

УДК 678.762:66.095.21:546.74

ХИМИЯ

И. Г. ЖУЧИХИНА, Е. Н. КРОПАЧЕВА, академик Б. А. ДОЛГОШЛОК

**ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЦЕПИ ЦИС-ПОЛИБУТАДИЕНА
И В ГЕКСАДИЕНЕ-1,5 ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ Ni, Co И Ti, ПРИМЕНЯЕМЫХ
ДЛЯ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Каталитические системы, используемые для цис-полимеризации диенов ($\text{CoX}_2\text{-AlR}_2\text{Cl}$, $\text{NiX}_2\text{-AlR}_2\text{Cl}$, $\text{TiHal}_4\text{-AlR}_3$, л-аллильные соединения никеля) инициируют реакции изомеризации и олигомеризации олефинов (¹⁻⁴). Можно было ожидать, что такого типа превращения будут протекать и в полимерных цепях диенов в процессе полимеризации и существенным образом изменять их структуру и свойства.

В настоящей работе были изучены реакции, протекающие в цепи цис-полибутадиена и в гексадиене-1,5 под влиянием указанных катализаторов.

Реакции осуществлялись в бензольных растворах при комнатной температуре. Анализ продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии, я.м.р. и у.ф. спектроскопии. Среднечисленный молекулярный вес полимеров определяли обуюлиметрически.

Проведенное исследование показало, что под влиянием различных каталитических систем происходит олигомеризация и изомеризация гексадиена-1,5 с образованием гексадиена-1,4 и сопряженных диенов—гексадиена-2,4 и -1,3 (табл. 1). Скорость процесса и направление превращения определяется природой каталитической системы. Наибольшей активностью в этих реакциях обладают системы, содержащие соединения никеля (рис. 1, табл. 1). В этом случае основным процессом является олигомеризация. Под влиянием $\text{Co(нафт)}_2\text{-AlR}_2\text{Cl}$ относи-

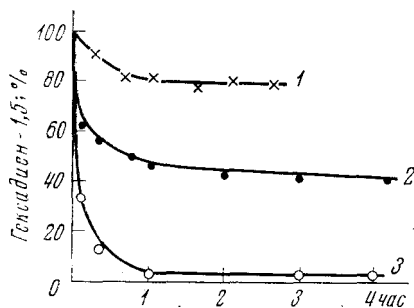


Рис. 1. Кинетика превращения гексадиена-1,5 под действием комплексных соединений Ti, Co, Ni. Температура 20°С, концентрация гексадиена-1,5 7 мол/л, $[\text{Me}] = 0,003$ мол/л; катализаторы: 1 — $\text{TiCl}_4\text{-Al(изо-C}_4\text{H}_9)_3$; 2 — $\text{Co(нафт)}_2\text{-Al(изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$; 3 — $\text{Ni(C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO)}_2\text{-Al(изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$

тельные доли продуктов олигомеризации и миграции двойных связей соизмеримы. Системы $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ и $\text{TiI}_2\text{Cl}_2\text{-AlR}_3$ наименее эффективны в реакциях превращения гексадиена-1,5, однако в этом случае наблюдается образование сопряженного гексадиена-1,3.

Представлялось весьма важным выяснить, протекают ли аналогичные реакции в цепи полибутадиена на различных стадиях процесса полимеризации. Естественно было ожидать, что доля вторичных реакций должна возрастать по мере увеличения концентрации полимера и уменьшения содержания мономера, т. е. с глубиной полимеризации. Вследствие значительно более высокой активности сопряженного диена по сравнению с олефиновой связью полимерной цепи можно было ожидать, что малые количества диена могут существенно ингибировать реакции полимерной цепи. Так, в работе (⁵) было показано, что при эквимольном отношении Ni/бутадиен последний ингибирует превращение 2-метилпентена-1 в 2-метилпентен-2

Таблица 1

Превращения гексадиена-1,5 под действием комплексных соединений Co, Ni, Ti
температура 20°, концентрация соединения переходного металла 0,003 мол/л,
гексадиена-1,5 7 мол/л

Каталитические системы	Продолжит. реакции, час.	Состав продуктов превращения, %				
		гекса- диен-1,5	гекса- диен-1,4	гекса- диен-2,4	гекса- диен- 1,3	олиго- меры
Co(нафт) ₂ — Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl 1 : 100	0,25	58,0	16,0	1,0	0	25,0
	1,0	47,0	22,5	2,0	0	28,0
Ni(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂ — Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl 1 : 100	0,1	36,5	19,8	2,2	0	41,5
	0,25	13,6	25,6	5,8	0	55,0
	1,0	6,8	20,0	4,2	0	69,2
π-C ₃ H ₉ NiCl — хлоранил * 1 : 1,5	0,1	17,0	13,0	3,6	0	66,4
	0,25	13,0	11,0	3,0	0	73,0
	1,0	6,2	12,0	5,0	0	76,8
TiCl ₄ — Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ 1 : 1	0,25	90,5	1,5	0,7	0,3	7,0
	1,0	82,0	1,5	0,9	0,6	15,0
	2,0	80,0	2,0	0,5	0,5	17,0
TiI ₂ Cl ₂ — Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ ** 1 : 7	1,0	96,2	—	—	—	3,8
	24,0	89,0	0,4	—	4,0	6,6
	48,0	76,6	0,4	—	6,7	16,3

* Концентрация гексадиена-1,5 1,7 мол/л, [Ni] = 0,017 мол/л.

** Концентрация гексадиена-1,5 5 мол/л, [Ti] = 0,03 мол/л.

Таблица 2

Превращения гексадиена-1,5 под действием комплексных соединений
Ni, Co, Ti в присутствии бутадиена. Температура 20°

Катализатор	Продолжит. реакции, мин.	Состав продуктов превращения, %				
		бута- диен- 1,3	гекса- диен- 1,5	гекса- диен-1,4	гекса- диен-2,4	олиго- меры гек- садиена
Co(нафт) ₂ — Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl * 1 : 100	0	15,0	85,0	—	—	15,0
	5,0	7,0	70,0	—	—	19,0
	15,0	5,0	61,2	4,7	—	23,0
	60,0	1,0	42,0	18,0	1,5	—
Ni(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂ — Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ Cl * 1 : 100	0	15,0	85,0	—	—	—
	15,0	10,0	20,0	19,0	5,5	40,5
	180,0	1,0	3,7	16,0	9,3	56,0
π-C ₃ H ₉ NiCl — хлоранил ** 1 : 1,5	0	15,0	85,0	—	—	—
	15,0	10,0	63,0	3,6	—	18,4
	180,0	3,0	37,0	7,6	—	40,4
	0	30,0	70,0	—	—	—
	40,0	27,0	60,0	—	—	10,0
TiI ₂ Cl ₂ — Al(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₃ *** 1 : 7	180,0	10,0	12,0	4,2	—	68,8
	0	15,0	85,0	—	—	—
	180,0	5,0	85,0	—	—	—
	0	1,5	98,5	—	—	—
	20,0	1,0	98,5	—	—	—
180,0	0	94,0	Следы	Следы	6,0	

* Концентрация гексадиена-1,5 7 мол/л, [Me] = 0,003 мол/л.

** Концентрация гексадиена-1,5 1,8 мол/л, [Ni] = 0,018 мол/л.

*** Концентрация гексадиена-1,55 мол/л, [Ti] = 0,03 мол/л.

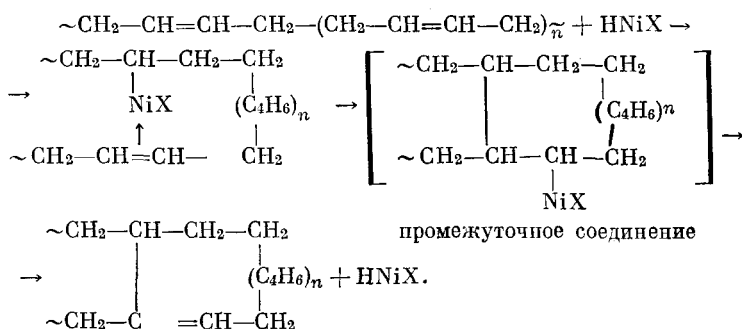
под действием каталитической системы: дитретичнобутилбензоат Ni — диизобутилалюминийхлорид.

Как следует из данных табл. 2, превращение гексадиена-1,5 под влиянием каталитических систем Ni(олеат)₂—AlR₂Cl и π-C₅H₉NiCl — хлоранил протекает достаточно эффективно и в присутствии бутадиена-1,3. Таким образом, ингибирующее действие диенов проявляется в значительно меньшей мере при использовании несопряженных диенов с 1,5-расположением двойных связей. Смысл этого, по-видимому, состоит в большей вероятности координации несопряженного диолефина в качестве бидентантного лиганда по сравнению с олефинами и диеном. Такое объяснение находит подтверждение и в других реакциях, известных для комплексных соединений никеля (6).

В случае TiI₂Cl₂—Al(*изо*-C₄H₉)₃ присутствие даже 1,5 мол. % бутадиена в системе полностью ингибирует превращение гексадиена-1,5 (табл. 2), что по-видимому, связано с малой эффективностью этой системы в превращениях гексадиена-1,5 (табл. 1).

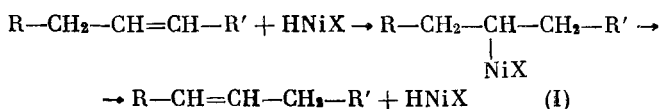
Из приведенных данных следует, что при синтезе цис-полибутадиена в полимерных цепях под действием катализаторов координационного типа могут протекать вторичные процессы, приводящие к изменению структуры.

Нами были изучены реакции, протекающие в цис-полибутадиене под влиянием различных каталитических систем, применяемых для синтеза полибутадиена. Количественная оценка этих явлений представлена в табл. 3. Как следует из этих данных, в присутствии (π-C₄H₇NiI)₂, как и в случае гексадиена-1,5, происходит только миграция двойных связей по цепи с образованием сопряженных двойных связей. Под влиянием каталитической системы π-C₅H₉NiCl — хлоранил происходит перемещение двойных связей, а также уменьшение неопределенности. Постоянство молекулярного веса полимера в разбавленных растворах связано с внутримолекулярным протеканием процесса; повышение концентрации полимера в растворе приводит к повышению доли межмолекулярных реакций, что сопровождается повышением молекулярного веса. Процесс внутримолекулярной циклизации, исходя из роли гидридных активных центров, можно представить схемой:



Под влиянием каталитической системы TiI₂Cl₂—Al(*изо*-C₄H₉)₃ происходит только уменьшение неопределенности полибутадиена.

Миграция двойных связей, в соответствии с принимаемым в настоящее время механизмом в олефинах (2, 3) и предложенным нами для несопряженных диенов (4), под действием комплексных соединений металлов переменной валентности осуществлялся путем последовательного присоединения и отщепления комплексного гидрида никеля, образующегося в стадии иницирования, к связи C=C

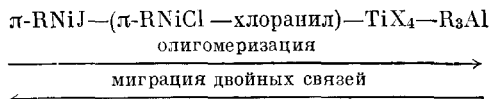


Превращения цис-1,4-полибутадиена. Растворитель — бензол, температура 25°, продолжительность реакции 72 часа

Катализатор	Концентрация полимера в растворе, вес. %	Катализатор, вес. % к полимеру	\bar{M}_n	Непределенность, %	Содержание сопряженных двойных связей на 100 зв. цепи
Исходный полимер			5200	98,0	—
(π -C ₄ H ₇ NiJ) ₂	11,0	1,0	5200	97,0	2,8
π -C ₅ H ₉ NiCl — хлоранил					
1 : 1,5	5,0	1,0	4500	84,7	1,3
	8,0	1,0	5200	85,0	1,6
Исходный полимер			6500	96,0	—
π -C ₅ H ₉ NiCl — хлоранил	15,0	1,0	20700	92,0	1,8
1 : 1,5					
TiJ ₂ Cl ₂ — Al(изо-C ₄ H ₉) ₃	20,0	0,05	19000	92,0	0
1 : 7					

Вероятность образования олигомерных продуктов, по-видимому, должна возрастать по мере увеличения стабильности (продолжительности) связи Me—C (в металлоорганических соединениях типа I), а доля реакций миграции увеличивается по мере уменьшения прочности этой связи.

Известно⁽⁸⁾, что прочность связи Me—C в титанорганических соединениях больше, чем в металлоорганических соединениях никеля. Уменьшение прочности связи Ni—C при замещении у атома никеля более электроотрицательного хлора на бром и йод показано в работе⁽⁹⁾ при изучении средней степени полимеризации стирола под влиянием π -критилникельгалогенидов (π -C₄H₇NiCl ($p=8-10$); π -C₄H₇NiBr ($p=5-6$); π -C₄H₇NiJ ($p=2$)). Полученные нами данные находятся в соответствии с изменением эффективности систем в ряду:



Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
11 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Wilke, B. Bogdanovic et al., *Angew. Chem.*, v. 78, 157 (1956). ² N. R. Davies, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, v. 17, 83 (1967). ³ В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, *Усп. хим.*, т. 37, в. 10, 1835 (1968). ⁴ И. Г. Жучихина, И. И. Ермакова и др., *ДАН*, т. 200, № 6, 1352 (1971). ⁵ В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, *Кинетика и катализ*, т. 11, 893 (1970). ⁶ П. Посон, *Химия металлоорганических соединений*, М., 1970, стр. 144. ⁷ Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск и др., *ДАН*, т. 187, № 6, 1312 (1969). ⁸ *Химия металлоорганических соединений*, под ред. Г. Цейсса, М., 1964. ⁹ П. И. Редькина, К. Л. Маковецкий и др., *ДАН*, т. 186, 397 (1969); И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., *ДАН*, т. 181, 892 (1968).