

Измерения оптической активности проводили на спектрополяриметре PEPOL-60, растворитель — ДМФА (для ПОД и IV — 85%-ная муравьиная кислота), концентрация растворов 0,5—9,0 г/дл. Зависимость удельного вращения $[\alpha]_{589}$ от концентрации в пределах 0,05—9,00 г/дл не наблюдалась. Ошибка измерения $[\alpha]_{589} \pm 2-3\%$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Дисперсия оптического вращения и круговой диахроизм в органической химии, под ред. Г. Снатцке, «Мир», 1970, стр. 217, 333.
2. A. Foucaud, R. Roudaut, Compt. rend., C266, 726, 1968.
3. G. J. Bishop, B. J. Price, I. O. Sutherland, Chem. Comm., 1967, 672.
4. C. G. Overberger, Y. Shimokawa, J. Polymer Sci., B9, 161, 1971.
5. C. G. Overberger, R. A. Veneski, G. Montaudo, J. Polymer Sci., B7, 877, 1969.
6. C. G. Overberger, G. Montaudo, Y. Nishimura, J. Sebenda, R. A. Veneski, J. Polymer Sci., B7, 219, 1969.
7. C. G. Overberger, G. Montaudo, M. Mizutori, J. Sebenda, R. A. Veneski, J. Polymer Sci., B7, 225, 1969.

УДК 541.64:547(315.2+35+25)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ π -АЛЛИЛНИКЕЛЬХЛОРИДА В КОМПЛЕКСЕ С МЕТИЛТИТАНТРИХЛОРИДОМ И АЛКИЛАЛЮМИНИЙГАЛОГЕНИДАМИ

*Э. В. Кристалльный, Н. И. Галкина, Е. В. Заболотская,
А. Р. Гантахер*

В ряде работ исследовалось влияние различных электроакцепторных соединений на процесс стереоспецифической полимеризации бутадиена с катализитическими системами на основе π -аллил(кротил)никельхлорида [1—5].

В данной работе для получения дополнительной информации о влиянии природы электроакцепторов на активность и стереоспецифичность π -аллильных катализаторов были использованы CH_3TiCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$.

Экспериментальная часть

Бутадиен, гептан, TiCl_4 очищали, как описано ранее [6]. Аллилникельхлорид синтезировали из бис-аллилникеля, полученного по методу Вилке [7], и аллилхлорида [8].

Метилтитантрихлорид, синтезированный из триметилалюминия и TiCl_4 [9], кристаллизовали при -78° , и полученные фиолетовые кристаллы возгоняли в вакууме, после чего растворяли их в гептане. Раствор CH_3TiCl_3 в гептане хранили при -78° . Диэтилмонахлорид алюминия (содержание основного вещества 99,8%; элементный анализ: Al 22,35%, Cl 29,23%, C_2H_5 47,9%, что соответствует рассчитанным значениям для $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) перед использованием дополнительно перегоняли в вакууме при 60° . Кинетику процесса изучали дилатометрическим методом, микроструктуру полибутадиенов определяли методом ИК-спектроскопии. Дозировку компонентов катализатора и мономера осуществляли так же, как было описано ранее [6]. Полимеризацию проводили в гептане при 30° .

Результаты и их обсуждение

Процесс полимеризации бутадиена под действием каталитической системы π -аллилникельхлорид — метилтитантрихлорид протекает без индукционного периода. Скорость процесса пропорциональна концентрации мономера. Из рис. 1 видно, что указанная каталитическая система обладает

ет высокой активностью. Интересно заметить, что в определенной области соотношений Ti/Ni метилтитантихлорид оказывается эффективнее, чем $TiCl_4$, т. е. не наблюдается корреляции между акцепторными свойствами второго компонента катализитической системы и эффективностью катализатора. Система π -аллилникельхлорид — метилтитантихлорид характеризуется высокой стереоспецифичностью, образующийся полибутадиен содержит ~90% цис-звеньев.

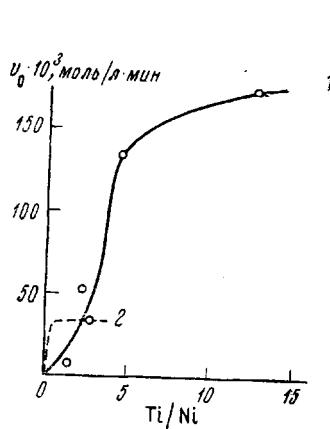


Рис. 1

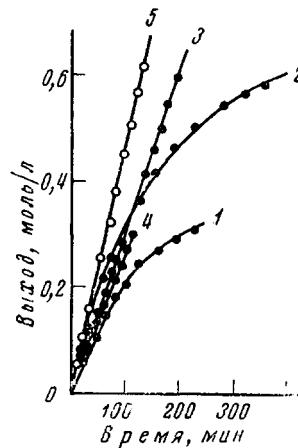


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации бутадиена в присутствии C_3H_5NiCl и галогенидов титана от соотношения Ti/Ni. Концентрация бутадиена 2 моль/л; C_3H_5NiCl — 3 ммоль/л; 1 — CH_3TiCl_3 ; 2 — $TiCl_4$ (по [3])

Рис. 2. Зависимость выхода полимеров от времени при различных соотношениях Al/Ni. Концентрация бутадиена 2 моль/л; C_3H_5NiCl — 3 ммоль/л; $(C_2H_5)_2AlCl/C_3H_5NiCl=3,6$ (1); 1,4 (2); 1,1 (3); 0,8 (4); $C_2H_5AlCl_2/C_3H_5NiCl=1,4$ (5)

Каталитические системы, содержащие в качестве электроноакцепторов алкилалюминийгалогениды, в исследованном интервале соотношений Al/Ni не обнаруживали высокой катализитической активности (таблица).

Необходимо отметить, что использованные алюминиевые соединения могут в определенной мере играть роль алкилирующих агентов, приводящих к восстановлению аллилникельхлорида и к разрушению активных центров.

Однако, как следует из рис. 2, при низких соотношениях диэтилалюминийхлорида к аллилникельхлориду (до 1) процесс протекает стационарно, что указывает на постоянную концентрацию активных центров. При более высоких соотношениях Al/Ni наблюдается отклонение от стационарности, свидетельствующее о частичной дезактивации центров полимеризации. При одинаковых значениях концентраций π -аллилникельхлорида и отношении Al/Ni начальные скорости полимеризации оказались пропорциональны концентрации мономера. Температурная зависимость начальных скоростей полимеризации под действием π - $C_3H_5NiCl+(C_2H_5)_2AlCl$ в интервале температур 15–50° хорошо описывается уравнением Аррениуса. Энергия активации процесса составляет 11,5 ккал/моль.

Интересно отметить, что в присутствии алкилалюминийгалогенидов образуется полибутадиен, содержащий лишь 61–68% цис-структур (таблица).

Возможно, что образование большого количества транс-звеньев (~36%) связано с протеканием процессов цис-транс-изомеризации в полимерных цепях под влиянием алкилалюминийгалогенидов [10] и изменением соотношения скорости роста и анти-син-изомеризации π -аллиль-

**Полимеризация бутадиена в присутствии $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$
и алкилалюминийгалогенидов**

(Растворитель — гептан, 30°; концентрация $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ — 3 моль/л;
бутадиена — 2 моль/л)

Концентрация $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, моль/л	Al/Ni	$v_0 \cdot 10^3$, моль/л·мин		1,4-транс		1,2-		Концентрация $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, моль/л	Al/Ni	$v_0 \cdot 10^3$, моль/л·мин	1,4-транс		1,2-
				1,4-транс	1,2-	1,4-транс	1,2-				1,4-транс	1,2-	
0,9	0,3	0,3	—	—	—	10,6	3,6	3,0	—	—	—	—	—
2,2	0,8	2,6	—	—	—	4,5	1,5	1,7 ³	62,0	37,0	1	—	—
3,0	1,1	3,0	61,5	38,5	—	3,7	1,2	4,2 ⁴	67,0	29,5	3,5	—	—
4,4	1,4	4,2	62,5	36,0	1,5	9,3	3,1	4,2 ⁵	—	—	—	—	—
4,8	1,6	4,6	63,5	35,5	1,0	7,6	3,4 ¹	10,6 ⁶	—	—	—	—	—
7,4	2,5	4,3	—	—	—	4,1 ¹	1,4	4,2	63,0	36,5	0,5	—	—
8,7	3,2 ²	3,8	68,0	31,0	1,0	10,6 ¹	3,6	—	64,5	35,0	0,5	—	—

¹ Концентрация $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. ² Концентрация $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ 2,75 моль/л. ³ Концентрация бутадиена 1 моль/л. ⁴ Концентрация бутадиена 3 моль/л. ⁵ 15°, ⁶ 50°.

ных активных центров. Роль этого фактора в стереорегулировании была рассмотрена в [11].

Вероятность анти-син-изомеризации может возрастать в связи с низкой скоростью полимеризации бутадиена в присутствии алюминиевых соединений.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.
- Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 591, 1968.
- Н. И. Пакура, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 3, 1968; Докл. АН СССР, 185, 6, 1969.
- А. Г. Азизов, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 746, 1969; Докл. АН СССР, 190, 582, 1970.
- А. И. Каданцева, Диссертация, 1970.
- Э. В. Кристальный, Н. В. Орехова, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А12, 836, 1970.
- G. Wilke, Франц. пат. 1358714, 1964.
- В. А. Вашкевич, А. М. Лазуткин, Б. И. Мицнер, Ж. общ. химии, 37, 1926, 1967.
- C. Beegman, Angew. Chemie, 71, 195, 1959; G. Kogarapinka, J. J. Smith, W. L. Cargill, J. Polymer Sci., 50, 143, 1961.
- Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, Докл. АН СССР, 123, 685, 1958; И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, Докл. АН СССР, 131, 830, 1960.
- Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Т. В. Соболова, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 205, 387, 1972.