

УДК 542.952

ХИМИЯ

О. К. ШАРАЕВ, Э. Н. ЗАВАДОВСКАЯ, Е. И. ТИНЯКОВА, Г. Н. БОНДАРЕНКО

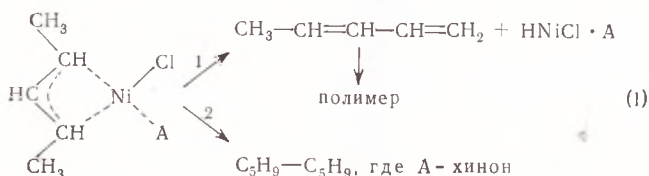
# ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ $\pi$ -ПЕНТЕНИЛНИКЕЛЬХЛОРИД — ХЛОРАНИЛ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 18 V 1973)

В работах (<sup>1-3</sup>) было показано, что  $\pi$ -кротил- и  $\pi$ -пентенилникельгалогениды в комбинации с галоксинонами являются эффективными катализаторами 1,4-цис-полимеризации бутадиена. При взаимодействии  $\pi$ -кротилникельгалогенидов с галоксинонами, наряду с образованием каталитически активного комплекса, протекает реакция разложения части исходного  $\pi$ -кротильного соединения никеля с выделением продукта димеризации кротильных групп — дикротила (<sup>4</sup>). Для системы  $\pi$ -пентенилникельхлорид — галоксинон, согласно данным работы (<sup>5</sup>), основными продуктами превращения пентенильных групп являются пентадиен и небольшое количество дипентенила. Кроме того, в системе всегда присутствует низкомолекулярный полимер. С ростом температуры взаимодействия компонентов в пределах 10–50°С наблюдалось увеличение количества найденного пентадиена. При 50°  $\pi$ -пентенилникельхлорид полностью разлагался с количественным выделением пентадиена (20%), полимерного продукта (75%) и дипентенила (3–5%).

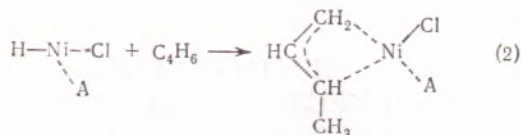
В связи с этим представляло интерес изучить влияние температуры, при которой образуется каталитический комплекс в системе  $\pi$ -пентенилникельхлорид — хлоранил (хлоранил: Ni=1), на ее эффективность в процессе полимеризации бутадиена. Было установлено, что при повышении температуры взаимодействия компонентов от 10 до 50° активность системы значительно возрастает, причем полному разрушению при 50°  $\pi$ -пентенильного производного никеля соответствует максимальная каталитическая активность. Рост активности (рис. 1а, 1–3; рис. 1б) имеет место при проведении полимеризации как в толуоле, так и в смеси бензин — толуол (10 об. % толуола). Увеличение температуры взаимодействия до 80° заметно снижает каталитическую активность (рис. 1б, 3). В случае системы  $\pi$ -кротилникельхлорид — хлоранил (хлоранил: Ni=1) изменение температуры комплексообразования в пределах 10–50°С не оказывает влияния на ее эффективность (рис. 2).

Отсутствие пентена в продуктах взаимодействия  $C_5H_9NiCl$  с хлоранилом указывает на то, что разложение  $\pi$ -пентенилникельхлорида протекает не путем диспропорционирования пентенильных групп. Это дает основание предположить, что отщепление пентадиена происходит с одновременным образованием комплексного гидрида никеля:



Образующийся низкомолекулярный полимерный продукт является, согласно и.-к. спектрам, полимером пентадиена, но он имеет пониженную

ненасыщенность. Высокая каталитическая активность системы, сформированной при 50°, когда полностью отщепляются пентенильные группы, может служить доказательством того, что комплексный гидроклорид никеля является источником активных центров полимеризации. В результате взаимодействия молекулы бутадиена с гидридом никеля образуется  $\pi$ -кротильное производное никеля, ведущее процесс полимеризации:



Наблюдаемое нами повышение активности системы  $\pi$ -пентенилникель-хлорид — хлоранил с ростом температуры ее формирования до 50° может быть объяснено увеличением количества гидрида никеля  $\text{HNiCl} \cdot \text{A}$ . Этот рост активности коррелирует с увеличением количества обнаруженного пентадиена. Последнее может служить указанием на то, что при температурах взаимодействия  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$  с хлоранилом ниже 50° в комплексе сохраняется некоторая часть связанных с никелем пентенильных групп. По-видимому, центры, содержащие связь  $\pi$ -кротил — никель, более активны в реакции с бутадиеном, нежели центры, содержащие связь  $\pi$ -пентенил — никель, вследствие ее повышенной прочности.

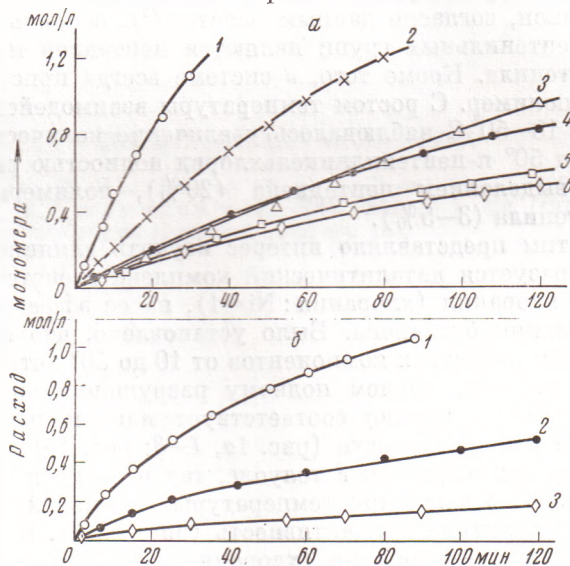
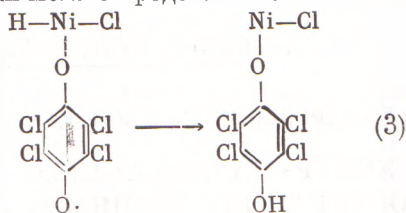


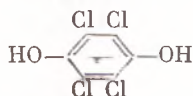
Рис. 1. Влияние температуры формирования комплекса и избытка хинона на эффективность системы  $\pi$ -пентенилникельхлорид — хлоранил при полимеризации бутадиена в толуоле (а) и в смеси бензоин+10 об. % толуола (б). Для а:  $[\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}] = 0,288 \cdot 10^{-2}$  мол/л;  $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2,88$  мол/л;  $[\text{Ni}] : [\text{хлоранил}] = 1:1$  (мол) (1—3); 1:2 (5); (1:1) + эквимольное количество хлоранила (4); (1:1) + эквимольное количество бензохинона (6),  $T_{\text{компл}} = 10^\circ$  (3),  $20^\circ$  (2, 4—6),  $50^\circ$  С (1),  $T_{\text{полимеризации}} = 25^\circ$  С. Для б:  $[\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}] = 0,2 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $[\text{C}_4\text{H}_6] = 3,6$  мол/л,  $[\text{Ni}] : [\text{хлоранил}] = 1:1$  (мол),  $T_{\text{компл}} = 20^\circ$  (2),  $50^\circ$  (1),  $80^\circ$  С (3),  $T_{\text{полимеризации}} = 30^\circ$  С.

Таким образом, реакция (1) не означает необратимой гибели  $\pi$ -алкенильного соединения никеля в отличие от реакции (2), приводящей к образованию продуктов димеризации алкенильных групп — дипентенила и дикротила. Однако, согласно приближенной оценке эффективности инициирования, в полимеризации участвует лишь небольшая доля исходного ни-

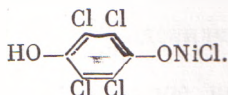
келя. На основании этого можно заключить, что значительная часть гидрида никеля гибнет. К реакциям, в которые вовлекается гидрид никеля, можно отнести реакцию гидрирования полимера пентадиена, что приводит к его пониженной ненасыщенности, а также реакцию, которую схематически можно представить:



В и.к. спектре комплекса присутствует полоса  $3530 \text{ см}^{-1}$ , которую можно приписать колебаниям ОН-группы изображенного выше продукта. Полосы ОН-групп в тетрахлоргидрохиноне



находятся при  $3420 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, наблюдается несколько полос, близких по форме и интенсивности с полосами тетрахлоргидрохинона, но сдвинутых в длинноволновую область, которые могут быть приписаны колебаниям бензольного кольца в



Падение каталитической активности, когда комплекс формируется при  $80^\circ$ , вызвано, вероятно, распадом гидрида никеля при этой температуре. При прогреве твердого комплекса при  $100^\circ$  хроматографически зафиксирован молекулярный водород, источником которого может быть только гидрид никеля.

Дополнительные сведения о роли комплексного гидрида никеля как возбудителя полимеризации были получены при изучении влияния избытка хинона на активность пентенильной системы при полимеризации бутадиена. Избыточное количество хинона (хлоранила, бензохинона) добавлялось или к уже сформированному комплексу  $\pi$ -пентенилникельхлорид — хлоранил стехиометрического состава (хлоранил : Ni = 1), или же комплексы формировали при избытке хлоранила (хлоранил : Ni = 2). В обоих случаях имело место значительное падение каталитической активности (рис. 1а, 4—6). В противоположность этому, для кротильной системы  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$  — хлоранил наблюдается рост активности с увеличением в рассматриваемых пределах соотношения хлоранил : Ni (3). Специальными опытами было показано, что в присутствии избытка хинона в системе  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$  — хлоранил возникает гидрохинон (тетрахлоргидрохинон и хингидрон). Можно полагать, что молекулы хинона реагируют с гидридом никеля, тем самым уменьшая концентрацию активных центров полимеризации.

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

Поступило  
11 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> О. К. Шараев, А. В. Алферов и др., ДАН, 177, 140 (1967). <sup>2</sup> А. Г. Азизов, О. К. Шараев и др., Высокомолек. соед., B11, № 10, 746 (1969). <sup>3</sup> А. Т. Азизов, О. К. Шараев и др., ДАН, 190, 582 (1970). <sup>4</sup> А. Г. Азизов, Т. К. Выдрина и др., ДАН, 195, 349 (1970). <sup>5</sup> Э. Н. Завадовская, Г. М. Черненко и др., ДАН, 209, 105 (1973).

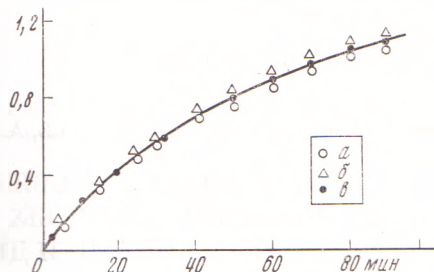


Рис. 2. Влияние температуры формирования комплекса на эффективность системы  $\pi$ -кротилникельхлорид — хлоранил при полимеризации бутадиена:  $[\text{Ni}] = 0,288 \cdot 10^{-2} \text{ мол/л}$ ;  $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2,88 \text{ мол/л}$ ;  $[\text{Ni}] : [\text{хлоранил}] = 1 : 1$  (мол.);  $T_{\text{компл}} = 6^\circ$  (а);  $20^\circ$  (б);  $50^\circ \text{ C}$  (в);  $T_{\text{полим}} = 25^\circ \text{ C}$ ; растворитель — толуол