

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 542.952

© 1990 г. З. М. Сабиров, Н. Х. Минченкова, Ю. Б. Монаков

**О СТРОЕНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ Nd — Al
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Известно, что лантаноидные катализитические системы можно готовить в присутствии различных сопряженных диенов [1, 2]. Изучая полимеризацию бутадиена, мы обнаружили, что такие катализитические системы в ходе полимеризации как бы «помнят» определенное время, в присутствии какого диена они были приготовлены, а затем «забывают», что находит свое отражение в изменении их активности. Так, эффективная константа скорости роста $k_{\text{эфф}}$ на Nd-Al катализитической системе, приготовленной в присутствии пиперилена (система 1) и бутадиена (система 2) в начальный момент полимеризации (5 мин) составляет соответственно 330 и 220 л/моль·мин. Однако в дальнейшем (>5 мин) активность катализитической системы 1 уменьшается, а активность системы 2 остается неизменной. Для изучения причин этого явления были проведены следующие эксперименты.

В приготовленный комплекс 1 добавляли бутадиен (Б) в соотношении [Б] : [Nd] = 10 и выдерживали от 0,2 до 24,0 ч, а затем проводили полимеризацию бутадиена. Из данных, приведенных в таблице, видно, что уже после выдержки комплекса в течение 0,5 ч константа скорости роста на системе 1 сравнивается с константой скорости роста на системе 2.

Если же в приготовленный комплекс 2 добавить пиперилен (П) в соотношении [П] : [Nd] = 10 и также выдерживать от 0,2 до 24,0 ч, то при полимеризации бутадиена наблюдается заметное возрастание $k_{\text{эфф}}$ на системе 2 с увеличением времени ее выдержки (таблица). При этом $k_{\text{эфф}}$ ста-

Зависимость $k_{\text{эфф}}$ при полимеризации бутадиена от времени дополнительной выдержки катализитического комплекса после добавления второй порции диена (Толуол, 25°, $M_0 = 1$ моль/л, $c_{\text{Nd}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [Al] : [Nd] = 40)

Время, ч	$k_{\text{эфф}}$, л/моль·мин		Время, ч	$k_{\text{эфф}}$, л/моль·мин	
	система 1+Б	система 2+П		система 1+Б	система 2+П
0,2	330 *	220 *	3,0	—	280
0,5	290	240	4,0	220	—
0,7	230	—	5,0	—	300
1,5	—	250	6,0	220	—
2,0	230	260	24,0	220	300

* Значение $k_{\text{эфф}}$ на исходном комплексе (т. е. без добавления второй порции диена).

новится почти равной константе скорости роста, полученной для системы 1.

Одним из возможных объяснений такого изменения величины $k_{\text{эф}}$ является допущение одновременного роста двух полимерных цепей на одном активном центре с заметно отличающимися скоростями. В рамках биметаллического строения активного центра лантаноидных систем это может быть медленный рост по концевой π -аллильной связи центра, и быстрый — по мостиковой Nd—C—Al-связи. В этом случае величина $k_{\text{эф}}$ отражает в большей степени реакционную способность мостиковой связи. Так как обе связи образованы одним атомом Nd, естественно полагать их взаимное влияние на реакционную способность друг друга и связать экспериментально наблюдаемое изменение величины $k_{\text{эф}}$ (таблица) с изменением природы π -аллильного лиганда в центре (т. е. с медленным ростом цепи по π -аллильной связи активного центра).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трокмортон М. С. Пат. 3794604 США // Изобрет. за рубежом. 1974. № 4. Гр. 16. С. 34.
2. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Козлова О. И., Канзафаров Ф. Я., Толстиков Г. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 405.

Институт химии
БНЦ УрО АН СССР

Поступила в редакцию
10.04.90