

УДК 66.095.26 + 678.762

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами исследовался процесс полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов никеля.

Катализаторы на основе бис-(π -аллилникельбромида) и кислот Льюиса приводят к образованию полибутадиена с преимущественным содержанием цис-1,4-звеньев (таблица).

**Каталитические системы для полимеризации бутадиена
на основе бис-(π -аллилникельбромида)**

Кислота Льюиса	Выход полимера, %	Микроструктура полибутадиена		
		цис-1,4, %	транс-1,4, %	1,2, %
TiCl ₄	80	94	4	2
VCl ₄	40	94	4	2
WCl ₄	70	90	8	2
AlBr ₃	100	90	8	2

Следует отметить, что стереоспецифичность этих катализаторов не зависит от природы металла в кислоте Льюиса. При полимеризации бутадиена под влиянием бис-(π -метилаллил)никеля в сочетании с галогенидами металлов, в частности с NiCl₂, образуется полимер, содержащий 93% цис-1,4-звеньев.

Полимеризацию проводили в растворе в бензоле при 20–50° в течение 8–15 час.

Поступило в редакцию

13 VII 1964

Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер,
М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Н. Н. Чеснокова, В. А. Яковлев

Е. И. Тинякова

**Комментарий к статье “Стереоспецифическая полимеризация бутадиена
в присутствии π -аллильных комплексов”.**

**Б.Д. Бабицкий, Б.А. Долгоплоск, В.А. Кормер, М.И. Лобач, Е.И. Тинякова,
Н.Н. Чеснокова, В.А. Яковлев // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 12. С. 2202.**

Среди большого числа публикаций академика Бориса Александровича Долгоплоска особое место занимает серия работ, посвященных изучению стереоспецифической полимеризации диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов и систем на их основе. Представленная в данном номере журнала маленькая статья является первой из этой серии и вообще первой в нашей стране публикацией, открывшей новое большое направление исследований в области химии высокомолекулярных соединений.

Исследования в этом направлении начались с использования π -алкенильных комплексов переход-

ных металлов, которые удачно моделируют конец растущей цепи полидиена. Была изучена полимеризация различных диенов под влиянием соединений типа π -RMtX_n, π -R_nMt, где R = аллил, кротил, пентенил, Mt = Ni, Co, Cr, Mo, W и другие металлы. Было показано, что π -алкенильникельгалогениды являются катализаторами образования 1,4-транс-полибутадиена, а замена галогена на более электроотрицательный лиганд (например, трихлорацетат) или добавка электроноакцепторов (трихлоруксусной кислоты или ее солей, галогенидов металлов, галохинонов) приводит к формированию 1,4-цис-полимера [1, 2]. На примере трип- π -аллилхрома было установлено, что на одном и

том же металле могут быть реализованы все возможные структуры звеньев в полибутадиене. Замена в *трикс-π-аллилхроме*, продуцирующем в основном 1,2-звенья, одной или двух аллильных групп на электроотрицательные лиганды или нанесение его на поверхность оксида алюминия приводит к образованию 1,4-*цикло*-полибутадиена, а химическое связывание *трикс-π-аллилхрома* с поверхностью силикагеля способствует формированию высокоэффективного катализатора для получения кристаллического 1,4-*транс*-полибутадиена [2]. Эти результаты представляют общий интерес для гетерогенного катализа, поскольку указывают на возможность использования металлоорганических соединений переходных металлов для создания на поверхности неорганического носителя катализических активных центров различной структуры [2, 4].

Особо следует отметить цикл работ, в которых была установлена высокая стабильность π -олигодиенильных соединений различных переходных металлов и было показано, что она обусловлена дополнительной π -координацией на металле изолированной двойной связи олигодиенильной цепи [3]. Это было использовано при разработке методов синтеза ряда металлоорганических соединений, а также нового способа приготовления катализаторов Циглера–Натта на основе соединений кобальта и лантантов для стереоспецифической полимеризации бутадиена и изопрена.

Кроме π -алкенильных соединений для инициирования полимеризации диенов были использованы также некоторые стабильные металлоорганические соединения переходных металлов с σ -связью углерод–

металл (бензильные, триметилсилилметильные, трифенилметильные) [2–4]. Оказалось также, что индивидуальные металлоорганические соединения переходных металлов способны вызывать координационную полимеризацию хлорсодержащих мономеров (хлоропрена, винилхлорида) [5].

Совокупность всех этих результатов позволила Б.А. Долгоплоску подойти к разрешению вопроса о природе активных центров, осуществляющих тот или иной тип стереорегулирования (образование 1,4-*цикло*, 1,4-*транс*-, 1,2- или 3,4-звеньев) при полимеризации диенов, в том числе и в системах Циглера–Натта, а также высказать представления о механизме стереорегулирования [6], принятые позднее большинством исследователей в области стереоспецифической полимеризации диенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И., Шараев О.К. Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов. М.: Наука, 1968.
2. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. “Металлоорганический катализ в процессах полимеризации”. 2-е изд. М.: Наука, 1985.
3. Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Долгоплоск Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 1. С. 15.
4. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
5. Гузман И.Ш., Завадовская Э.Н., Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 19. № 12. С. 2793.
6. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2441.