

УДК 541(64+128).547.315

ОСОБЕННОСТИ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ *цис*-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

© 1996 г. О. К. Шараев, Н. Н. Глебова, И. Н. Маркевич, Г. Н. Бондаренко, Е. И. Тинякова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 14.05.95 г.

Проанализированы литературные данные, характеризующие некоторые особенности кобальтовых катализаторов *цис*-полимеризации бутадиена. Показана возможность существенного снижения расхода алкиалюминийхлорида при сохранении высокой эффективности кобальтовой системы. На основе использования кобальторганических соединений выдвинуты представления о природе активных центров, осуществляющих *цис*-стереорегулирование при полимеризации бутадиена.

Первые научные публикации по гомогенным кобальтовым катализаторам полимеризации бутадиена принадлежат Долгоплоску [1] и Лонджиаве [2]. В работах этих авторов установлена высокая эффективность систем, содержащих растворимые в углеводородах соединения кобальта (комплексы CoCl_2 с пиридином или с этанолом, нафтенат, ацетилацетонат кобальта) в сочетании с R_2AlCl . Полимеризацию проводили в среде бензола при мольном соотношении $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} : \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py} > 400$ [2]. Получаемый полимер содержал до 98% 1,4-*цис*-звеньев.

Полимеризация бутадиена с растворимой системой $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ более подробно была изучена в работах Джиппина [3, 4], который показал, что высокая активность системы достигается при очень низкой концентрации соли кобальта (от 0.5 вплоть до 0.006 ммоля на 100 г бутадиена) и соотношении $\text{Al} : \text{Co} = 100\text{--}1000$. Непременным условием проявления полимеризационной активности катализатора с участием диалкиалюминийхлорида является наличие в системе воды–модификатора, обеспечивающего повышение скорости полимеризации и молекулярной массы полимера. Функцию модификатора могут выполнять и другие добавки, в частности AlCl_3 , Br_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ [3, 4], $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, SnCl_4 [5], действие которых можно объяснить уменьшением числа связей углерод–алюминий, т. е. понижением алкилирующей способности диалкиалюминийхлорида. Джиппин отмечает, что полимеризация бутадиена под действием катализатора октаноат кобальта – этилалюминийсесквихлорида ($\text{Al} : \text{Co} = 500$) эффективно протекает в отсутствие воды [4].

Долгоплоск [6] объяснил активирующее действие AlCl_3 , RAICl_2 , Br_2 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ на кобальтовый катализатор с участием R_2AlCl с точки зрения су-

ществования равновесия $2\text{R}_2\text{AlCl} \rightleftharpoons \text{RAICl}_2 + \text{R}_3\text{Al}$, которое смещается в результате реакции R_3Al с этими добавками, следствием чего является снижение алкилирующей способности аллюминийорганического компонента. Действие воды на катализитическую систему трактовалось аналогичным образом.

В работе Медведева с сотр. [5] была изучена полимеризация бутадиена в бензоле под влиянием катализитической системы на основе $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ с использованием в качестве аллюминийорганического компонента смеси $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. При ее постоянной суммарной концентрации ($\text{Al} : \text{Co} \sim 400$) с увеличением содержания дихлорида наблюдался рост скорости полимеризации, причем максимальное значение достигалось при эквимольном соотношении моно- и дихлорида (этилалюминийсесквихлорид). Дальнейшее увеличение соотношения $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ приводило к появлению индукционного периода, который достигал максимальной продолжительности при полном отсутствии монохлорида. После индукционного периода скорость полимеризации с системой $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}-\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ оставалась постоянной до больших степеней конверсии. Полученный полимер содержал 98–99% 1,4-*цис*-звеньев. Полимеризационная активность последней системы свидетельствует о формировании активных центров под влиянием RAICl_2 , имеющего достаточно низкую алкилирующую способность.

Однако использование кобальтовых систем с участием RAICl_2 или алкиалюминийсесквихлорида при высоком мольном соотношении $\text{Al} : \text{Co}$ встречает серьезные затруднения в связи с возможностью развития катионных процессов, приводящих к структурированию полимера и появлению в нем геля.

Таблица 1. Полимеризация бутадиена с кобальтовыми катализитическими системами ($T_{\text{пол}} = 20\text{--}25^\circ\text{C}$)

Опыт, №	Катализитическая система	$[\text{Co}] \times 10^4$, моль/л	Мольное соотношение Al : Co	$[\text{C}_4\text{H}_6]$, моль/л	Растворитель	Время полимеризации, мин	Выход полиме-ра, %	Содержание 1,4-циклоизовиньев, %	Ли-тература
1	$\text{Co}(\text{нафтенат})_2-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}-\text{H}_2\text{O}$	0.65	130	1.55	Бензол	60	80	95	[7]
2	$\text{Co}(\text{ДКДТФ})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	1	100	3	Толуол	25	28	96	[9]
3	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Py}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	0.19	380	1.56	Бензол	20	35	96	[5]
4	$\text{Co}(\text{октаноат})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3^*$	0.34	500	1.6	»	60	87	98	[4]
5	$\text{Co}(\text{нафтенат})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	2	10	2	Толуол	60	88	94	—
6	$\text{Co}(\text{нафтенат})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	1	10	1	»	60	65	96.5	—
7	$\text{Co}(\text{ДКДТФ})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	2	10	2	»	30	85	96.4	—
8	$\text{Co}(\text{ДКДТФ})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	1	10	2	»	30	61	96	—
9	$\text{Co}(\text{ДКДТФ})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	1	10	1	»	45	62	97	—

Примечание. ДКДТФ = О,О-дикрезидилитофосфат.

* $T_{\text{пол}} = 5^\circ\text{C}$.

Рассмотренные литературные данные свидетельствуют о большой легкости алкилирования солей кобальта алкилалюминийхлоридами, а поэтому в принципе нет необходимости в использовании высоких мольных соотношений Al : Co. В подавляющем большинстве работ по полимеризации бутадиена под влиянием кобальтовых катализаторов не проводилось предварительное формирование каталитического комплекса, и активные центры образовывались непосредственно в зоне полимеризации (*in situ*). В силу специфики кобальтовых систем, заключающейся в применении низких абсолютных концентраций соединения кобальта в процессе полимеризации (2×10^{-5} – 2×10^{-4} моль/л в отличие от $\sim 10^{-3}$ моль/л для соединений никеля, титана и лантанидов), высокие соотношения Al : Co обеспечивают достаточную скорость образования активных центров. Однако в случае сильного алкилирующего агента, каким является $R_2\text{AlCl}$, чтобы воспрепятствовать восстановлению кобальта до низких степеней окисления (вероятность этой реакции естественно возрастает при увеличении соотношения Al : Co) и создать эффективную каталитическую систему, применяют добавки (H_2O , RAICl_2 и др.), снижающие алкилирующую способность диалкилалюминийхлорида. В случае менее активного алкилирующего агента (алкилалюминийсесквихлорида) добавки не требуются.

Нами разработан способ приготовления кобальтового катализатора, позволивший существенно снизить расход алкилалюминийхлорида (Al : Co = 10–15) с сохранением его высокой эффективности при обычно применяемой концентрации соли кобальта [8]. В качестве алюминийорганического компонента в основном использовали этилалюминийсесквихлорид. Сущность способа заключается в том, что каталитически активный комплекс образуется в результате предваритель-

ного взаимодействия компонентов системы. Таблица 1 иллюстрирует полученные нами результаты (опыты 5–9) в сопоставлении с литературными данными (опыты 1–4). Как видно, уменьшение мольного соотношения с 100–500 до 10 практически не сказалось на скорости полимеризации бутадиена и содержании 1,4-циклоизовиньев в полимере. Характеристическая вязкость полибутадиена при принятых концентрациях мономера и катализатора $[\eta] = 1.8\text{--}2.4$ дл/г (толуол, 25°C).

Было проведено предварительное формирование каталитического комплекса и в системе $\text{Co}(\text{нафтенат})_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ при соотношении Al : Co = 10 в отсутствие воды. Со свежеприготовленным катализатором полимеризация бутадиена протекает с достаточно высокой скоростью (рисунок, кривая 1). Однако при хранении катализатор быстро теряет свою активность. Увеличение соотношения Cl : Al в алкилалюминийхлориде от 1 до ~ 1.5 , как следует из рисунка (кривые 2–4), сопровождается значительным повышением стабильности каталитической системы.

Для полимеризации бутадиена с каталитической системой дикрезидилитофосфат кобальта(II) – этилалюминийсесквихлорид, сформированной при соотношении Al : Co = 10, нами определены начальная концентрация активных центров и константа скорости роста цепи k_p [10]. Результаты настоящего исследования наряду с данными работы [9], в которой также использован диарилдитофосфат кобальта, но в сочетании с $R_2\text{AlCl}$ и при Al : Co = 100, сравниваются в табл. 2 с литературными сведениями по концентрации активных центров и величинам k_p для систем на основе других переходных металлов. Как видно, при применении каталитических систем на основе соединений никеля, титана, неодима в активных центрах используется от 1–10% от исходного содержания

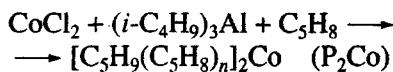
Таблица 2. Концентрации активных центров и константы скорости роста цепи при *цис*-полимеризации бутадиена под влиянием различных катализитических систем

Опыт, №	Катализитическая система	Мольное соотношение компонентов	Растворитель	Температура полимеризации, °C	Начальная концентрация активных центров, % от исходной концентрации катализатора	k_p , л/моль мин	Литература
1	$(\pi\text{-RNiCl})_2\text{-M(OCOCCl}_3)_2$	1 : 2	Толуол, хлорбензол	20	6–11	28–133	[11]
2	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ –хлоранил	1 : 1	Толуол	20	10	27	[12]
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$ –хлоранил	1 : 1	»	22	4	153	
3	$\text{TiI}_2\text{Cl}_2\text{-(}i\text{-C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Al}$	1 : 7–8	Толуол	25	1–2	7400–8200	[13]
4	Соединение Nd– $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Al}$	1 : 20	Толуол	25	7	140	[14]
5	$\text{Co}(\text{НГДТФ})_2\text{-(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{AlCl}$	1 : 100	Гептан	25	6	470	
6	$\text{Co}(\text{ДКДТФ})_2\text{-(C}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	1 : 10	Толуол	10	57	15	[9]
					43	245	[10]

Примечание. НГДТФ = О, О-диарилдитиофосфат.

металла, тогда как в кобальтовых системах эта величина достигает 57%. Таким образом, возможность применения низких концентраций катализатора при полимеризации бутадиена на кобальтовых системах обусловлена высоким процентом использования кобальта в активных центрах, учитывая, как это следует из величины k_p , их небольшую реакционную способность. Найденное нами большее значение k_p по сравнению с величиной, определенной в работе [9], по-видимому, связано со способом приготовления катализатора и с более сильным активирующим действием $(\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ по сравнению с $(\text{C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{AlCl}$.

Для выяснения природы и состава кобальтсодержащих активных центров, вызывающих *цис*-стереорегулирование при полимеризации бутадиена, был осуществлен синтез олигодиенильного производного кобальта по методике [15]. Как известно [16], стабильность олигодиенильных соединений *d*- и *f*-переходных металлов значительно выше, чем σ - и π -алкенильных производных. Кобальторганическое соединение получали по реакции безводного CoCl_2 с триизобутилалюминием в присутствии *транс*-пиперилена ($\text{Co} : \text{Al} : \text{C}_5\text{H}_8 = 1 : 1 : 30$ мол.) в соответствии с уравнением



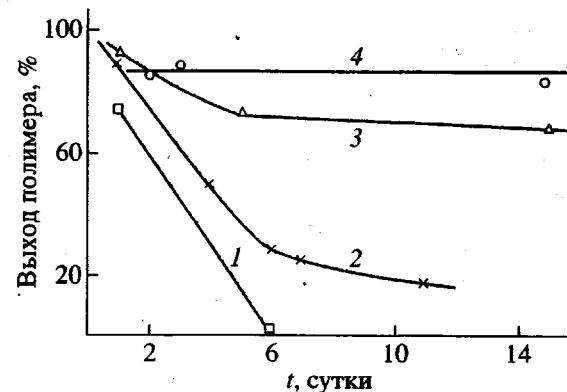
Согласно работе [15], образующийся продукт представляет собой *бис*-олигопентадиенилкобальт. Нами подтверждено, что полученное соединение является производным $\text{Co}(\text{II})$ (по данным химического анализа $\text{Co}(\text{III})$ отсутствовал)¹. Синтезированное соединение не вызывает поли-

¹ При взаимодействии CoCl_2 с пентенилмагнийхлоридом в среде эфира, как известно, образуется *трис*- π -пентенилкобальт [17].

меризацию бутадиена. При взаимодействии P_2Co с *трет*-бутилхлоридом при эквимольном соотношении компонентов был получен π -олигопентадиенилкобальтхлорид.

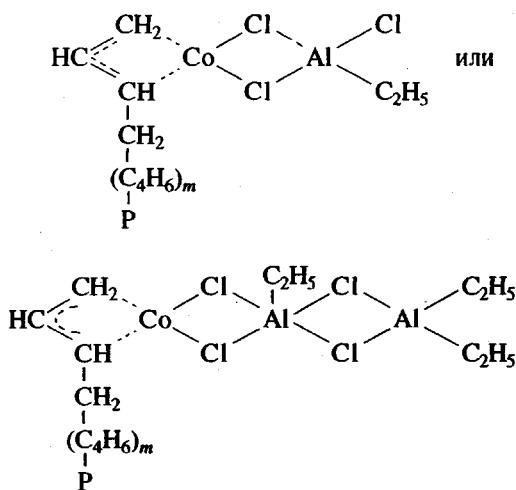


Под его влиянием протекает полимеризация бутадиена, приводящая к низкомолекулярному полимеру, содержащему до 80% 1,4-*цис*-звеньев. При добавлении в систему этиалюминийсесквихлорида в мольном соотношении $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 : \text{PCoCl} = 1$ получается очень активный комплекс с высокой стереоспецифичностью действия. При концентрациях бутадиена и катализатора, равных 2 и 5×10^{-4} моль/л соответственно, при 22°C за 0.5 ч с выходом 90% образовывался высокомо-



Зависимость активности сформированной кобальтовой катализитической системы $\text{Co}(\text{нафтенат})_2\text{-(C}_2\text{H}_5\text{)}_{3-x}\text{AlCl}_x$ для *цис*-полимеризации бутадиена от времени хранения t при 5°C и различном соотношении $\text{Cl} : \text{Al}$ в этиалюминийхлориде. $\text{Cl} : \text{Al} = 1$ (1); 1.1 (2); 1.15 (3); 1.45 (4). $[\text{Co}] = 2.2 \times 10^{-4}$ моль/л; мольное соотношение $\text{Al} : \text{Co} = 10–13$; $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2$ моль/л; $T_{\text{пол}} = 20^\circ\text{C}$; время полимеризации 60 мин; растворитель толуол.

лекулярный полибутадиен, в котором содержание *цис*-звеньев составляло 95%. На основании этих данных можно схематически представить модель кобальтового *цис*-стереорегулирующего активного центра



В пользу такой структуры свидетельствует ИК-спектр продукта комплексообразования PCoCl с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. ИК-спектр исходного P_2Co содержит набор полос ($750, 1017, 1185, 1250, 1496 \text{ см}^{-1}$), характеризующих π -алкенильный лиганд, а также полосу средней интенсивности 465 см^{-1} и слабую широкую полосу 340 см^{-1} , которые указывают на наличие связи π -алкенил–кобальт. Все эти полосы исчезают при выдерживании образца на воздухе. Полосы $732, 1542$ и 1560 см^{-1} , также быстро исчезающие на воздухе, могут быть отнесены к изолированной двойной связи олигодиенильной группы, находящейся в π -координации с металлом. Спектр PCoCl очень похож на спектр P_2Co , только в длинноволновой области резко увеличивается интенсивность полосы 340 см^{-1} , которую можно приписать колебаниям концевой связи $\text{Co}-\text{Cl}$. Следует отметить отсутствие полос $732, 1542$ и 1560 см^{-1} , относящихся к π -координированной двойной связи. В ИК-спектре комплекса PCoCl с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ присутствуют полосы, характерные для исходного PCoCl , а также новая полоса 270 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям мостичной связи кобальт–

хлор $\text{Co}-\text{Al}$. В спектре также присутствуют полосы алкилалюминийхлорида.

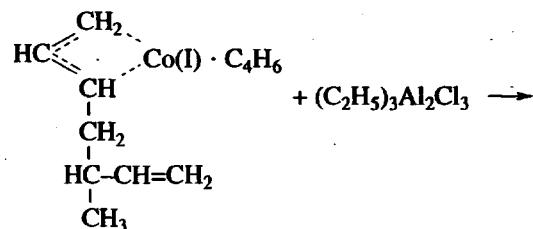
Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что в состав 1,4-*цис*-стереорегулирующего активного центра входит металлоорганическое соединение двухвалентного кобальта (олигодиенилкобальтхлорид), комплексно связанное с алкилалюминийхлоридом.

Дополнительным подтверждением двухвалентного состояния кобальта в активных центрах кобальтовых систем являются результаты, полученные нами при изучении стереоспецифичности продукта реакции соединения одновалентного кобальта ($\pi\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6)$) с этилалюминийсесквихлоридом.

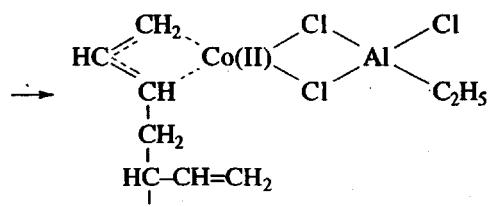
По данным работы [18], исходный ($\pi\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6)$) при 70°C вызывает линейную димеризацию бутадиена, а при $T \leq 20^\circ\text{C}$ продуцирует высокомолекулярный кристаллический синдиотактический 1,2-полибутадиен.

Нами установлено, что продукт взаимодействия ($\pi\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6)$) с этилалюминийсесквихлоридом ($\text{Al} : \text{Co} = 15$ моль/моль) является эффективным катализатором *цис*-полимеризации бутадиена, т.е. введение $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ приводит к полному обращению стереоспецифичности действия катализатора. Последнее происходит, по-видимому, вследствие окисления комплекса одновалентного кобальта в соединение двухвалентного кобальта $\pi\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{CoCl}$. Согласно работе [19], в системах с участием соединений переходных металлов алкилалюминийгалогениды выполняют не только функции восстановителей, но и окислителей металла, находящегося в восстановленном состоянии.

Схему образования комплекса двухвалентного кобальта можно представить следующим образом:



1,2-стереорегулирующий
активный центр



1,4-цис-стереорегулирующий
активный центр

Этот комплекс по своей природе идентичен комплексу, синтезированному на основе *бис*- π -олигопентадиенилкобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализитический комплекс в системе соединение кобальта–эталюминийсесквихлорид готов-

вили в атмосфере аргона в стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, в среде толуола при температуре от -30°C до комнатной при мольном соотношении $\text{Al} : \text{Co} = 8-15$ в присутствии небольшого количества сопряженного диена.

Растворитель и бутадиен очищали по методикам, принятым в работе с литийорганическими соединениями. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, заполнившихся на вакуумной установке. Для дозировки раствора катализитического комплекса применяли шприцевую методику.

Bis-олигопентадиенилкобальт синтезировали из безводного CoCl_2 и триизобутилалюминия в присутствии *транс*-пиперилена. Мольное соотношение компонентов $\text{Co} : \text{Al} : \text{C}_5\text{H}_8 = 1 : 1 : 30$. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании в толуоле при $1-5^{\circ}\text{C}$ в течение 6–7 ч. Выход P_2Co достигал 50–60% от взятого CoCl_2 .

π -Олигопентадиенилкобальтхлорид получали добавлением к раствору P_2Co эквимольного количества *трет*-бутилхлорида в толуольном растворе. Реакцию осуществляли при $20-22^{\circ}\text{C}$ в течение 1–2 ч.

Комплекс ($\pi\text{-C}_8\text{H}_{13}\text{Co(C}_4\text{H}_6)$ получали по методике [20].

Для снятия ИК-спектров растворы P_2Co , PCoCl и продукта взаимодействия PCoCl с этилалюминийсесквихлоридом заливали в стеклянные ампулы, из которых в вакууме удаляли растворитель. Отпаянные ампулы с этими соединениями, представляющими собой вязкую массу, переносили в бокс с сухой инертной атмосферой, в котором их вскрывали, и содержимое наносили в виде тонкого слоя между двумя стеклами KBr или CsI . Последние помещали в специальную герметичную кювету. Спектры регистрировали в области $200-4000 \text{ cm}^{-1}$ на спектрофотометре "Specord M-82" (Karl Zeiss, Jena).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Кропачева Е.Н., Хренникова Е.К., Кузнецова Е.И., Головова К.Г. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135, № 4. С. 847.
2. Longiave C., Castelli R., Croce G.F. // Chim. e Ind. (Milano). 1961. V. 43, № 6. P. 625.
3. Gippin M. // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1962. V. 1, № 1. P. 32.
4. Gippin M. // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1965. V. 4, № 3. P. 160.
5. Тимофеева Г.В., Кокорина Н.А., Медведев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11, № 3. С. 596.
6. Виноградов П.А., Долгоплоск Б.А., Згонник В.Н., Паренаго О.П., Тинякова Е.И., Туров Б.С. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163, № 5. С. 1147.
7. Гаврилова Л.В., Гречановский В.А., Кропачева Е.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10, № 9. С. 2001.
8. Глебова Н.Н., Долгоплоск Б.А., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Шараев О.К., Яковлев В.А., Бырихина Н.Н., Гольберг И.П., Зaborистов В.Н. Заявка № 93-019104/04 с приоритетом от 15.04.93 и решение о выдаче патента РФ от 14.04.95.
9. Джазаров И.Э. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Баку: Ин-т нефтехим. процессов АН Азербайджана, 1994.
10. Глебова Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37, № 7. С. 1145.
11. Тинякова Е.И., Литманович А.Д., Рабовская Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 11. С. 2552.
12. Азизов А.Г., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197, № 4. С. 826.
13. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23, № 1. С. 50.
14. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Савельева И.Г., Жибер Л.Е., Козлов В.Г., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265, № 6. С. 1431.
15. Яшин А.И., Тинякова Е.И., Брянцева Ю.В., Миссеров К.Г., Махди В., Долгоплоск Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 7. С. 1608.
16. Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Долгоплоск Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1995. № 1. С. 15.
17. Бейлин С.И., Маркевич И.Н., Гольштейн С.Б., Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218, № 4. С. 837.
18. Ricci G., Italia S., Porri L. // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 305.
19. Шмидт Ф.К. Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации. Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1986. С. 190.
20. Ashitaka H., Jinda K., Ueno H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21, № 7. P. 1951.

Peculiarities of Cobalt Catalytic Systems for *cis*-Polymerization of Butadiene. The Nature of Active Centers

O. K. Sharaev, N. N. Glebova, I. N. Markevich, G. N. Bondarenko, and E. I. Tinyakova

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—The published data on some peculiarities of cobalt catalysts for *cis*-polymerization of butadiene are analyzed. According to the data of the authors, consumption of alkylaluminum chloride can be markedly decreased with efficiency of the cobalt system remaining high. On the basis of data on the use of organocobalt compounds in butadiene polymerization, the nature of *cis*-stereoregulating active centers is discussed.