

И. Я. ОСТРОВСКАЯ, К. Л. МАКОВЕЦКИЙ

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО
ТРИХЛОРАЦЕТАТА НИКЕЛЯ**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловом 5 VII 1972)

Ранее (1) нами было показано, что галогениды ряда переходных металлов, подвергнутые прогреву при 250–350° под вакуумом, вызывают стереоспецифическую полимеризацию бутадиена. На примере галогенидов никеля было установлено, что активными центрами полимеризации являются возникающие при нагревании поверхностные субгалогениды металлов, образующие при взаимодействии с бутадиеном анион-радикалы л-аллильного типа (2). Последующая полимеризация протекает в результате внедрения молекул бутадиена по связи Ni–аллил. Недавно было сообщено (3), что эфират безводного трифторацетата $Ni(Ni(OCOCF_3)_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O)$ после прогрева при 150–300° (10^{-4} мм рт. ст.) в течение 15 мин. вызывает при 50° полимеризацию бутадиена с образованием полимера, содержащего 91–94% 1,4-цис-звеньев.

В настоящем сообщении приводятся полученные нами данные, показывающие, что термически активированный в определенных условиях $Ni(OCOCCl_3)_2$ способен вызывать 1,4-цис-полимеризацию бутадиена. В качестве исходного вещества был использован $Ni(OCOCCl_3)_2$, полученный при действии водной CCl_3COOH на карбонат никеля и обезвоженный длительной выдержкой под вакуумом при комнатной температуре. Безводная

Таблица 1

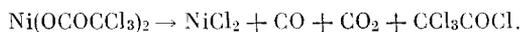
Состав и каталитическая активность продукта, получаемого при прогреве $Ni(OCOCCl_3)_2$
Время прогрева 3 часа; $[C_4H_6] = 6$ мол/л;
 $[Ni] = 2$ мол. % к C_4H_6 ; температура полимеризации 20° С

Т-ра прогрева, °С	Соотношение ионный Cl/Ni в продукте	Продолжительность полимеризации, час.	Выход полимера, %
20	0	120	0
120	0,21	6	3,1
135	0,42	0,5	47,4
145	0,77	0,5	61,8
150	1,94	6	15,4
200	1,81	6	3,1
260	1,71	6	0,5

соль подвергалась нагреванию при 120–260° под вакуумом ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) в течение 3 час. В каждом опыте часть полученного продукта анализировалась на содержание Ni и ионного хлора, а остальная часть использовалась в качестве катализатора полимеризации бутадиена. Полученные данные приведены в табл. 1.

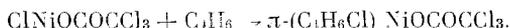
При нагревании $Ni(OCOCCl_3)_2$ под вакуумом происходит его разложение, сопровождающееся появлением ионного хлора. Одновременно обра-

зуются CO_2 и CO , которые были определены хроматографически, и хлорангидрид трихлоруксусной кислоты, охарактеризованный спектроскопически. Молярное отношение ионного хлора к никелю возрастает с повышением температуры прогрева исходного $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$. Оно практически равно нулю при 100° и составляет ~ 2 при 150° . Таким образом, при этой температуре образуется NiCl_2 и протекающая реакция соответствует установленной ранее (4) схеме термического распада различных солей трихлоруксусной кислоты выше 200° :



При более высокой температуре ($200-260^\circ$) NiCl_2 теряет часть хлора; в этих условиях зафиксирован слабый сигнал э.п.р. с g -фактором 2,21.

Прогретый под вакуумом $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ вызывает при комнатной температуре полимеризацию бутадиена с образованием высокомолекулярного полибутадиена (характеристическая вязкость ~ 1), содержащего 90–94% 1,4-цис-звеньев. Максимальная активность прогретого $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ в полимеризации примерно совпадает с соотношением ионного хлора и никеля в катализаторе, равным единице. Активность катализатора резко снижается, если нагревание его проводится при температуре выше 150° . (Исходный $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ и NiCl_2 в принятых нами условиях не вызвали полимеризации бутадиена.) Можно полагать, что истинным катализатором является образующаяся при частичном межмолекулярном распаде $\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ смешанная соль ClNiOCOCCl_3 . Внедрение бутадиена по разрыхленной связи $\text{Cl}-\text{Ni}$ в этом соединении должно приводить к возникновению комплекса π -аллильного типа



Подобное соединение, ClNiOCOCF_3 , полученное взаимодействием $\text{Ni}(\text{OCOCF}_3)_2$ с SOCl_2 в эфире, как было недавно показано (3), является эффективным катализатором 1,4-цис-полимеризации бутадиена.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1632. ² И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, 197, 1344 (1971). ³ F. Dawans, J. P. Durand, Ph. Teuysié, J. Polym. Sci., B10, 493 (1972); Ph. Teuysié, F. Dawans, Fr. Pat. 1602 281; РЖХим., 24С437П (1971). ⁴ G. P. Tilley, J. E. Roberts, Inorg. Chem., 2, 745 (1963).