Поэтому частичное диспропорционирование катализатора при полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов никеля будет приводить к новому активному центру, стереоспецифичному для образования циклического тримера бутадиена. Нами было установлено, что при полимеризации бутадиена под влиянием π -аллилникельтолуолсульфоната при 50° наряду с полимером образуется 5–7% циклического тримера.

Кинетическое изучение процесса полимеризации бутадиена под влиянием π -кротилникельтрихлорацетата. Объектом для изучения кинетических закономерностей нами был выбран π -кротилникельтрихлорацетат, так как этот комплекс обладает наибольшей активностью и достаточно высокой стереоспецифичностью действия.

Полимеризацию бутадиена проводили в интервале температур от 20 до 50° при концентрациях мономера 1–5 моль/л и концентрациях π -кротилникельтрихлорацетата от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Каталитический комплекс готовили непосредственно в dilatометре.

В специальных опытах было показано, что результаты полимеризации довольно хорошо воспроизводятся (рис. 1). Изменение концентрации мономера во времени подчиняется уравнению первого порядка, полулогарифмическая анаморфоза остается прямой до глубины превращения около 50% (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости скорости полимеризации от температуры, концентрации мономера и катализатора. Энергия активации, рассчитанная из экспериментальных данных, равна 11 ± 1 ккал/моль (рис. 3, а). Из рис. 3, б и в следует, что процесс подчиняется уравнению $W = K[\text{кат}][M]^{1,6}$.

При полимеризации бутадиена под влиянием бис- π -аллилникельгалогенидов было установлено, что порядок по катализатору равен 0,5 [4], на основании чего был сделан вывод о наличии стадии диссоциации бис- π -аллилникельгалогенида, лимитирующей скорость всего процесса полимеризации, и о протекании процесса на мономерной форме комплекса. В случае π -кротилникельтрихлорацетата первый порядок по катализатору указывает на отсутствие стадии диссоциации, которая определяла бы скорость

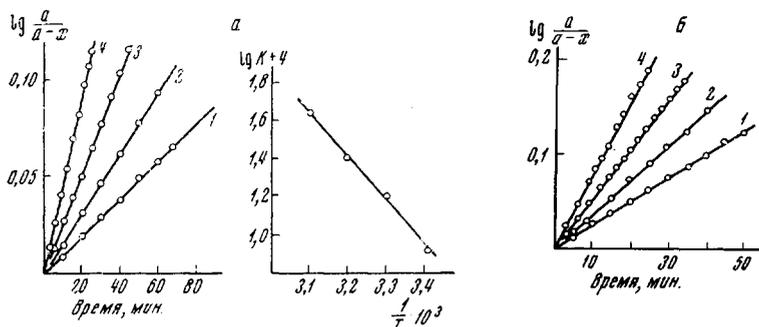
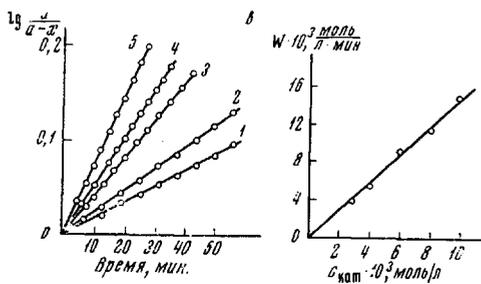


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации бутадиена в толуоле от температуры (а); концентрации бутадиена (б) и концентрации $C_4H_7Ni \cdot OSOCl_2$ (в). Температура: а: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50°; б, в — 30°. Концентрация бутадиена (моль/л): а — 2; б: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 5; в — 4. Концентрация $C_4H_7NiOSOCl_2$ (моль/л $\cdot 10^3$): а, б — 8; в: 1 — 3; 2 — 4; 3 — 6; 4 — 8; 5 — 10



всего процесса. Однако эта зависимость не дает ответа на вопрос о том, находится ли катализатор в мономерной или димерной форме.

Молекулярные веса полимеров, образующихся в присутствии π -кротилникельтрихлорацетата, не превышают 100 000. Молекулярный вес не зависит от глубины полимеризации, увеличивается с ростом концентрации мономера и уменьшается с увеличением концентрации катализатора и с повышением температуры полимеризации.

Известно, что при полимеризации бутадиена в присутствии π -аллилникельгалогенидов добавка некоторых электроноакцепторных соединений в десятки раз увеличивает скорость полимеризации и изменяет стереоспецифичность действия катализатора в сторону образования 1,4-цис-звеньев [6, 7].

Нами было изучено влияние трихлорацетата никеля (ТХА) в системах с π -аллил- и π -кротилникельтрихлорацетатами. На рис. 4 показаны кинетические кривые полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов никеля в присутствии ТХА и без него. π -Аллильный комплекс сам по себе значительно менее активен, чем π -кротильный, что обусловлено наличием стадии иницирования (присоединение первой молекулы мономера). Следует ожидать, что при больших глубинах полимеризации кинетические кривые должны иметь более ясно выра-

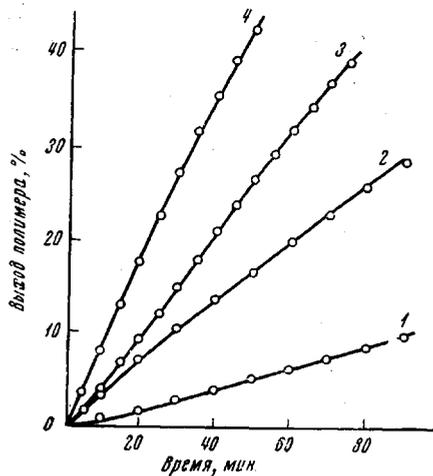


Рис. 4. Влияние трихлорацетата никеля (ТХА) на скорость полимеризации бутадиена при 30° в толуоле под действием $C_4H_7Ni_{2n-1}NiOSOCl_2$. Концентрация бутадиена — 4 моль/л, концентрация катализатора — $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, молярное соотношение катализатор : ТХА = 1 : 1

1 — $C_4H_7NiOSOCl_2$ (I) без добавок; 2 — $C_4H_7NiOSOCl_2$ (II) без добавок; 3 — I + ТХА; 4 — II + ТХА

женный автокаталитический характер. ТХА существенно ускоряет процесс полимеризации, но эффект действия значительно ниже, чем в случае *бис-π*-аллилникельгалогенидов, которые сами по себе значительно менее активны, чем комплексы с трихлорацетатным «анионом».

Экспериментальная часть

Безводные галогениды никеля получали обезвоживанием кристаллогидратов по методике [17] и использовали в твердом виде.

Хлористый алюминий возгоняли в вакууме и использовали в виде раствора в бензоле.

$TiCl_4$ перегоняли над медной стружкой по методике [17] и использовали в виде раствора в бензоле.

Бензол и толуол очищали встряхиванием с серной кислотой, с последующей многократной промывкой водой, затем сушили прокаленным $CaCl_2$, перегоняли и окончательно высушивали прокаленной окисью алюминия и металлическим натрием.

Пентан перегоняли и последовательно сушили $CaCl_2$ окисью алюминия и металлическим натрием.

Диэтиловый эфир очищали от перекисей пропусканием через колонку, заполненную хроматографической окисью алюминия, затем сушили металлическим натрием.

Растворители хранили в атмосфере сухого аргона в сосуде Шленка над натриевой проволокой. Константы использованных растворителей соответствовали литературным данным.

Аллилмагнийбромид получали из аллилбромида и металлического магния по методике [18]. Кротилмагнийхлорид получали из кротилхлорида и металлического магния по методике [19].

Бис-π-аллилникель получали из аллилмагнийбромида и безводного хлористого никеля в реакторе с магнитной мешалкой без доступа воздуха, мольное соотношение $NiCl_2 : C_3H_5MgBr = 2 : 1$. Синтез проводили следующим образом. В отгнанный и заполненный сухим аргоном реактор засыпали хлористый никель, заливали эфир, погружали реактор в термостат с температурой -30° и при перемешивании к суспензии $NiCl_2$ в эфире в течение 2 час. прикапывали раствор аллилмагнийбромида в эфире. Затем смесь перемешивали еще в течение 3 час., раствор переводили в сухую ампулу через стеклянный фильтр № 3. Эфир полностью удаляли и заменяли пентаном. В растворе определяли содержание *бис-π*-аллилникеля разложением части раствора 6 н. азотной кислотой и определением в газе пропилена, а в жидкой фазе — никеля. Соотношение пропилена и никеля 2 : 1 и отсутствие в растворе магния и брома указывало на то, что в растворе содержался только *бис-π*-аллилникель. В большинстве последующих опытов использовали этот раствор. Для некоторых опытов *бис-π*-аллилникель возгоняли в вакууме.

Бис-π-кротилникель получали из кротилмагнийхлорида и безводного хлористого никеля по такой же методике, как и *бис-π*-аллилникель. В работе использовали раствор *бис-π*-кротилникеля в пентане, не содержащий магния и хлора.

π-аллильные комплексы никеля общей формулы $C_nH_{2n-1}NiX$, содержащие различные «анионы», получали взаимодействием *бис-π*-аллил- или *бис-π*-кротилникеля с соответствующей кислотой при равном мольном соотношении реагентов. Взаимодействие проводили следующим образом. В ампулу, соединенную с вакуумной гребенкой, заливали раствор *бис-π*-аллилникеля в пентане, затем пентан отгоняли и заменяли толуолом; к раствору *бис-π*-аллилникеля в толуоле, охлажденному до $-30 \div -40^\circ$, приливали расчетное количество раствора кислоты в толуоле, после чего повышали температуру в ампуле до $+20^\circ$, при этом желтая окраска раствора переходила в более темную, выпадал осадок и выделялся пропилен. Хроматографическим анализом периодически определяли количество выделившегося пропилена, и по нему судили о ходе взаимодействия.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах или дилатометрах. Заполнение ампул производили на вакуумной гребенке, позволявшей работать без доступа воздуха и влаги. При полимеризации в присутствии твердых галогенидов заполнение производили следующим образом. В сухую запаянную аргоном ампулу вводили навеску галогенида, затем ампулу вакуумировали, заливали раствор *бис-π*-кротилникеля, выдерживали 20 мин. при 20° , заливали растворитель и конденсировали бутадием, после чего ампулу запаивали и помещали в термостат. При использовании растворимых галогенидов к раствору *бис-π*-кротилникеля приливали раствор галогенида, а далее поступали так, как описано выше. При полимеризации под влиянием *π*-аллильных комплексов, содержащих различные «анионы», комплексы получали непосредственно в реакционной ампуле, затем отгоняли большую часть растворителя для удаления выделившегося газа, заливали свежий растворитель и конденсировали бутадием.

Полимеры выделяли путем выливания содержимого ампулы после полимеризации в метиловый спирт; выделившийся полимер несколько раз промывали свежим метиловым спиртом, стабилизировали добавкой неозона Д и высушивали в вакууме до постоянного веса. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии. Характеристическую вязкость полимеров определяли в толуоле при 25° .

Выводы

1. Показано, что *бис*- π -кротилникель в комбинации с кислотами Льюиса и солями различных металлов является катализатором стереоспецифической полимеризации бутадиена. Эффективность и стереоспецифичность действия аналогичны системам, содержащим π -аллилникельгалогениды.

2. Синтезированы π -аллильные комплексы, содержащие у атома никеля различные «анионы», и показано, что эти соединения в отсутствие активирующих добавок являются более эффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации бутадиена, чем π -аллилникельгалогениды. Изучена стереоспецифичность их действия в зависимости от природы «аниона».

3. Установлено, что π -аллилникельтолуолсульфонат при хранении диспропорционирует с образованием *бис*- π -аллилникеля, являющегося катализатором циклической тримеризации бутадиена.

4. Изучены основные кинетические закономерности процесса полимеризации бутадиена под влиянием π -кротилникельтрихлорацетата. Скорость процесса характеризуется первым порядком по катализатору; суммарная энергия активации равна 11 ккал/моль.

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

Поступила в редакцию
13 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер и др., *Высокомолек. соед.*, **6**, 2202, 1964.
2. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, *Докл. АН СССР*, **161**, 583, 1965.
3. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1965, 1507.
4. А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, *Докл. АН СССР*, **175**, 859, 1967.
5. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, **170**, 344, 1966.
6. О. К. Шараев, А. В. Алферов и др., *Докл. АН СССР*, **177**, 140, 1967.
7. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, **177**, 361, 1967.
8. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, *Высокомолек. соед.*, **Б9**, 784, 1967.
9. Е. И. Тинякова, А. В. Алферов, Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, и др., *J. Polymer Sci.*, **C16**, 2625, 1967.
10. Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1967, 2130.
11. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1968, 1421.
12. В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, М. И. Лобач, Н. Н. Чеснокова, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 413*.
13. Н. П. Сямакова, М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, 588, 1968.
14. J. P. Durand, Ph. Teuysié, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 299, 1968.
15. А. В. Волков, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, **183**, 1083, 1968.
16. G. Wilke, V. Bogdanovic, *Angew. Chem.*, **73**, 756, 1961.
17. *Руководство по неорганической химии*, под ред. Г. Брауэра, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 552, 707.
18. *Синтезы органических препаратов*, Сб. 8, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 41.
19. W. I. Young, S. Winstein, A. N. Prater, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 239, 1936.

STEREOSPECIFIC BUTADIENE POLYMERIZATION CAUSED BY π -ALLYL NICKEL COMPLEXES WITH DIFFERENT LIGANDS

V. Ya. Yakovlev, B. A. Dolgoplosk, E. I. Tinyakova, O. N. Yakovleva

Summary

Butadiene polymerization caused by π -allylnickel complexes with different ligands has been studied. Activity and stereospecificity of the complexes depend on the ligands nature. The main kinetic dependences of polymerization in presence of π -crotylnickeltrichloroacetate have been studied.