

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАЛОХИНОНОВ
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ
ДЕЙСТВИЯ π -КРОТИЛНИКЕЛЬГАЛОГЕНИДОВ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

***A. Г. Азизов, О. К. Шарасев, Е. И. Тинякова,
Б. А. Долгоплоск***

В работе [1] показано, что *n*- и *o*-хлоранил и дигром-*n*-бензохинон вызывают значительное увеличение активности и изменение стереоспецифичности действия π -кротилникельхлорида и бромида в процессе полимеризации бутадиена. Было высказано предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) из π -кротилникельгалогенида и хинона, являющегося акцептором. Относительная эффективность изученных хинонов в процессе полимеризации находилась в зависимости от их сродства к электрону. Электронное сродство хинона, определяющее его акцепторные свойства и способность к образованию КПЗ, может быть охарактеризовано потенциалом полуволны при присоединении к молекуле акцептора первого электрона [2].

Представлялось важным изучить влияние на эффективность и стереоспецифичность π -кротилникельгалогенидов в реакции полимеризации бутадиена производных *n*-бензохинона, различающихся природой и числом атомов галоида.

При сливании растворов π -кротилникельгалогенидов и галохинонов в бензоле происходит быстрое выпадение осадков, являющихся катализаторами полимеризации. Состав образующихся осадков, которые представляют собой КПЗ, определяли методами криоскопического титрования [3] и фотоколориметрии [4]. В первом случае состав комплекса соответствует минимуму депрессии на кривой зависимости понижения точки замерзания раствора кротилникельхлорида в бензоле от числа молей введенного галохинона. Во втором случае катализитический комплекс формировался в

Таблица 1
Состав комплексов, образуемых из π -кротилникельгалогенидов в сочетании с различными хинонами

Хинон	$[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiCl}]_2$ хинон	$[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiI}]_2$ хинон
Бензохинон	1 : 1,4 (а) 1,12 : 1 (б)	—
2,5-Дихлорбензохинон	1 : 1,17 (а) 1,18 : 1 (б)	—
Хлоранил	1 : 1,12 (а)	1 : 1,26 (а)
Фторанил *	1 : 1,04 (а)	1 : 1,21 (а)

П р и м е ч а н и е. а — Фотоколориметрический метод; б — криоскопический метод. Формирование комплексов проводилось при комнатной температуре; в случае фторанила комплекс формировался в толуоле.

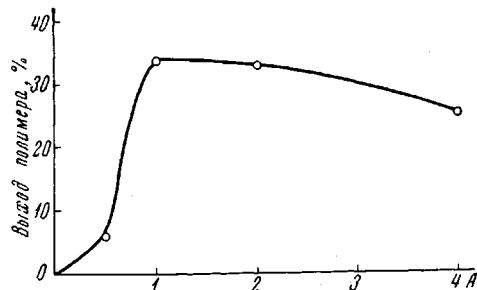
* Фторанил был синтезирован в Новосибирском институте органической химии СО АН СССР; авторы выражают благодарность за предоставление образца.

избытке хинона, при этом весь π -кротилникельгалогенид переходил в осадок. Количество хинона, вошедшего в состав комплекса, определяли по разности между количеством взятого и непрореагировавшего хинона. Концентрацию хинона в бензоле измеряли на приборе ФЭК-56.

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что мольное соотношение $[\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiCl}]_2$:хинон, определенное обоими методами, близко к единице, т. е. один моль бис-(π -кротилникельгалогенида) связывает один моль хи-

иона. При таком соотношении компонентов достигается максимальный выход полимера (рисунок).

В табл. 2 представлены результаты опытов по изучению эффективности систем на основе π -кротиленникельхлорида в сочетании с различными галоидными производными бензохинона. Каталитический комплекс формировался при 6° в течение 10 мин. при соотношении $[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2 : \text{хинон} = 1$, что соответствует найденному составу комплексов. Полимеризацию бутадиена проводили при -15° ; в этих условиях сам π -кротиленникельхлорид совершенно неактивен. Активность комплексов возрастает при переходе от бензохинона к его ди- и тетрагалоидзамещенным. В этом же ряду растет потенциал полуволны при присоединении первого электрона, т. е. электроноакцепторная способность хинонов. Активность тетрагалоидзамещенных хинонов сильно увеличивается в ряду иоданил < броманил < хлоранил < фторанил. Система с фторанилом характеризуется высокой активностью — в ее присутствии за 10 мин. выход полибутадиена составил 26%. Различие в эффективности тетрагалоидзамещенных производных бензохинона, характеризующихся практически одинаковыми значениями потенциала полуволны, связано, по-видимому, со стерическими затруднениями, возникающими при образовании КПЗ, особенно в случае иод- и бромзамещенных. Установленный ряд активности полностью симметричен росту констант образования комплексов тех же хинонов с гексаметилбензолом [5].



Зависимость глубины полимеризации бутадиена от мольного соотношения (A) компонентов каталитической системы хлоранил: $[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$. Концентрация бутадиена 5,7 моль/л; концентрация $[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2 - 0,575 \cdot 10^{-2}$ моль/л; продолжительность полимеризации 2 часа при -15° .

Таблица 2

Влияние различных хинонов на эффективность $[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2$ при полимеризации бутадиена
(Концентрация бутадиена в бензole — 5,7 моль/л, концентрация $[\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}]_2 - 0,15$ мол. % от бутадиена, температура полимеризации -15°)

Хинон	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев в полимере, %			$E_{1/2}$ при присоединении первого электрона к хинону [2], в	Константа образования комплексов гексаметилбензоил+хинон, л·моль ⁻¹ [5]
			1,4-час	1,4-транс	1,2-		
Бензохинон	20	3,1	95,5	3	1,5	-0,51	0,53
Дибромхинон	20	33	98,5	1	0,5	—	—
Дихлорхинон	20	44	98	1,5	0,5	-0,18	2,60
Иоданил	20	32	97,5	2	0,5	—	3,62
Броманил	4	23	97	2	1	0,00	6,66
Хлоранил	4	61,5	97	2	1	+0,01	10,27
Фторанил	10 мин.	26,5	98	1	1	-0,04	—

Введение хинонов приводит также к значительному увеличению активности π -кротиленникельиода. И в данном случае наибольшее активирующее действие оказывает фторанил — за 1,5 часа при -15° выход полимера составил 15%. Характерной особенностью систем π -кротиленникельиодид — хинон является изменение стереоспецифичности действия вплоть до полного ее обращения. π -Кротиленникельиодид, являющийся катализатором *транс*-полимеризации бутадиена, в присутствии хинонов

вызывает образование преимущественно 1,4-*цис*-полибутадиена. Обращение стереоспецифичности действия системы при полимеризации бутадиена под влиянием π -кротилникельиодида и ряда электроноакцепторов (иод, хлораль и др.) было показано ранее в работах [6, 7].

Таблица 3

**Микроструктура полибутадиенов, полученных на
[$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2$ в присутствии галоидпроизводных
n-бензохинона**

Каталитическая система	Содержание звеньев в полимере, %		
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-
[$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2$	0	95	5
[$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2$ — фторанил	97	2	1
[$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2$ — хлоранил	90	7	3
[$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2$ — иоданил	74	18	8

Полимер, полученный на системе π -кротилникельиодид — фторанил, содержит 97 % 1,4-*цис*-звеньев (табл. 3). Образование полимера с преимущественной 1,4-*цис*-структурой под влиянием комплекса [$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI}]_2$ — иоданил однозначно указывает на то, что ответственным за обращение стереоспецифичности является не обмен атомов галоида, а образование КПЗ. Этот вывод подтверждает также обращение стереоспецифичности в системе π -кротилникельиодид — I₂ [7].

Выводы

1. Методами фотоколориметрии и криоскопического титрования установлен состав каталитически активных для полимеризации бутадиена комплексов, отвечающий равномольному соотношению π -кротилникельгалогенид — галохинон.

2. Показано, что активирующее действие галохинонов на процесс полимеризации возрастает с увеличением сродства хинона к электрону. Уменьшение активирующего действия в ряду фторанил > хлоранил > броманил > иоданил объяснено увеличением стерических затруднений при комплексообразовании.

3. Показано, что галохиноны приводят к обращению стереоспецифичности действия π -кротилникельиодида (переход от *транс*- к *цис*-стереорегулированию).

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

Поступила в редакцию
14 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Шараев, А. В. Алферов, В. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, Докл. АН СССР, 177, 140, 1967.
2. М. Е. Ревер, J. Chem. Soc., 1962, 4540.
3. М. Усанович, Т. Сумарокова, Ю. Невская, Докл. АН СССР, 98, 617, 1954.
4. В. М. Пешкова, М. И. Громова, Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, Изд-во МГУ, 1965.
5. R. Foster, D. Hammick, P. Pascito, J. Chem. Soc., 1956, 3881.
6. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2584.
7. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1170.