

Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, В. М. ФРОЛОВ, А. П. КИМОВ, В. М. ГОРЕЛИК,  
О. П. ПАРЕНАГО, академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
В СИСТЕМЕ БИС- $\pi$ -КРОТИЛНИКЕЛЬХЛОРИД —  
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОР ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

Трихлоруксусная кислота и ее производные (хлорангидрид, трихлор-ацетаты различных металлов) являются, как известно, эффективными активаторами цис-полимеризации бутадиена под влиянием бис- $\pi$ -аллил-(кротил)-никельгалогенидов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Установлено, что носителем каталитической активности является твердый комплекс, образующийся при взаимодействии  $\pi$ -аллильного соединения с активатором и переходящий в раствор после добавления бутадиена (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). Исследование стехиометрии взаимодействия бис- $\pi$ -аллил-(кротил)-никельгалогенидов с трихлоруксусной кислотой показало, что при образовании твердого комплекса на моль  $CCl_3COOH$  расходуется 3 моля  $RNiX$  ( $R=C_3H_5$ ,  $C_4H_7$ ;  $X=Cl$ ,  $Br$ ) (<sup>5</sup>).

В настоящей работе изучена стехиометрия взаимодействия бис- $\pi$ -кротилникельхлорида с различными электроноакцепторами. В качестве последних, кроме трихлоруксусной кислоты, были выбраны хлорангидрид трихлоруксусной кислоты и четыреххлористый углерод. Взаимодействие электроноакцепторов (за исключением  $CCl_4$ ) с  $(C_4H_7NiCl)_2$  изучалось в стандартных условиях: исходная концентрация никеля 0,045 мол/л, молярное отношение электроноакцептора к никелю было равно единице, время взаимодействия 0,5 час.; температура 20° С. Выпавший в ходе взаимодействия осадок отделялся от раствора фильтрованием или деkantацией и промывался толуолом.

Стехиометрия взаимодействия определялась по расходу электроноакцептора (метод I) или радиохимически (метод II). В последнем случае использовалась трихлоруксусная кислота, меченная углеродом-14. Молярная радиоактивность  $C^{14}Cl_3COOH$  составляла  $2,9 \cdot 10^8$  имп/сек·моль. Стехиометрия взаимодействия в этом случае находилась по отношению радиоактивности продукта взаимодействия к содержанию никеля в нем. Методика измерения радиоактивности была описана ранее (<sup>7</sup>). В случае  $CCl_4$  взаимодействие проводилось путем его добавления к твердому  $\pi$ -кротильному комплексу после удаления растворителя переконденсацией в вакууме. Спустя 1,5 час. выпавший осадок отделялся от раствора декантацией и обрабатывался смесью толуола с водой. При этом было обнаружено, что отношение  $[Cl^-] / [Ni^{2+}]$  в водном слое равно 2 (в исходном бис- $\pi$ -кротилникельхлориде отношение  $[Cl^-] / [Ni^{2+}]$  равно 1).

Полученный результат указывает на переход атомов хлора от молекулы  $CCl_4$  к никелю в присутствии воды. Хроматографически (метод III) было показано, что продуктом рекомбинации осколков  $CCl_2$  является тетрахлорэтилен, который, по-видимому, образуется в результате рекомбинации частиц  $:CCl_2$  после отрыва двух атомов хлора двумя атомами никеля. Результаты исследования стехиометрии взаимодействия бис- $\pi$ -кротилникельхлорида с электроноакцепторами (ЭА) таковы:

Электроноакцептор $[Ni^{2+}]/[ЭА]$	$CCl_3COOH$	$CCl_2COCl$	$CCl_4$
	3	2	2
Метод	I, II	I	III

При изучении реакции  $\pi$ -аллильных комплексов с трихлоруксусной кислотой уже в начале взаимодействия наблюдалось понижение интенсивности полосы поглощения в видимой области, характерной для бис- $\pi$ -аллил-(кротил)-никельгалогенидов (<sup>8</sup>). Было обнаружено, что в ходе об-



разования нерастворимого в толуоле осадка происходит отщепление аллильных групп (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>). Хроматографически было показано, что продуктами отщепления кротильных групп в процессе взаимодействия бис-л-кротилникельхлорида с активаторами является дикротил и его изомеры (<sup>6</sup>).

Удобным методом количественного изучения процесса отщепления кротильных групп оказался радиохимический метод (<sup>7</sup>). Использование бис-л-кротилникельхлорида, меченного углеродом-14, позволяет независимо определять как число отщепившихся кротильных групп, так и долю

Таблица 1

Отщепление кротильных групп в ходе взаимодействия в системе  $(C_4H_7NiCl)_2$  — электрооакцептор

Электрооакцептор	Содержание отщепившихся кротильных групп, доля от введенного никеля	Содержание кротильных групп в нерастворимом комплексе, доля от введенного никеля	Отношения числа кротильных групп к числу атомов никеля в осадке
$CCl_3COOH$	0,62	0,12	0,15
$CCl_3COOH$	0,66	0,11	0,18
$CCl_3COCl$	0,68	0,21	0,24
$(CCl_3COO)_2Ni$	0,42	0,35	0,38
$CCl_4$	0,64	0,30	0,23

кротильных групп, остающихся в нерастворимом продукте взаимодействия. Этим методом (метод II) было исследовано отщепление кротильных групп в ходе взаимодействия бис-л-кротилникельхлорида с электрооакцепторами (табл. 1). Так как в реакционной смеси всегда содержалось некоторое количество исходного л-кротильного комплекса, суммарное содержание кротильных групп, приведенных в табл. 1, меньше 1.

Из полученных данных следует, что в ходе взаимодействия бис-л-кротилникельхлорида с электрооакцепторными соединениями происходит значительное отщепление кротильных групп, вследствие чего нерастворимый комплекс содержит лишь 10—30% кротильных групп. Между тем при добавлении бутадиена система становится гомогенной. Отщепление кротильных групп может быть связано либо с сохранением в системе координационно-ненасыщенного комплекса  $n \cdot NiCl \dots \Delta A$ , либо с «жестким» взаимодействием, приводящим к образованию стабильных продуктов реакции ( $Ni^0$  и  $NiCl_2$ ). Ранее было показано, что субгалогениды никеля иницируют полимеризацию бутадиена с такой же стереоспецифичностью действия, как соответствующие л-аллильные производные (<sup>8</sup>). Отсутствие молекулярного водорода при действии 30%  $H_2SO_4$  на нерастворимый комплекс указывает на то, что металлический никель в ходе отщепления кротильных групп не образуется.

С целью изучения природы активного центра были проведены опыты по изучению взаимодействия нерастворимых в толуоле продуктов реакции бис-л-кротилникельхлорида и электрооакцепторов с окисью углерода. После двухчасового взаимодействия система  $(C_4H_7NiCl)_2$  — ЭА приводилась в контакт с CO. Опыты проводились в вакуумной циркуляционной установке. Окись углерода барботировалась через слой толуола, содержащий взвешенный продукт взаимодействия. Давление CO измерялось манометром Мак-Леода после предварительного вымораживания конденсирующихся газов. К моменту введения CO осадок содержал до 80% от введенного в систему никеля.

Как следует из рис. 1, контакт CO с системой  $(C_4H_7NiCl)_2$  —  $CCl_3COOH$  не приводил к поглощению газа. Введение в систему бутадиена приводило к быстрому падению давления CO, причем максимальное количество связанной CO составляло 85% от содержания никеля. Меньшее количество CO (40%) связывалось в том случае, если в систему сначала вводился бутадием, а затем CO. В этом случае после введения бутадиена начина-



лась полимеризация, которая прекращалась при впуске CO. Опыты по обрыву полимеризации  $C^{14}O$  показали, что появившаяся в полимере радиоактивность соответствует количеству связанной окиси углерода, определенной по падению давления (40% от взятого никеля). Было также показано, что при обрыве полимеризации CO не образуется карбонильных производных никеля (ацидолиз системы 30% серной кислотой не приводит к регенерации связанной CO).

Полученные результаты позволили сделать вывод, что основная масса нерастворимого в толуоле продукта взаимодействия  $(C_4H_7NiCl)_2$  с  $CCl_3COOH$  представляет собой координационный комплекс, способный к образованию связи Ni—C при действии бутадиена, которая, в свою очередь, карбонилируется при последующем действии окиси углерода. Аналогичные результаты были получены для стирола. Ниже представлены данные по карбонилированию других комплексов состава  $n \cdot NiCl \dots \Delta A$  в присутствии мономера — бутадиена при  $20^\circ$  и отношении  $[мономер] / [Ni] = 100$ :

Электроноакцептор	$CCl_3COOH$	$CCl_2COCl$	$(CCl_3COO)_2Ni$	$CCl_4$
Количество поглощенной CO, мол./моль Ni	0,85(0,40*); 0,51**	0,39	0,67	0,50

Способность комплексов  $n \cdot NiCl \dots \Delta A$  к поглощению CO в присутствии бутадиена уменьшается со временем. Так, комплекс  $3NiCl \dots CCl_3COOH$  через четверо суток практически не поглощает окись углерода в присутствии бутадиена, одновременно с этим падает каталитическая активность в процессе полимеризации бутадиена.

Опыты с бис- $\lambda$ -кrotильникельхлоридом, содержащим кrotильные группы, меченные углеродом-14, показали, что полимер, полученный в присутствии этого катализатора (система  $(C_4H_7NiCl)_2 - CCl_3COOH$ ), содержит ~ 10% кrotильных групп по отношению к взятому никелю (7). В то же время обрыв полимеризации окисью углерода  $C^{14}O$  приводил к вхождению в полимер до 40—50% CO от содержания никеля. Из полученных результатов следует, что полимеризация бутадиена, возможно, инициируется не только сохранившимися в системе  $\lambda$ -кrotильными соединениями никеля, но главным образом комплексами Ni, вновь образовавшимися в результате реакции бутадиена с комплексами типа  $n \cdot NiCl \dots \Delta A$ .

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

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

Поступило  
19 I 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., ДАН, 177, 361 (1967). 2 О. К. Шараяев, А. В. Алферов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2583. 3 О. К. Шараяев, А. В. Алферов и др., ДАН, 177, 140 (1967). 4 Т. К. Выдрина, Е. И. Тилякова, Б. А. Долгопоск, ДАН, 183, 591 (1968). 5 А. В. Волков, О. П. Паренаго и др., ДАН, 187, 574 (1969). 6 А. Г. Азизов, Т. К. Выдрина и др., ДАН, 195, 349 (1970). 7 В. М. Фролов, Г. В. Исагулянц и др., ДАН, 195, 800 (1970). 8 И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, 197, № 6 (1971).

\* В реактор CO вводилась после бутадиена.

\*\* Мономером был стирол.

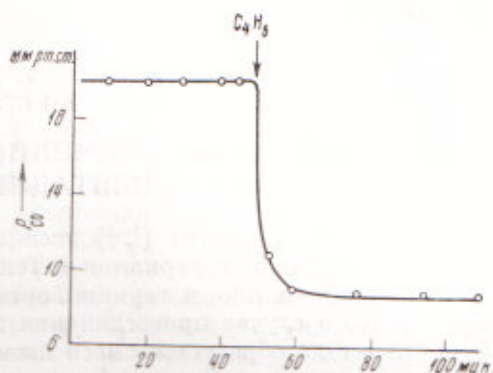


Рис. 1. Кинетика (при  $20^\circ$ ) поглощения окиси углерода комплексом  $3NiCl \cdot CCl_3COOH$  в присутствии бутадиена;  $[C_4H_6] / [Ni] = 100$