

УДК 66.095.26:678.76

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА*И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск*

Применяемые для стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов разнообразные системы Циглера — Натта, состоящие из алюминийорганических соединений и солей переходных металлов, включают в себя и соединения хрома. К ним относятся галогениды хрома и растворимые в углеводородах комплексные соединения хрома — ацетилацетонаты (ац. ац.), карбонилы, комплексы с пиридином и т. п. [1]. Сложность состава систем не позволила до сих пор наметить экспериментальные подходы к изучению природы каталитических комплексов и механизма их действия. Из указанных систем наиболее подробно изучена в процессе полимеризации бутадиена система R_2Al — (ац. ац.)₃Cr [2, 3]. Авторы пришли к заключению, что каталитический комплекс состоит из одной молекулы соединения хрома и трех молекул триалкилалюминия, и что рост цепи протекает по связи C—Al, причем на каждой молекуле комплекса одновременно формируется от 3 до 6 растущих цепей. Авторы работы [3] допускают возможность существования каталитически активных комплексов ацетилацетоната хрома, содержащих от 1 до 6 молекул триалкилалюминия.

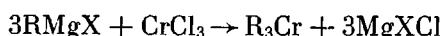
На примере хромокисного катализатора (CrO_3 на алюмосиликате) уже давно было показано, что стереоспецифический катализ может быть осуществлен и без применения алюминийорганических соединений или гидридов алюминия. Указанный катализатор нашел широкое применение для стереоспецифической полимеризации этилена и пропилена. В случае бутадиена он приводит к образованию кристаллического *транс*-полимера [4]. Исследования, посвященные изучению механизма действия этого катализатора, привели к заключению, что активными центрами полимеризации являются атомы хрома в более высоком, чем Cr^{II} , валентном состоянии (Cr^V и Cr^VI) [5—7].

В настоящее время становится ясным, что основную роль в процессе полимеризации играют соединения переходного металла. Представляется несомненным, что рост цепи должен совершаться через стадию нескольких необычных металлоорганических соединений, так как обычные алкильные производные хрома весьма нестойки и легко разлагаются в момент синтеза. До сих пор недостаточно выяснены факторы, которые могут привести к стабилизации алкильного производного хрома при полимеризации олефинов. При полимеризации диенов, когда растущая цепь содержит двойную связь, сопряженную со связью C—Cr, возникают условия для образования π -аллильных комплексов хрома, достаточно стабильных при обычных температурах.

Изучение каталитического действия π -аллильных комплексов переходных металлов представляет особый интерес в связи с тем, что они сами по себе могут моделировать структуру активных центров полимерной цепи. Каталитический эффект и стереоспецифичность действия подобных систем были изучены на примере π -аллильных производных никеля и некоторых других металлов [8—10] и впервые нами — на примере π -аллильных производных хрома [10—12].

Настоящее исследование посвящено более подробному изучению процесса полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных и π -кротильных комплексов хрома.

Поли- π -аллильные соединения хрома, не содержащие атомов галогенов, получали из алкенилмагнийгалогенидов и безводного хлорного хрома при низких температурах:



Полученные соединения очищали перекристаллизацией из пентана.

Стереоспецифичность действия π -аллильных комплексов хрома. Поли- π -аллильные комплексы. Трис- π -ал-

лил- и *транс*- π -кротилхром являются эффективными катализаторами полимеризации бутадиена при 20—40° (табл. 1).

В процессе полимеризации образуется низкомолекулярный кристаллический полимер, содержащий 80—83% 1,2-звеньев и 17—20% 1,4-*транс*-звеньев при полном отсутствии *цис*-звеньев. При введении в систему очень малого количества кислорода (1 моль О₂ на 2 моля *транс*- π -кротилхрома) система становится гетерогенной (выпадает осадок) и наблюдается полное обращение стереоспецифичности действия — образуется кристаллический *транс*-полибутадиен. В связи с трудностью полного освобождения

Таблица 1

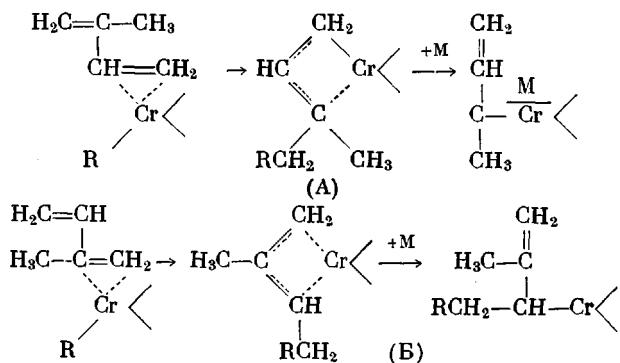
Стереоспецифичность действия поли- π -аллильных систем

(Растворитель — толуол, концентрация бутадиена в растворе — 2,5 моль/л, концентрация изопрена — 2,7 моль/л, концентрация хрома — 4·10⁻³ моль/л)

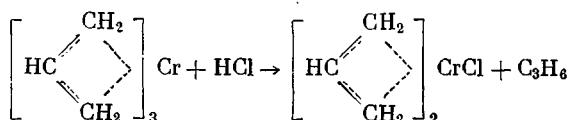
π -Аллильное соединение	Мономер	Температура полимеризации, °C	Продолжительность процесса, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %			
					1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-	3,4-
$(C_4H_7)_3Cr$	C_4H_8	40	1,0	72,0	0	19	81	—
		20	7,5	66,0	0	17,5	82,5	—
		20	2,0	29,5	0	17,5	82,5	—
		20	2,0	27,5	0	20	80	—
		50	5,0	10,5	0	92,5	7,5	—
Сумма <i>цис</i> - и <i>транс</i> -звеньев								
$(C_4H_7)_3Cr$	C_5H_8	50	7,0	83,0	35		28	37

системы от следов кислорода в процессе синтеза π -аллильного комплекса и полимеризации не исключена возможность, что образование до 20% *транс*-звеньев связано с возникновением в системе нового активного центра — продукта реакции π -аллильного комплекса со следами кислорода. В этом случае при полимеризации может образовываться смесь молекул, различающихся по структуре цепи. В связи с низким молекулярным весом полимера нам не удалось разделить их методом дробного фракционирования.

Таким образом, поли- π -аллильные комплексы хрома являются стереоспецифическими катализаторами преимущественно 1,2-полимеризации бутадиена. При полимеризации изопрена система менее стереоспецифична. Образующийся полимер содержит 37% 3,4-звеньев и 28% 1,2-звеньев. Исходя из выдвинутых ранее представлений о механизме стереорегулирования [13], примерно одинаковое количество 1,2- и 3,4-звеньев указывает на равную вероятность образования двух типов π -аллильных активных центров (А и Б), обусловленных координацией мономера двойными связями 1—2 и 3—4



Стереоспецифичность действия производных π -аллильных комплексов хрома. При действии на *трист- π -аллилхром* растворов хлористого водорода или трихлоруксусной кислоты в толуоле гладко протекает реакция замещения π -аллильной группы соответствующим «анионом»:



Полнота реакции иллюстрируется данными о количестве выделяющегося пропилена (растворитель — толуол, температура реакции — 20°, продолжительность 20 мин.):

Мольное соотношение реагирующих	$(\text{C}_8\text{H}_5)_3\text{Cr}$	и HCl	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Выход пропилена, % от теории			99,2	92,5	95,5

В табл. 2 приводятся данные о стереоспецифичности действия π -аллильных производных хрома, полученных в результате их реакции с кислотами, а также в присутствии трихлорацетатов цинка и марганца. Соли трихлоруксусной кислоты, как было показано на примере π -аллилникельхлорида [14], приводят к изменению стереоспецифичности действия систем

Таблица 2

Стереоспецифичность действия производных *трист- π -аллил-и-трист- π -кротилхрома*
(Растворитель — толуол, концентрация бутадиена в растворе — 2,7 моль/л,
концентрация хрома — 0,5—1,0 мол. % от бутадиена)

π -Аллильное соединение (K)	Второй компонент (X)	Мольное отношение K/X	Темпера- тура поли- меризации °C	Продол- житель- ность про- цесса, часы	Выход поли- мера, %	Содержание звеньев, %		
						1,2-	1,4-цис	1,4-транс
$(\text{C}_8\text{H}_7)_3\text{Cr}$	—	—	50	13	66,5	83	0	17
	HCl	1:1	50	18	54,5	67	14	19
	HCl	1:1,5	20	18	5,0	20	51,5	28,5
	HCl	1:2	50	9	12,9	4,5	90	5,5
	HCl	1:2	50	8	6,1	5,5	85	9,5
$(\text{C}_8\text{H}_5)_3\text{Cr}$	HCl	1:1	50	8	30,7	60	14	26
	HCl	1:1,5	50	11	11,5	41	30	29
$(\text{C}_8\text{H}_7)_3\text{Cr}$	CCl_3COOH	1:1	50	18	4,0	4	89	7
	CCl_3COOH	1:1	50	9	6,8	3	93	4
$(\text{C}_8\text{H}_7)_3\text{Cr}$	$(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	1:1	50	9	39,0	13,5	82	4,5
	$(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	1:1	50	9	5,0	25	64	11
	$(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	1:1	50	9	64,0	2	96	2
	$(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	1:1	50	9	4,4	6	83	11

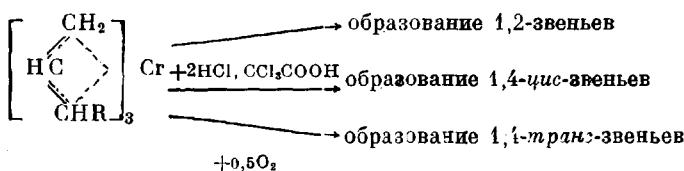
в сторону увеличения количества цис-звеньев и к значительному повышению скорости полимеризации (образование комплекса с переносом заряда).

Хотя химический эквивалент хрома не меняется при замещении π -аллильной группы галогеном или другим «анионом», эту реакцию следует рассматривать как процесс окисления, так как она сопровождается уменьшением количества электронов на внешних орбитах металла и увеличением на нем положительного заряда. Как видно из приведенных данных, замещение двух π -аллильных групп хлором или одной π -аллильной группы трихлорацетатным «анионом» приводит к полному обращению стереоспецифичности действия. Системы становятся стереоспецифичными для цис-полимеризации. Аналогичные изменения наблюдаются в случае солей трихлоруксусной кислоты, однако в данном случае представляется неясным, связано ли это с обменной реакцией перехода трихлорацетатного «аниона» к хрому или с образованием комплекса с переносом заряда. Оба

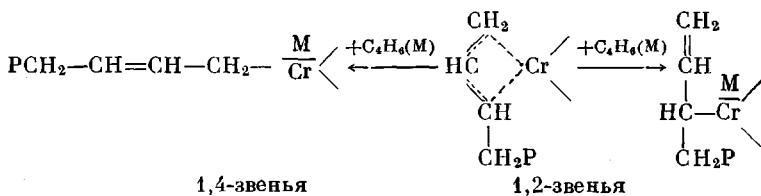
эти варианта предусматривают повышение положительного заряда на атоме хрома. Сильное понижение эффективности систем при замещении π-аллильных групп галогеном и трихлорацетатным «анионом» связано не только с уменьшением количества реакционных групп, но, по-видимому, главным образом с переходом систем в гетерогенное соединение.

Выше уже отмечалось, что система *транс*-п-кротилхром — кислород при мольном соотношении компонентов 2 : 1 приводит к кристаллическому *транс*-полибутадиену, т. е. система столь же стереоспецифична для полимеризации, как CrO₃ на алюмосиликате. Изучение спектров ЭПР системы *транс*-п-аллилхром — кислород не дало пока однозначного ответа на вопрос о валентном состоянии металла в образующемся катализическом комплексе. Можно лишь отметить, что полученные нами данные, по крайней мере, для систем, приводящих к 1,2- и 1,4-*цис*-полимеризации, показывают, что катализ обусловлен наличием хрома в более восстановленном состоянии, чем Cr^{III}. Можно полагать, что и в системе *транс*-п-кротилхром — кислород, приводящей к *транс*-формированию звеньев, хром также находится в валентном состоянии не выше 3, учитывая малую вероятность существования в растворе восстановленных π-аллильных состояний металла Cr^V. Вывод о том, что катализическая активность хромокисного катализатора в процессе полимеризации этилена обусловлена ионами Cr^{III}, сделан в работе [15].

Таким образом, полученные результаты показывают, что на одном и том же переходном металле (хроме) в зависимости от природы связанных с ним лигандов могут быть реализованы все возможные структуры с сохранением высокой стереоспецифичности действия:



Хотя пока еще нет данных, позволяющих с достаточной достоверностью рассматривать механизм элементарных актов в процессе стереорегулирования, можно полагать, что для 1,2- и 1,4-стереорегулирования решающим является путь разрушения π-аллильного комплекса в момент координации с мономером. Очевидно, что вхождению мономера в полимерную цепь должна предшествовать стадия разрушения π-аллильного комплекса с образованием менее устойчивых (и более реакционноспособных) σ-связей. Подобный переход с наибольшей вероятностью будет осуществляться в момент координации на атоме хрома электронодонорного соединения, каким является в частности мономер (бутадиен). В момент координации мономера распад π-аллильного комплекса может протекать по двум неравнозначным связям C—Me, реализуя образование либо 1,4-, либо 1,2-звеньев.



Образование 1,4-*цис*-звеньев характерно для соединений хрома, содержащих сильные электроотрицательные лиганды, что соответствует большему положительному заряду на атоме металла. По-видимому, как это было отмечено [13] применительно к переходным металлам вообще, *цис*-формирование звеньев осуществляется в тех случаях, когда диен координируется на переходном металле обеими двойными связями, а *транс*-фор-

мирование — при координации диена одной двойной связью. Следует, однако, отметить, что достоверное выяснение механизма стереорегулирования требует поиска новых более прямых экспериментальных подходов.

Миграция π-аллильной группы от хрома к другому переходному металлу. При добавлении к раствору *трист-π-кротилхрома*

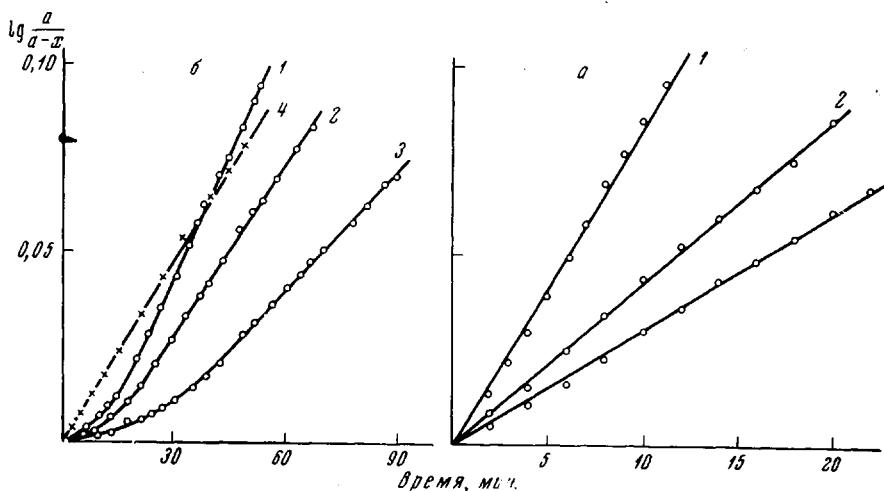
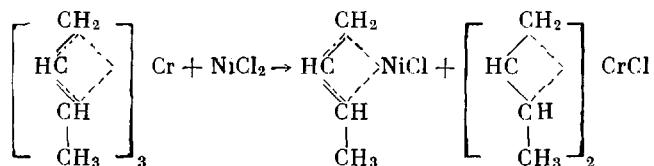


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена в толуоле при 20°:

a — в присутствии *трист-π-кротилхрома*, $[(C_4H_7)_3Cr] = 7,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация бутадиена, моль/л: 1,5 (1), 2,5 (2) и 4,0 (3); *б* — в присутствии *трист-π-аллильхрома* (1–3) и *трист-π-кротилхрома* (4); концентрация бутадиена 2,5 моль/л, концентрация $(C_3H_5)_3Cr$, моль/л · 10^{-3} : 5,0 (1), 4,0 (2), 3,0 (3); концентрация $(C_4H_7)_3Cr = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4)

хрома безводного хлористого никеля протекает обменная реакция с частичным переходом соединения никеля в раствор [11]:



Таким образом, в системе образуются активные центры с различной стереоспецифичностью действия. Изучение эффекта действия таких систем дало следующие результаты (табл. 3).

В связи с тем, что взаимодействие $(C_4H_7)_3Cr$ с NiX_2 проводили в условиях значительного избытка галогенида никеля, процесс полимеризации протекал, по-видимому, только на «никелевых» активных центрах. Полученные результаты по микроструктуре цепи соответствуют в основном данным, полученным при полимеризации бутадиена под влиянием соответствующих π-аллильных комплексов никеля, а именно, наблюдается образование *цис*-структур в случае хлорпроизводных и преимущественно *транс*-структур в случае бром- и иодпроизводных [16]. Осложняющим моментом является образование комплексов π-кротилникельгалогенидов с галогенидами никеля, что оказывает влияние на характер стереорегулирования [17].

Кинетическое изучение процесса полимеризации бутадиена под влиянием поли-π-аллильных соединений хрома. Кинетику полимеризации бутадиена на *трист-π-аллиль-* и *трист-π-кротилхроме* изучали дилатометрически в интервале температур 20–40°. Концентрацию мономера изменяли от 1,5 до 4,0 моль/л, а концентрацию катализатора — от $2 \cdot 10^{-3}$ до $7,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. На рис. 1 пред-

ставлены типичные полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых процесса полимеризации бутадиена на *трист- π -аллил-* и *трист- π -квотилхроме*. Полулогарифмические анаморфозы представляют собой прямые линии до глубин превращения около 20%, т. е. изменение концентрации мономера во времени подчиняется уравнению первого порядка. Из рис. 1, б видно также, что для *трист- π -аллилхрома* характерен индукционный период, связанный с первым актом присоединения молекулы бутадиена к *трист- π -аллилхрому*. Отсутствие индукционного периода в случае *трист- π -квотилхрома* указывает на то, что по реакционной способности он достаточно хорошо моделирует растущую полимерную цепь. Естественно, что скорость полимеризации бутадиена на $(C_3H_5)_3Cr$ для стационарного участка кинетической кривой не отличается от таковой (при тех же самых условиях) для *трист- π -квотилхрома* (прямые 2 и 4 на рис. 1, б).

На рис. 2 представлена зависимость скорости полимеризации от температуры. Суммарная энергия активации процесса, оказавшаяся равной 19 ккал/моль, совпадает с энергией активации процесса полимеризации бутадиена на растворимой системе $Cr(\text{ап. ап})_3 + Al(C_2H_5)_3$ (20 ккал/моль) [3].

При изучении кинетики расходования аллильных групп в процессе полимеризации было установлено, что все π -аллильные группы фронтально участвуют в актах инициирования (рис. 3). Из

Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ при полимеризации бутадиена в толуоле под влиянием *трист- π -квотилхрома*. Концентрация мономера 2,5 моль/л, концентрация $(C_4H_7)_3Cr - 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

рис. 3 видно, что уже при малых глубинах полимеризации (8–10%) почти все π -аллильные группы вступили в реакцию.

Независимость скорости полимеризации от концентрации мономера (рис. 4) может быть объяснена тем, что из двух последовательных стадий процесса — комплексообразования мономера с активным центром и вхождения его в цепь, последняя протекает с наименьшей скоростью и определяет общую скорость процесса. На рис. 5 представлена зависимость скорости полимеризации бутадиена от концентрации катализатора; как видно, скорость полимеризации прямо пропорциональна квадрату концентрации катализатора. Для π -аллилникельгалогенидов порядок по катализатору равен 0,5 [18]. Это позволило сделать вывод о том, что катализ осуществляется мономерной формой комплекса, находящегося в равновесии с димерной. Для π -аллилникельтрихлорацетата [19] и комплекса π - C_4H_7NiCl с трихлорацетатом никеля [20] порядок по катализатору, равен 1. Установленный нами второй порядок по катализатору по-видимому, указывает на то, что реакция роста цепи происходит на

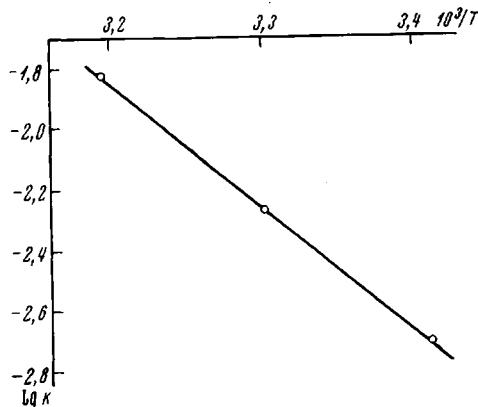


Таблица 3

Полимеризация бутадиена под влиянием систем *трист- π -квотилхром—галогениды никеля*
(Растворитель — толуол, концентрация бутадиена в растворе 2,7 моль/л, концентрация хрома — 0,2 моль % от бутадиена; 50°, мольное отношение $(C_4H_7)_3Cr$: галогенид Ni = 1:20)

Добавка к $(C_4H_7)_3Cr$	Продолжительность процесса, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
			1,2-	1,4-цис	1,4-транс
NiCl ₂	2	45,6	6	92	2
NiBr ₂	17	3,6	5	0	95
NiJ ₂	17	4,2	2,5	58,5	39

ростью и определяет общую скорость процесса. На рис. 5 представлена зависимость скорости полимеризации бутадиена от концентрации катализатора; как видно, скорость полимеризации прямо пропорциональна квадрату концентрации катализатора. Для π -аллилникельгалогенидов порядок по катализатору равен 0,5 [18]. Это позволило сделать вывод о том, что катализ осуществляется мономерной формой комплекса, находящегося в равновесии с димерной. Для π -аллилникельтрихлорацетата [19] и комплекса π - C_4H_7NiCl с трихлорацетатом никеля [20] порядок по катализатору, равен 1. Установленный нами второй порядок по катализатору по-видимому, указывает на то, что реакция роста цепи происходит на

какой-то димерной форме комплекса, находящегося в равновесии с основной мономерной формой. Таким образом, скорость полимеризации бутадиена на *трист- π -аллил(π-кротил)хроме* выражается уравнением:

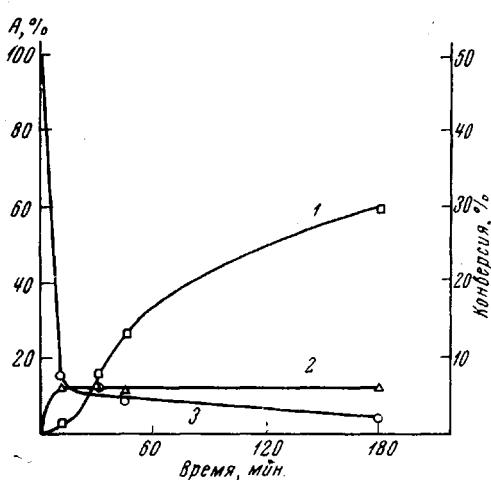
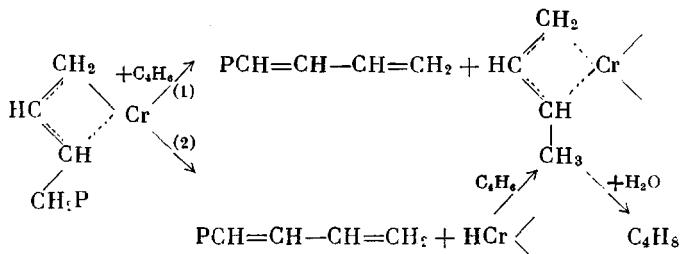


Рис. 3. Расход аллильных групп в процессе полимеризации бутадиена под влиянием *трист- π -аллилхрома* при 20°. Концентрация бутадиена — 7,0 моль/л, концентрация $(C_3H_5)_3Cr$ — $7,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

1 — выход полимера; выход бутенов (2) и пропилена (3) в % от всех аллильных групп в $(C_3H_5)_3$:

ванием реакционноспособного гидрида хрома молекулу бутадиена с образованием кротильного производного хрома. Синтез *трист- π -кротилхрома* из гидрида хрома был описан в работе [21].



Как в том, так и в другом случае наряду с кротильным производным хрома должен образовываться полимер, содержащий на концах цепи соединенные двойные связи. Содержание последних было количественно определено реакцией с малеиновым ангидридом.

Таблица 4

Присоединение малеинового ангидрида (МА) к сопряженным двойным связям в различных образцах полимера

Навеска полимера, г	Навеска МА, г	Присоединилось МА, % от теории	Мол. вес, рассчитанный по сопряженным двойным связям	Мол. вес, вискозиметрически	Мол. вес (эбулиоскопически)
1,9788	0,0635	53,5	5750	—	8000
1,7136	0,0537	45,5	6900	3020	—
2,6472	0,0806	59,0	5500	6300	9000

В табл. 4 представлены результаты некоторых опытов по присоединению малеинового ангидрида к полимеру, а также сопоставлены молекулярные веса, полученные эбулиоскопическим и вискозиметрическим методами, с молекулярным весом, рассчитанным на основе реакции с малеиновым ангидридом. В последнем случае условно принимали, что в каждой полимерной молекуле содержится одна сопряженная система двойных связей.

Поскольку все аллильные группы фронтально участвуют в реакции полимеризации, а количество π -кротильных групп, соответствующее количеству выделившегося бутена (8—10%), практически постоянно в ходе реакции, отношение исходного количества аллильных групп, принятого за 100%, к выходу бутенов пред-

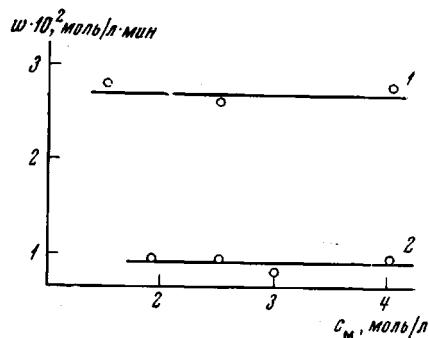


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации бутадиена при 20° под влиянием три- π -кротилхрома (1) и три- π -аллилхрома (2) от концентрации мономера (c_M) [$(C_6H_7)_3Cr = 7,0 \cdot 10^{-3}$; $(C_3H_5)_3Cr = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л]

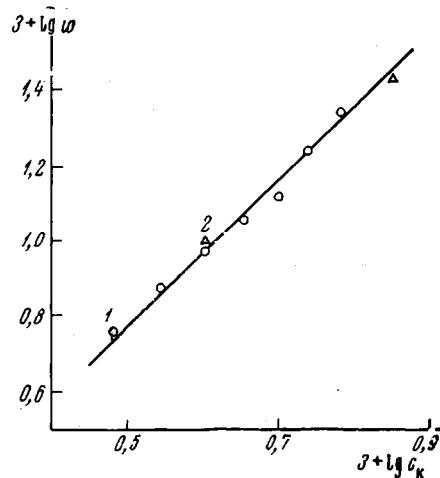


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации бутадиена при 20° от концентрации катализатора (c_K). Концентрация бутадиена — 2,5 моль/л:
1 — три- π -аллилхром; 2 — три- π -кротилхром

ставляет собой не что иное, как средний коэффициент полимеризации. Молекулярные веса, рассчитанные таким образом, составляют величину около 600—700. Молекулярные веса, определенные эбулиоскопическим и вискозиметрическим методами, были выше в 5—10 раз. Наиболее вероятной причиной таких расхождений является участие полимера в актах роста цепи в связи с наличием на конце цепи сопряженной диеновой группировки.

Экспериментальная часть

Бензол и толуол взвешивали с серной кислотой, затем промывали 2 н. раствором соды и водой, сушили хлористым кальцием, перегоняли и досушивали прокаленной окисью алюминия и металлическим натрием.

Пентан перегоняли, а затем последовательно сушили хлористым кальцием, окисью алюминия и металлическим натрием.

Серный эфир очищали от перекисей пропусканием через колонку, заполненную хроматографической окисью алюминия, сушили прокаленной окисью алюминия и металлическим натрием.

Все растворители хранили в сосудах Шленка над натриевой проволокой в атмосфере аргона.

Аргон очищали на установке высокого давления, включающей 8 колонн, заполненных последовательно хром-никелевым катализатором, силикагелем и молекулярными ситами 4 Å.

Бутадиен хранили над прокаленным силикагелем и перед употреблением перегоняли в вакууме.

Безводный хлорный хром получали пропусканием паров CCl_4 над нагретым до 500° гидратом хлорного хрома $(CrCl_3 \cdot 6H_2O)$ по методике [21].

Кристаллогидраты галогенидов никеля обезвоживали по методике [23] и использовали в твердом виде.

Аллилмагнийбромид и кротилмагнийхлорид получали по реакции Гриньера из металлического магния и, соответственно, бромистого аллила и хлористого кротила [24, 25].

Трис- π -аллилхром синтезировали из аллилмагнийбромида и безводного хлорного хрома при -30° [6]. К раствору C_3H_5MgBr в эфире постепенно в течение 3—4 час. приливали суспензию хлорного хрома в эфире. По окончании реакции раствор полученного *трист- π -аллилхрома* в эфире отфильтровывали через фильтр Шотта № 3 от образовавшегося хлористого магния и непрореагировавшего $CrCl_3$. Эфир удаляли отгонкой в вакууме при давлении 1 мм рт. ст., сухой остаток растворяли в пентане и перекристаллизовывали охлаждением до -80° .

Синтез *трист- π -кротилхрома* из C_4H_7MgCl и безводного $CrCl_3$ проводили аналогичным образом при -78° .

Растворы *трист- π -аллил-* и *трист- π -кротилхрома* в толуоле и пентане хранили в запаянных стеклянных ампулах при -78° .

π -Аллильные комплексы хрома, содержащие различные «анионы» (R_nCrX_{3-n} , где R — аллил или кротил, а X — хлор или трихлорацетат), получали взаимодействием поли- π -аллильных комплексов с соответствующими кислотами, растворенными в толуоле.

Все опыты проводили на обычной вакуумной установке, откачиваемой до давления 10^{-3} мм рт. ст.

Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах или дилатометрах. Растворитель и раствор *трист- π -аллил(кротил)хрома* заливали из сосудов Шленка, бутадиен или изопропен переконденсировали из мерника. При полимеризации в присутствии твердых галогенидов никеля последние вводили в ампулу, заполненную сухим аргоном, затем ампулу вакуумировали, после чего добавляли остальные компоненты.

Полимеры выделяли выливанием содержимого ампулы (дилатометра) в метиловый спирт. Выделившийся полимер промывали несколько раз метанолом и высушивали в вакууме.

Микроструктуру полученных полимеров определяли методом ИК-спектроскопии. Расчет количеств различных стереоизомеров проводили по полосам поглощения 10,3 (для 1,4-транс-звеньев), 11,0 (для 1,2-звеньев и 13,5 мк (для 1,4-цик-звеньев).

Характеристические вязкости полимеров определяли в толуоле при 25° ; эбулисскоопические измерения молекулярных весов проводили в бензоле.

Определение количества сопряженных двойных связей полимера по реакции с малеиновым ангидридом проводили по методике [27].

Выводы

1. Показано, что *трист- π -аллилхром* и *трист- π -кротилхром* являются стереоспецифическими катализаторами 1,2-полимеризации бутадиена.

2. Показано, что замена π -аллильных лигандов электроотрицательными «анионами» $(Cl^-, CCl_3C\begin{array}{l} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} O^-)$ приводит к изменению стереоспецифичности действия системы в сторону цис-стереорегулирования. В присутствии малых количеств кислорода система становится стереоспецифичной для транс-стереорегулирования.

3. На примере систем *трист- π -кротилхром* — галогениды никеля показана возможность миграции активного центра от атома хрома к никелю с изменением стереоспецифичности действия системы.

4. Изучена кинетика полимеризации бутадиена под влиянием *трист- π -аллил(кротил)хрома*.

5. На основе экспериментальных данных рассмотрен механизм стереорегулирования и реакции переноса цепи в процессе полимеризации.

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

Поступила в редакцию
30 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiore, *Chimica e industria*, **41**, 1163, 1959.
2. G. Sartori, G. Costa, Z. *Elektrochem.*, **63**, 108, 1959.
3. C. E. H. Bowin, A. M. North, J. S. Walker, *Polymer*, **5**, 419, 1964.
4. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, А. И. Марей, М. З. Альтшуллер, *Докл. АН СССР*, **124**, 595, 1959.
5. T. Shiba, C. C. Shih, K. Iakashima, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 1033, 1966.
6. P. Cosse, L. van Reijen, *Actes du Deuxième Congrès International de Catalyse*, Paris, **2**, 1679, 1960.

7. Г. К. Боресков, Ф. М. Буканаева, В. А. Дзисько, В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, Кинетика и катализ, 5, 434, 1964.
8. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
9. L. Roggi, G. Natta, M. C. Gallazzi, Chimica e industria, 46, 428, 1964.
10. И. А. Орешкин, И. Я. Островская, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 173, 1349, 1967.
11. И. А. Орешкин, Г. М. Черненко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 169, 1102, 1966.
12. Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2130.
13. И. И. Моисеев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 173, 1087, 1967.
14. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 361, 1967.
15. K. G. Messerger, J. Polymer Sci., 4, 3047, 1960.
16. 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.
17. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 170, 344, 1966.
18. А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
19. В. А. Яковлев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, О. Н. Яковleva, Высокомолек. соед., A11, 1645, 1969.
20. Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 591, 1968.
21. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A9, 633, 1967.
22. Неорганические синтезы, под ред. Д. И. Рябчикова, Изд-во иностр. лит., 1958, сб. 2, стр. 187.
23. Руководство по неорганической химии, под ред. Браузера, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 552.
24. Синтезы органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1958, сб. 8, стр. 41.
25. W. I. Young, S. Winstein, A. N. Prater, J. Amer. Chem. Soc., 58, 289, 1936.
26. E. Kugras, P. Klinsch, Monatsberichte, 6, 736, 1964.
27. А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, Госхимиздат, 1950, стр. 192.

STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF DIENES CAUSED BY CROMIUM π -ALLYL COMPLEXES

I. A. Oreshkin, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk

Summary

Activity and stereospecific effect of the catalysts for butadiene polymerization based on chromium π -allyl complexes depends on the nature of the ligands bound to chromium atoms. Kinetics of butadiene polymerization on *tris*- π -allyl and *tris*- π -crotylcromium and the reaction mechanism have been considered.