

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.64

## АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В ПРОЦЕССАХ АНИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ

*С. С. Медведев*

В статье рассматриваются некоторые вопросы природы и характера активных центров процессов, полимеризации диеновых углеводородов (главным образом бутадиена), инициируемых органическими соединениями щелочных металлов или комплексными соединениями кобальта и никеля.

Эти процессы относятся к сложному анионно-координационному типу полимеризации, характерной особенностью которой является наличие активных центров в виде поляризованной связи между атомами углерода и металлами (щелочные металлы и переходные металлы в комплексных соединениях).

Координационная и анионная функции активных центров, их сочетание и взаимные переходы рассмотрены на примере полимеризации бутадиена и других углеводородных мономеров в присутствии органических соединений щелочных металлов.

В разделе, посвященном полимеризации, инициированной комплексными кобальтовыми катализаторами, приведены результаты исследований, связанные с ролью малых количеств воды в процессах образования и разрушения начальных активных центров.

В последнем разделе рассматривается образование активных центров из комплексов  $\pi$ -аллилникельгалогенидного типа и механизмы их участия в процессах полимеризации бутадиена.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1923
II. Природа активных центров в процессах полимеризации под влиянием органических соединений щелочных металлов	1924
III. Активные центры в процессах полимеризации бутадиена в присутствии комплексных катализаторов на основе кобальта и никеля	1932

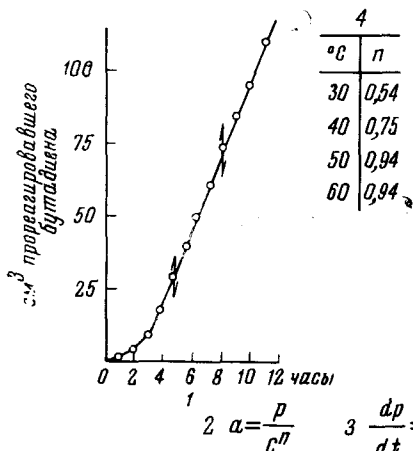
### I. ВВЕДЕНИЕ

Вопросам ионно-координационной полимеризации, в связи с ее широкими возможностями направленного регулирования состава и строения полимерных цепей, в последнее время уделяется большое внимание. Однако изучение этих процессов, особенно тех из них, которые протекают в присутствии сложных комплексных катализаторов, содержащих переходные металлы в различных состояниях и комбинациях, связано со значительными принципиальными и экспериментальными затруднениями.

Одним из подходов, приближающих нас к пониманию некоторых принципиальных сторон этих систем, в частности вопросов, связанных с

природой активных центров роста цепей, могут служить результаты исследования полимеризации, протекающей в присутствии щелочных металлов и их органических соединений. Эти процессы являются более простыми системами, но охватывают широкий круг явлений, позволяя известным образом изменять строение активных центров и тем самым реализовать различные типы конфигураций звеньев и их взаимного расположения в растущих полимерных цепях. В этом смысле они могут служить упрощенными моделями для рассмотрения более сложных каталитических полимеризационных систем.

Полимеризация в присутствии щелочных металлов (Na) была впервые использована в 1932 г. в Советском Союзе для получения синтетического бутадиенового каучука в крупном промышленном масштабе по методу С. В. Лебедева.



В 1936 г. было опубликовано<sup>1</sup> первое кинетическое исследование, выполненное с применением вакуумной техники по парофазной полимеризации бутадиена на тонких пленках металлического натрия, нанесенных на стенки реакционного сосуда. Этой работой было установлено, что полимеризация протекает в слое бутадиена, отлагающегося на стенках сосуда (рис. 1).

Индукционный период связан с наличием неизрасходованного металлического натрия (реакция инициирования). После исчезновения металлического зеркала процесс протекает с постоянной скоростью. Длительный перерыв в процессе (откачка бутадиена) и

Рис. 1. Газофазная полимеризация бутадиена на зеркалах металлического натрия. 1 — зависимость конверсии бутадиена от времени при постоянном давлении  $p$  (стрелками обозначены перерывы); 2 —  $a$  — коэффициент распределения бутадиена между газовой и полимерной фазами; 3 — скорость полимеризации при постоянном объеме; 4 — зависимость коэффициента  $n$  от температуры

дальнейшее введение бутадиена до соответствующего давления не изменяли скорости полимеризации.

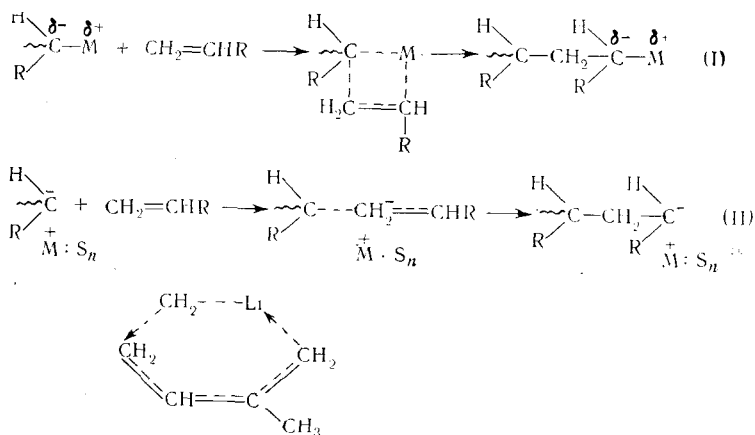
Этими опытами был открыт новый тип активных центров роста полимеризационных цепей, отличающийся отсутствием обрыва цепей и термодинамической стабильностью. Предполагалось, что реакции роста цепей протекают путем внедрения мономера в связь  $C-Na$ . В дальнейшем эти явления были интерпретированы в терминах «цепного катализа»<sup>2</sup>. Согласно современной, правда, не безупречной терминологии, эти впервые открытые центры можно назвать «живущими» активными центрами.

## II. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Выше было отмечено, что научный интерес и практическое значение этих процессов обусловлены существованием в них закономерной связи между природой инициатора (катализатора) и строением активных

центров роста цепей, которыми, в свою очередь, определяются состав, строение и размеры полимерных цепей и, в значительной мере, свойств образующихся полимеров.

Исследованию этих процессов посвящено большое число работ<sup>1-40</sup>, результаты которых и некоторые литературные данные позволили установить особенности реакций роста цепей. Эти особенности могут быть представлены следующей схемой:



где М — щелочной металл. На схеме представлено два типа активных центров роста цепей, отличающихся друг от друга характером связи С—М, которым определяется скорость элементарных актов роста и координация звеньев мономера в растущих цепях.

В первом типе активные центры представлены в виде поляризованной связи С—М, в которой существенную роль играют ковалентные (обменные) силы. Можно думать, что в этом случае переходное состояние в реакциях роста цепей представляет собой четырехчленный (для виниловых мономеров) или шестичленный циклы (для диеновых мономеров). Атом металла непосредственно участвует в реакциях роста цепей. Двухцентровым характером активной группы определяется система координации звена в растущей цепи. По этой причине указанный тип процесса мы будем называть *координационным механизмом* роста полимерных цепей.

Второй тип активных центров характеризует реакции роста цепей, протекающие по *анионному механизму*. В результате возрастания поляризации С—М-связи, в зависимости от природы щелочного металла и свойств среды, происходит разделение зарядов. Между карбанионом и противоионом сохраняется только известное кулоновское взаимодействие и образуется *ионная пара*. Переходное состояние реакций роста в этом случае имеет линейное строение (одноцентровый тип активной группы), и координирующее влияние противоиона мало. При дальнейшем ослаблении электростатического взаимодействия между ионом и противоионом под влиянием сольватации противоиона сильными электронодонорными растворителями возникают *свободные карбанионы*. Можно думать, что процессы, протекающие на ионных парах при полном разделении зарядов и на свободных ионах, проходят через аналогично построенные переходные состояния.

Различие, по-видимому, состоит в том, что в случае ионных пар реакции роста цепей заторможены в связи с необходимостью перемещения сольватированного противоиона вдоль растущей цепи.

Реальные процессы полимеризации, инициированные щелочными металлами и их органическими соединениями, в большинстве случаев сочетают в себе черты обоих механизмов и являются процессами *анионно-координационной полимеризации*.

Необходимо отметить, что термин «механизм» может повести к неправильному пониманию существа рассматриваемых процессов. Не следует думать, что в этих процессах существует два различных типа центров, из которых один обуславливает протекание процесса по анионному, а другой — по координационному механизмам. Существо этих процессов, если их рассматривать с точки зрения участия в них активных центров, состоит в том, что один и тот же активный центр одновременно обладает анионной и координационной функциями, но в разной степени их сочетания в зависимости от природы металла, свойств среды и температуры.

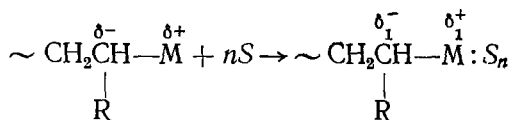
В предельном случае преобладание той или другой функции может привести к анионному или координационному механизмам.

Характерной особенностью процессов анионно-координационной полимеризации является наличие в растущих цепях активной С—М-связи, от состояния которой, в первую очередь от степени ее поляризации, зависят реализуемые соотношения между анионным и координационным механизмами, общая скорость процесса, состав и строение полимерных цепей.

При уменьшении степени поляризации С—М-связи координирующая способность щелочных металлов в активных центрах увеличивается. При одном и том же мономере и отсутствии электронодонорных соединений это увеличение координирующего фактора симбатно ионизационным потенциалам щелочных металлов:

$$\begin{array}{c} \text{K} < \text{Na} < \text{Li} \\ 4,32 \quad 5,09 \quad 5,37 \end{array}$$

Другой существенной характеристикой металлов в активных центрах, влияющей на степень поляризации С—М-связи, является наличие вакантных орбит в атомах металлов и ионные радиусы, определяющие их электроноакцепторные свойства. Чем ниже расположены вакантные орбиты и чем меньше ионные радиусы, тем сильнее сольватация (или комплексообразование) атомов металлов электронодонорными растворителями



где  $\delta_1 > \delta$ ; S — донор электронов.

Сольватация способствует увеличению полярности С—М-связи и возрастанию доли анионного процесса. Координационная способность металлов в активных центрах падает в той же последовательности, в которой уменьшаются атомные радиусы металлов:

$$\begin{array}{c} \text{Li} > \text{Na} > \text{K} \\ 0,6 \quad 0,95 \quad 1,33 \end{array}$$

Совместное проявление анионного и координационного механизмов удобно рассмотреть на примере анионно-координационной полимери-

ТАБЛИЦА 1

Влияние условий полимеризации на структуру полибутадиена<sup>18</sup>

Металл в связи	Среда	Добавка	Добавка, %	Температура, °С	Структура полибутадиена, %		
					1,2	1,4-цис-	1,4-транс-
Li	гептан	—	—	30	6,8	42,8	50,4
Li	толуол	—	—	30	8,7	43,7	47,6
Na	бензол	—	—	25	32,3	22,6	45,0
Na	толуол	—	—	25	31,5	23,1	44,8
K	бензол	—	—	25	35	16,5	48,5
K	бензол—гептан 5:1	—	—	0	38,1	12,8	49
Li	бензол	ТЭА	10	25	37,1	22,8	40
Na	бензол	То же	10	25	43,3	17,3	39,4
K	бензол	» »	10	25	37,4	16,6	46,0
Li	бензол	ТГФ	1	25	73,6	13,3	13,1
Na	бензол	То же	1	25	44,3	12,8	42,8
Li	гептан	» »	6	—50	91,5	4,1	4,4
Na	кумол	» »	6	—50	88	—	12
K	гептан	» »	6	—50	61,6	5,1	33,3
K	кумол	» »	6	—50	58,8	5,8	35,4
K	кумол	» »	15,5	—50	61,7	5	33,3
Na	ТГФ	—	—	—50	88	—	12
Na	ТГФ	—	—	—90	92,8	—	7,2
Ki	ТГФ	—	—	—50	84,7	—	15,3
L	ТГФ	—	—	—50	91	—	9

зации бутадиена, которая приводит к образованию полимерных цепей со звеньями различной структуры (1,2; 1,4-цис- и 1,4-транс). Данные табл. 1 показывают, что в углеводородных растворителях, где сольватация противоиона \* мономером мала и ею можно пренебречь, координирующая способность противоиона наиболее резко проявляется в литиевых активных центрах, что ведет к преимущественному образованию 1,4-полибутадиена. В случае натриевых и калиевых центров степень участия координирующего фактора в реакциях роста цепи уменьшается в соответствии с рядом  $K < Na < Li$ , что сопровождается не только образованием структур 1,2, но и уменьшением относительного содержания 1,4-цис-структур в цепях полибутадиена. Относительное содержание 1,4-транс-структур остается почти постоянным.

Введение электронодонорных соединений, вызывающих сольватацию противоиона, ведет к увеличению роли анионного процесса (образованию 1,2-структур). Эти эффекты представлены особенно резко в присутствии литиевых центров, слабее у натриевых и слабо в присутствии калиевых центров соответственно с сольватационным рядом  $Li > Na > K$ , как это видно из табл. 1, где приведены результаты опытов с добавками триэтиламина (ТЭА, слабый электронодонор) и тетрагидрофурана (ТГФ, сильный электронодонор). Понижение температуры, способствующее сольватации противоиона, увеличивает роль анионного фактора. В средах чистого ТГФ, вследствие нарушения ковалентного (обменного) взаимодействия между карбанионом и противоионом, реакции роста цепей протекают на *ионных парах*. При этом различия, связанные с природой щелочных металлов, сглаживаются, и механизм процесса становится преимущественно анионным (подавляющее образование 1,2-структур).

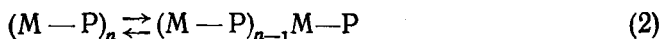
\* В дальнейшем простоты ради мы будем пользоваться условной терминологией: в С—М-связи будем называть С анионом, а М — противоионом, независимо от механизма процесса.

Аналогичные данные о природе активных центров и о сочетании анионного и координационного факторов в зависимости от природы щелочных металлов и свойств среды были получены, в соответствии с развитыми представлениями, при исследовании состава сополимеров<sup>14, 15</sup> и реакций передачи цепей<sup>14, 29</sup>.

При исследовании скоростей роста в процессах анионно-координационной полимеризации изопрена, бутадиена и стирола было установлено, что эти процессы протекают по механизму «живущих» цепей. Вместе с тем оказалось, что скорость процесса зависит от концентрации инициатора не в первой степени, как это должно было бы быть при «живущих» цепях, а описывается уравнением:

$$v = k_p [M] [C]^{1/n} \quad (1)$$

где  $[C]$  — концентрация инициатора,  $n$  — константа  $> 1$ . Эти отклонения были объяснены тем, что в неполярных средах растущие цепи с полярной группой на конце образуют прочные ассоциаты, распадающиеся на не связанные с ассоциатами растущие цепи в соответствии с равновесием:



где  $P$  — полимерная цепь.

Наличие ассоциатов в реакционной системе было подтверждено методами вискозиметрии и спектрофотометрии<sup>25</sup>; можно предположить, что ассоциаты имеют слоистую или пачечную структуру.

Активными в актах роста цепей являются только отдельные, не связанные в ассоциатах растущие цепи. Константа  $n$  в уравнении (1)

ТАБЛИЦА 2

Влияние добавок ТГФ на скорость роста цепи при полимеризации бутадиена и на структуру образующихся полимеров

$[M_0] = 1$  моль/л, концентрация инициатора  
 $[KR] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, температура  $-50^\circ$

Растворитель	ТГФ, об. %	Скорость роста цепи, $v \cdot 10^{-3}$ моль/л·сек	Содержание 1,2-структуры, %
Кумол	—	0,0012	56
То же	2,7	0,012	56
» »	4,7	0,018	58
» »	20,0	0,21	64
» »	44,0	2,4	66
ТГФ	—	15,6	85

является характеристикой степени ассоциации и изменяется в зависимости от природы полимера: для полистирола  $n=2$ , для полиизопрена  $n=3 \div 4$ , для полибутадиена  $n=5 \div 6$  (см. 17).

Оценить константы равновесий (2) в случае литиевых центров не представлялось возможным. Это — основное препятствие на пути определения индивидуальных констант скорости роста в процессах координационной полимеризации, протекающей в углеводородных средах под влиянием соединений щелочных металлов.

Некоторые затруднения при определении констант роста цепей возникают также в связи с обнаруженной спектрофотометрическими исследованиями<sup>41, 25</sup> изомеризацией активных центров в центры с пониженной активностью. Однако эти затруднения устраняются проведением полимеризации при низких температурах ( $\leq -50^\circ$ ).

При введении в углеводородные среды электронодонорных добавок — ТГФ, ТЭА и т. п. ассоциаты разрушаются вследствие сольватации протоионов растущих цепей в ассоциатах. При этом в зависимости от электронодонорных свойств среды возникают отдельные растущие цепи с различной степенью сольватации протоионов в активных центрах. От степени сольватации протоионов электронодонорными соединениями существенно зависит координирующая способность  $C-M$ -связи в реакциях роста цепей. Этими причинами объясняется отсутствие кор-

реляции между скоростью полимеризации, протекающей на калиевых активных центрах, и микроструктурой образующихся полибутадиенов<sup>37</sup>.

Данные табл. 2 показывают, что резкие изменения скорости полимеризации, вызываемые введением электронодонора в углеводородную среду, сопровождаются малыми изменениями в микроструктуре образующихся полимеров. Этот факт, учитывая, что калиевые активные центры образуют менее прочные ассоциаты и обладают пониженной электроноакцепторной способностью (по сравнению с литиевыми и натриевыми центрами), можно объяснить следующим образом. Введение ТГФ способствует образованию из ассоциатов отдельных, неассоциированных растущих цепей, число которых увеличивается и обуславливает возрастание скорости полимеризации. Однако степень сольватации активных центров, влияющая на их координирующую способность, мала и сохраняется более или менее постоянной, пока в системе присутствуют ассоциаты. Существенно, что при малой степени сольватации противоионов в связях С—М наряду с электростатическими участвуют и ковалентные (обменные) силы, которыми в известной степени определяется доля координационного механизма в реакциях роста цепей. Из табл. 2 видно, что даже в средах, содержащих 44% ТГФ, в полимерных цепях находится ~34% 1,4-структур. В среде чистого ТГФ сольватация противоиона увеличивается, ковалентное взаимодействие в связях С—М сокращается (экранирование противоиона сольватной оболочкой) и реакции роста цепей протекают по анионному механизму.

### 1. Спектрофотометрические исследования активных центров роста цепей

Первые спектрофотометрические исследования состояния С—М-связи в литиевых, натриевых и калиевых активных центрах полиизопрена, полибутадиена и полистирола показали, что положение полосы максимального поглощения  $\lambda_{\text{макс}}$  не зависит от природы металлов и свойств среды<sup>42</sup>. Однако подобная зависимость спектров была обнаружена у соответствующих металлоорганических соединений трифенилметила, флуоренила, инденила и 1,1-дифенилбутила (при увеличении полярности связи С—М  $\lambda_{\text{акс}}$  смещается в длинноволновую область)<sup>25</sup>. Подробное рассмотрение обнаруженных явлений привело к выводу, что спектры, найденные для первой группы соединений («живущие» цепи полиизопрена, полибутадиена и полистирола) относятся не к отдельным растущим цепям, а к их ассоциатам, которые отличаются большой прочностью и находятся в подавляющем количестве. Наличие объемистых заместителей у второй группы соединений и связанные с ними стерические затруднения препятствуют образованию прочных ассоциатов, легко разрушающихся даже при относительно малых воздействиях электронодоноров. Дискретные переходы активных центров (связь С—М) из одной формы в другую в зависимости от природы среды иллюстрируются спектральной картиной 1,1-дифенилбутиллития (табл. 3).

Резкое изменение  $\lambda_{\text{макс}}$  наблюдается при переходе от гексана (несольватированные противоионы) к ТЭА или к 0,3%-ному раствору ТГФ

ТАБЛИЦА 3  
Электронные спектры 1,1-дифенилбутиллития<sup>25</sup>

Растворитель	$\lambda_{\text{макс.}}$ нм	Темпера- тура, °C
Гексан	410	25
Триэтиламин	437	25
Гексан+0,3% ТГФ	440	25
Гексан+0,3% ТГФ	490	-80
ТГФ	490	25

(степень сольватации противоионов мала); второй переход к предельно сольватированным противоионам происходит в растворах чистого ТГФ или при понижении температуры до  $-80^\circ$ , способствующем сольватации.

В дальнейшем спектрофотометрическим в сочетании с кинетическим методами было показано<sup>30, 17</sup>, что степень ассоциации и прочность ассоциатов литиевых активных центров в углеводородных средах в зависимости от карбанионной компоненты в С—М-связи растут в следующей последовательности: 1,1-дифенилэтилен <  $\alpha$ -метилстирол < стирол < изопрен < бутадиен.

Кондуктометрическими методами было также установлено, что при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола в электронодонорных растворителях наличие стерических препятствий у поли-( $\alpha$ -метилстирола), тормозящих образование ассоциатов в углеводородных средах, способствует диссоциации ионных пар на свободные ионы<sup>40</sup>.

Для выявления природы связи С—М в растущих неассоциированных цепях были проведены спектрофотометрические исследования в условиях наибольшего концентрационного преобладания этих форм, т. е. в соответствии с работами<sup>17, 42, 43</sup>, при концентрациях  $< 10^{-5}$  моль/л.

В результате разработки специальной методики для спектрофотометрических измерений при больших разбавлениях на примере живущих цепей литий-полистирола было обнаружено, что при переходе от концентраций  $10^{-3}$  до  $\ll 10^{-5}$  моль/л литиевых центров в растворе толуола максимальная полоса поглощения  $\lambda_{\text{макс}}$  сдвигается на 18 мк в коротковолновую область. Эта полоса отвечает неассоциированным и несольватированным активным центрам растущих цепей<sup>30</sup>.

Приведенные данные спектрофотометрических исследований подтверждают ранее высказанное предположение о том, что в углеводородных средах связь С—М является поляризованной связью, а не ионной парой.

## 2. Активные центры в чистых электронодонорных средах

Выше было показано, что атом металла в активных центрах подвергается двум типам взаимодействий: с концом растущей цепи и с электронодонорными молекулами: С...М...С<sub>л</sub>. От степени и характера (обменные и электростатические силы, сольватация) этих взаимодействий зависит соотношение между анионным и координационным механизмами роста цепей. Можно предполагать, что в чистых и сильных электронодонорных средах реакции роста цепей протекают исключительно по анионному механизму.

Подробное исследование этих процессов<sup>26</sup> в известной мере подтвердило указанный вывод, поскольку найденное изменение констант скоростей роста цепей, при полимеризации бутадиена в тетрагидрофуране в интервале температур от  $+10$  до  $-56^\circ$ , соответствует ряду  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ , характерному для анионного механизма (табл. 4). Однако этими же

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости роста цепи при анионной полимеризации бутадиена, л/моль·сек<sup>26</sup>

Противоион	Растворитель ТГФ						Растворитель ДМЭ	
	$+10^\circ$	$-30^\circ$	$-43^\circ$	$-56^\circ$	$-82^\circ$	$-96^\circ$	$-30^\circ$	$-56^\circ$
Li	0,85	0,14	—	0,03	—	—	2,2	1,0
Na	5,4	1,8	1,05	0,60	0,40	0,29	23	8
K	70	17	—	3,1	—	0,16	—	16

ТАБЛИЦА 5

Микроструктура полибутадиена, полученного в ТГФ<sup>26,33</sup>

Противоион	Структура, % *	Температура, °C				
		+40	+10	—30	—56	—96
Li	1	84,0	85,9		91,0	
	2	8,4	7,6		9,0	
	3	7,6	7,2		0	
Na	1		79,3	82,9	88,0	92,7
	2	—	15,5	15,6	12,0	7,3
	3		5,2	1,5	0	0
K	1	56,6	63,5	76,4	83,5	88,3
	2	36,5	30,4	20,7	14,8	11,7
	3	6,7	6,1	2,9	1,7	0
Cs	1		60,6	72,7	82,9	89,0
	2	—	31,4	27,3	17,1	10,9
	3		8,0	0	0	0

\* 1 — структура-1,2; 2 — транс-1,4; 3 — цис-1,4.

исследованиями было показано, что сделанный вывод нуждается в некоторых ограничениях. Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что микроструктура образовавшегося полибутадиена в среде ТГФ зависит от температуры и природы металла в активном центре растущих цепей.

Факт подобной зависимости, особенно заметно представленной в случае калиевых и цезиевых активных центров и при относительно высоких температурах, свидетельствует о некотором участии противоионов в реакциях роста цепей. Ход этих изменений в зависимости от природы металла и температуры также соответствует закономерностям анионно-координационных процессов, а не чисто анионных.

В связи с полученными данными возникает вопрос об образовании свободных ионов и их роли в этих процессах.

Определяющая роль свободных ионов при полимеризации стирола в электронодонорных средах была установлена Шварцем<sup>44</sup> и Шульцем<sup>45</sup>. Однако реализация анионно-координационных закономерностей при полимеризации бутадиена в аналогичных условиях вызывает существенные сомнения в применимости представлений о роли свободных ионов в данной системе. Действительно, прямые кондуктометрические исследования этих систем не только усилили эти сомнения, но привели к противоположным выводам<sup>33</sup>.

Одним из доказательств определяющей роли свободных ионов при полимеризации стирола служило наличие соответствия между кинетическими и кондуктометрическими данными<sup>44</sup>. Однако при полимеризации бутадиена было установлено, что подобная корреляция полностью отсутствует<sup>33</sup>: реакционная способность активных центров, в зависимости от природы противоиона, растет в соответствии с рядом  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$  (см. табл. 4), тогда как способность центров к диссоциации на свободные ионы возрастает в противоположной последовательности  $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$  (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Константы диссоциации живущих полимеров при 25°,  $K_{\text{дисс.}} \cdot 10^7$ , моль/л<sup>33</sup>

Противоион	Карбанион				
	Бута- диен	Стирол	Антра- цен	Бута- диен	Стирол
	Растворитель ТГФ			Раствори- тель ДМЭ	
Li	0,85	1,7	—	31	43
Na	0,82	1,0	9,0	5,5	22
K	0,55	0,58	—	2,2	3,2

Таким образом, в электронодонорных средах фактором, определяющим поведение активных центров при полимеризации бутадиена, являются не свободные ионы, хотя их концентрация в этих системах соизмерима с концентрациями в случае стирола, а ионные пары.

Дальнейшим подтверждением этого вывода может служить тот факт, что введение тетрафенилборкала, снижающего концентрацию свободных карбанионов, не влияет на скорость полимеризации бутадиена и микроструктуру полибутадиена.

Отсюда следует, что данные, полученные на одном мономере, нельзя распространять на другие мономеры без предварительного тщательного изучения их поведения, ибо, как это было показано на примере бутадиена и стирола, в зависимости от природы мономера получаются разные результаты.

### III. АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Выше было установлено, что при полимеризации углеводородных мономеров, в зависимости от природы щелочных металлов, свойств среды и температуры, активными центрами роста полимерных цепей могут быть: ковалентная связь с различными степенями поляризации, ионные пары и свободные ионы. Естественно, что строение комплексных каталитических систем с переходными металлами значительно сложнее и проявление их свойств многообразнее, чем у щелочной группы металлов. Способность переходных металлов находиться в различных валентных состояниях, склонность к различным типам комплексообразования ( $\sigma$ ,  $\pi$ - и  $n$ -комплексы), донорно-акцепторное взаимодействие, разнообразная конфигурация комплексных систем — создают известную границу между поведением щелочных и переходных металлов в процессах ионно-координационной полимеризации.

Вместе с тем оба типа этих процессов обнаруживают некоторые общие черты, и потому закономерности ионно-координационной полимеризации, протекающей в присутствии щелочных металлов и их органических соединений, как было отмечено в начале статьи, могут служить известным подходом для рассмотрения процессов более сложного типа.

Многие данные, имеющиеся в литературе, по изучению процессов полимеризации углеводородных мономеров (в частности бутадиена) в присутствии комплексных катализаторов кобальта и никеля свидетельствуют о том, что активными центрами роста полимерных цепей является связь  $C^{\delta-}-M^{\delta+}$  (где  $M$  — переходный металл), поляризованная в направлении, типичном для анионно-координационных процессов. Степень поляризации этой связи зависит от строения биметаллического комплекса, природы лиганда, переходного металла и свойств среды. Образование ионных пар и тем более свободных ионов в этих процессах, протекающих в неполярных углеводородных средах, мало вероятно. С этой точки зрения далее будут рассмотрены некоторые особенности кинетического поведения этих систем.

Во многих исследованиях, посвященных изучению процессов этого типа, не проводится четкого разграничения между гомогенными и гетерогенными процессами, несмотря на то, что строение активных центров и их проявление в актах роста цепей существенно зависит от свойств реакционных сред.

В данной статье рассматриваются только процессы, протекающие в гомогенных, преимущественно в углеводородных, средах. Ввиду того,

что эти процессы весьма чувствительны к различным примесям, влияющим на процесс полимеризации в чрезвычайно малых количествах, иногда трудно определяемых обычными аналитическими методами, были разработаны методы очистки исходных веществ и дилатометрическая вакуумная методика, практически устраняющие их присутствие в реакционной среде и влияние на изучаемые процессы.

### 1. Полимеризация бутадиена-1,3 в растворах бензола в присутствии комплексной системы $\text{CoCl}_2\text{Py}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$

Исследованию процессов полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии комплексных «кобальтовых» катализаторов было посвящено значительное количество работ<sup>46–51</sup>, в результате которых было сделано много интересных наблюдений и высказан ряд гипотез об их механизме. В частности, было показано, что в этих процессах образуются полибутадиеновые цепи с подавляющим содержанием 1,4-*цис*-звеньев (95–98%), что является характерной особенностью координационного механизма.

Вместе с тем многие существенные вопросы, связанные с поведением активных центров в этих системах, пока оставались открытыми и попытки их решения приводили к противоречивым результатам. В Московском институте тонкой химической технологии им. Ломоносова были проведены исследования с целью несколько восполнить этот пробел<sup>34, 52–54</sup>.

В результате исследований<sup>34, 52–54</sup> полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы, состоящей из  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$  (Py — пиридин, R — изобутил или этил) были установлены: экстремальная зависимость начальной скорости полимеризации и возрастание молекулярных весов полимеров от концентрации воды, вводимой в малых количествах в исходную реакционную смесь. Однако небольшое число опытов и принятый порядок дозирования воды в этих исследованиях не позволили с достаточной степенью точности определить действительные концентрации вводимой воды и соответствующие положения максимумов на графике зависимости начальной скорости полимеризации от исходной концентрации воды.

Дальнейшее исследование этих систем, проведенное Волковым<sup>55</sup> с усовершенствованной дилатометрической методикой, привело не только к более точному определению концентрации исходной воды и соответствующему положению максимумов, но и к возможности судить об основных особенностях этих процессов, связанных со свойствами активных центров в различных условиях. Однако основной вопрос о строении исходного комплекса и его активных форм и в этих исследованиях не мог быть однозначно решен вследствие необходимости проведения процессов при весьма низких концентрациях и неустойчивости комплексной системы в ходе полимеризации.

В частности, неустойчивость исходной чистой каталитической системы проявляется в том, что полимеризация бутадиена протекает с пренебрежимо малой скоростью, с образованием низкомолекулярного полимера, и после 2–3% конверсии полностью прекращается. При этом специальными опытами было установлено необратимое разрушение всей каталитической системы.

С введением воды в интервале концентраций от 0,05 до 0,8 ммоль/л скорость резко увеличивается, проходит через максимум, после которого медленно падает. С увеличением исходной концентрации воды молекулярные веса образующихся полимеров возрастают.

Эти явления иллюстрируются рис. 2, где представлена зависимость начальной скорости полимеризации  $V_0$  от исходной концентрации воды  $[H_2O]_0$  для различных исходных концентраций кобальтового комплексного катализатора  $[Co]_0$  при постоянных концентрациях бутадиена 1,56 моль/л и температуры 21°. Отношение между алюминиевой и кобальтовой компонентами комплексного катализатора также поддерживалось постоянным  $[Al]_0/[Co]_0 = 400$ . Было показано, что при условии  $[Al]_0/[Co]_0 > 200$  дальнейшее увеличение  $[Al]_0$  на скорость полимеризации не влияет<sup>56</sup>. Поэтому явления, представленные на рис. 2, зависят только от исходных концентраций кобальтового компонента катализатора  $[Co]_0$  и введенной в систему воды  $[H_2O]_0$ .

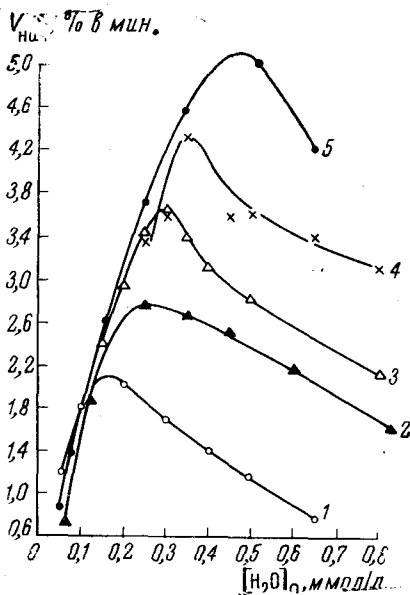


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей полимеризации от исходной концентрации воды;  $t = 21^\circ$ ;  $[C_4H_6] = 1,56$  моль/л;  $[Co]_0 : [Al]_0 = 1 : 400$ . Концентрация  $[Co]_0$  моль/л: 1 — 0,010; 2 — 0,012; 3 — 0,014; 4 — 0,017; 5 — 0,020

ретают наивысшую степень устойчивости. Дальнейшее увеличение  $[H_2O]_0$  ведет к необратимым разрушениям активных центров. Можно думать, что этими реакциями являются реакции их гидролитического распада.

Следует отметить, что на рис. 2 нашли отражение только те реакции, которые возникают и завершаются в самой начальной стадии процесса и протекают с большими скоростями. К ним относятся: формирование каталитического комплекса из исходных компонентов, реакции взаимодействия комплексного кобальта с водой, реакции инициирования мономером и реакции, ведущие к падению скорости после достижения системой максимальной скорости полимеризации  $V = V_{\text{макс}}$ .

На рис. 2 видно, что вода играет роль фактора, который способствует как созданию активной каталитической системы, так и возрастанию ее активности в результате увеличения концентрации активных центров, возникающих из исходного катализатора по мере увеличения концентрации воды, введенной в систему. При достижении максимальной скорости полимеризации активные центры приоб-

ТАБЛИЦА 7

Условия для максимальных скоростей полимеризации

$[Co]_0$ , ммоль/л	$V_0$ макс., %/мин	$k \cdot 10^{-3}$ , л/мин · моль	$[H_2O]_0$ макс., ммоль/л	$\alpha = \frac{[H_2O]_0 \text{ макс.}}{[Co]_0}$
0,010	2,20	0,55	0,16	16,0
0,012	2,80	0,51	0,25	20,8
0,014	3,65	0,56	0,30	21,4
0,017	4,30	0,56	0,35	20,6
0,020	5,05	0,53	0,45	22,50
				Средн. = 21,4

Условия осуществления максимума скорости полимеризации характеризуются данными, приведенными в табл. 7.

Наибольшие скорости полимеризации и наивысшая устойчивость активных центров определяются постоянным отношением исходных кон-

центратий воды и кобальтового комплекса:

$$[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{Co}]_0 = \alpha = 21,4.$$

Из приведенных в табл. 7 данных следует, что скорость полимеризации в области максимума равна:

$$V_{\text{макс}} = K_p \cdot K' ([\text{Co}]_0 [\text{H}_2\text{O}]_0)^{1/2} [\text{M}]_0,$$

а концентрация активных центров  $[\dot{\text{Co}}]_{\text{макс}}$ :

$$[\dot{\text{Co}}]_{\text{макс}} = K' ([\text{Co}]_0 [\text{H}_2\text{O}]_0)^{1/2}$$

В табл. 7 приведены значения константы скорости, равной произведению  $K = K_p \cdot K'$ .

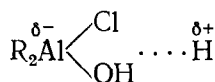
Полимеризация с дробными показателями по инициатору является не совсем обычной для процессов с комплексными катализаторами.

Правда, аналогичная зависимость наблюдается при использовании в качестве катализаторов органических соединений щелочных металлов и недавно была обнаружена (см. след. раздел) при полимеризации бутадиена под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов никеля. Во всех этих случаях катализатор находился в виде ассоциатов, в частности — в виде димеров, а активными свойствами обладали только продукты их диссоциации. Возможно, что в рассматриваемом случае имеют место аналогичные явления.

Итак, в области максимума (рис. 2) возникает наивысшая концентрация начальных активных центров. То, что падение начальной скорости полимеризации после максимума связано с уменьшением числа начальных каталитических центров, а не с обрывом растущих цепей, следует из факта линейного роста молекулярного веса полимеров в этой области (см. далее).

Можно думать, что необратимое разрушение начальных активных центров обусловливается реакциями их гидролитического распада, когда в системе присутствует вода в концентрациях, превышающих возможность увеличения числа активных центров. Отсюда следует, что именно избыток воды  $[\text{H}_2\text{O}]_0 > [\text{H}_2\text{O}]_{\text{макс}}$  вызывает реакции разложения.

Выше вода рассматривалась как непосредственный участник во всех взаимодействиях с кобальтовым центром каталитического комплекса. Однако присутствие  $\text{R}_2\text{AlCl}$  в большом избытке едва ли могло быть индифферентным относительно воды. С другой стороны, длительное выдерживание раствора  $\text{R}_2\text{AlCl}$ , воды и бутадиена в бензоле в условиях максимума после введения  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Py}_2$  не вызывало никаких изменений в процессе полимеризации. Это свидетельствует о том, что в результате взаимодействия воды с  $\text{R}_2\text{AlCl}$  не происходит связывания воды в какие-нибудь устойчивые соединения, но, возможно, возникают некоторые малоустойчивые активные соединения, например



повышенной электроноакцепторной способности.

При концентрации воды, превышающей  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{макс}}$ , как было ранее отмечено, осуществляются гидролитические реакции, которыми затрагивается и  $\text{R}_2\text{AlCl}$ . Однако устойчивые продукты являются неактивными в процессе полимеризации. Некоторые исследователи приписывают активирующую роль алюмоксану<sup>57</sup>. Однако опыты по замене воды на эк-

вивалентное количество алюмоксана привели к снижению активности каталитической системы и затуханию процесса при 8—10% превращения.

Из приведенных выше фактов следует, что в самом начале процесса при смешении исходных компонентов происходит быстрое формирование активных центров, концентрацией которых, как можно предположить, определяется дальнейшее развитие полимеризации во времени.

Это предположение подтверждается данными кинетических исследований, проведенных в условиях максимума  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = \alpha[\text{Co}]_0$  и при избытке воды  $[\text{H}_2\text{O}]_0 > \alpha[\text{Co}]_0$ . Действительно, на рис. 3 видно, что скорость полимеризации до 30% конверсии практически постоянна (кривые 3—5), тогда как кривые 1 и 2, полученные в опытах при  $[\text{H}_2\text{O}]_0 < \alpha(\text{Co})_0$ , характеризуются падением скорости во времени, что свидетельствует о протекании в этих системах процессов, приводящих к разрушению активных центров.

Эти явления, возникающие при малых добавках воды, могут быть объяснены тем, что образовавшиеся в начале процесса активные центры, число которых, как было указано, эквивалентное  $K'([\text{Co}]_0[\text{H}_2\text{O}]_0)^{1/2}$ , во времени сокращается вследствие распределения воды по многим свободным от воды кобальтовым центрам, что вызывает неустойчивость всей каталитической системы в целом. Проявление неустойчивости системы в области до максимума с сопутствующим разложением катализатора можно иллюстрировать одним из примеров, данные которого приведены на рис. 4.

Кривой 1 представлена зависимость процента превращения от времени. Спонтанное разрушение активных центров катализатора, определяющее уменьшение скорости полимеризации во времени, описывается мономолекулярным законом. Прямыми 2, 3, 4 и 5 на рис. 4 характеризуются кинетические эффекты, обусловленные добавлением воды в таких количествах, чтобы общая концентрация воды равнялась той концентрации, которая отвечала бы условиям максимума и описывалась прямой 6. Эти результаты показывают следующее: 1) скорость процессов, возникших при введении воды в различных стадиях полимеризации, уменьшается по сравнению с максимальной скоростью, несмотря на то, что сумма введенной воды отвечает условию максимума; 2) скорость этих процессов падает с увеличением времени введения дополнительных количеств воды; 3) скорость вновь возникших процессов постоянна во времени, как это имеет место при процессах, протекающих при избытке воды, и свидетельствует о переходе исходной системы от условия  $[\text{H}_2\text{O}]_0 < \alpha[\text{Co}]_0$  к условию  $[\text{H}_2\text{O}]_0 > \alpha[\text{Co}]_0$ .

Найденными закономерностями описываются процессы полимеризации бутадиена, скорости которых определяются концентрациями началь-

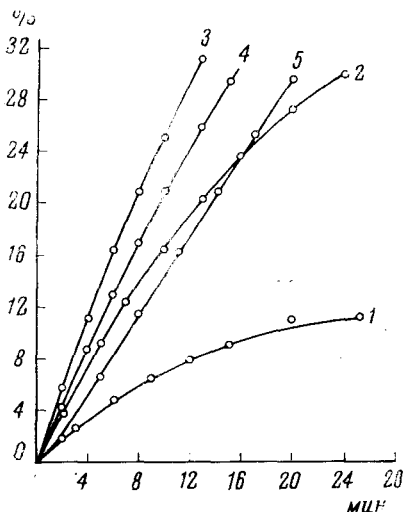


Рис. 3. Зависимость процента превращения от времени;  $t=21^\circ$ ;  $[\text{C}_4\text{H}_6]=1,56$  моль/л;  $[\text{Co}]_0=0,012$  ммоль/л;  $[\text{Co}]_0 : [\text{Al}]_0 = 1 : 400$ . Концентрация  $[\text{H}_2\text{O}]_0$ , ммоль/л: 1—0,06; 2—0,12; 3—0,25; 4—0,60; 5—0,80

ных активных центров, а не реакциями роста или обрыва цепей.

В области максимума, где система приобретает наибольшую устойчивость, скорость полимеризации в ходе процесса зависит только от меняющейся концентрации мономера в первой степени.

Средний молекулярный вес  $\bar{M}_n$  полимеров растет при увеличении концентрации исходной воды  $[\text{H}_2\text{O}]_0$  и не зависит от глубины полимеризации.

На рис. 5 видно, что  $\bar{M}_n$  является линейной функцией исходной концентрации воды, причем большая часть графика относится к области после максимума, т. е. к той области, в которой скорость полимеризации падает. Эти данные, наряду с приведенными ранее, показывают, что в процессах полимеризации отсутствуют реакции обрыва цепей, но отчетливо представлены реакции передачи цепей, которыми определяются молекулярные веса образующихся полимеров.

Вопрос о том, что же является передатчиком растущих цепей был изучен Тимофеевой<sup>56</sup>.

Этими исследованиями было установлено, что при постоянных концентрациях  $[\text{H}_2\text{O}]_0$  и  $[\text{Co}]_0$  зависимость обратной величины молекулярного веса от исходной концентрации  $[\text{R}_2\text{AlCl}]=[\text{Al}]_0$  в широком интервале концентраций описывается следующим соотношением:

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = a [\text{Al}]_0 + C$$

где  $a$  и  $C$  — постоянные.

Этим данным соответствуют результаты рис. 5, показывающие, что  $\bar{M}_n$  при увеличении  $[\text{H}_2\text{O}]_0$  растет тем меньше, чем больше исходная концентрация  $[\text{Al}]_0$ .

Таким образом, средние молекулярные веса полимеров зависят от двух факторов: 1) взаимодействия с  $\text{R}_2\text{AlCl}$ , которое способствует передаче цепей и 2) влияния  $[\text{H}_2\text{O}]_0$ , способствующего развитию цепей.

Отношение  $[\text{Al}]_0/[\text{H}_2\text{O}]_0$  отражает влияние этих двух факторов, действующих в противоположных направлениях на величину молекулярных весов образующихся полимеров.

Обратная величина средней степени полимеризации  $\bar{P}_n$  может быть представлена следующим выражением:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{K_n [\text{Al}]_0}{K_p [\text{H}_2\text{O}]_0} [\text{M}]_0$$

где  $K_n$  и  $K_p$  — константы, характеризующие передачу и развитие цепей соответственно.

Рис. 6 показывает, что направление изменений  $\bar{M}_n$  от исходного отношения  $[\text{Al}]_0/[\text{H}_2\text{O}]_0$  соответствует приведенному уравнению.

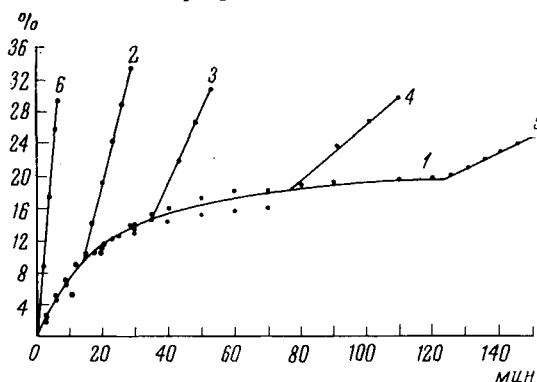


Рис. 4. Опыты с добавлением воды в ходе процесса полимеризации;  $t=21^\circ$ ;  $[\text{C}_4\text{H}_6]=1,56$  моль/л. Процесс 1 — начальные условия:  $[\text{Co}]_0=0,017$  ммоль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_0=0,05$  ммоль/л; добавлено  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{доб}}=0,30$  ммоль/л; 2 — через 15 мин.; 3 — через 35 мин.; 4 — через 75 мин.; 5 — через 125 мин.; 6 — процесс при  $[\text{H}_2\text{O}]_0=0,35$  ммоль/л, соответствующей  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{макс}}$

Параметры активности связи  $\overset{\delta-}{C} - \overset{\delta+}{M}$ , от которых зависит микроструктура полимерных цепей, обладают значительной устойчивостью: при всех примененных условиях образуются полимеры с подавляющим содержанием 1,4-цис-звеньев ( $\sim 98\%$ ), за исключением низкомолекулярных полимеров, образующихся при использовании данной каталитической системы в отсутствие воды.

При этом молекулярные цепи состоят из 74,2% 1,4-цис- и 21,4% 1,2-звеньев.

Природа связи  $C-Co$  может быть различного типа — поляризованной ковалентной связью, мостиковой связью,  $\pi$ -аллильной связью и т. п.

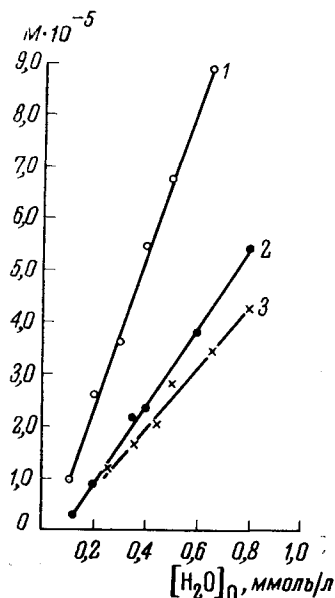


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса полимеров от начальной концентрации воды. Условия проведения процессов:  $t=21^\circ$ ;  $[C_4H_6]_0=1,56$  моль/л;  $[Co]_0 : [Al]_0 = 1 : 400$ . Концентрация  $[Co]_0$ , ммоль/л: 1 — 0,010; 2 — 0,012; 3 — 0,017

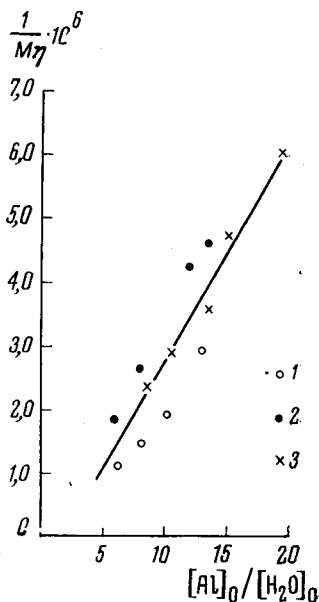
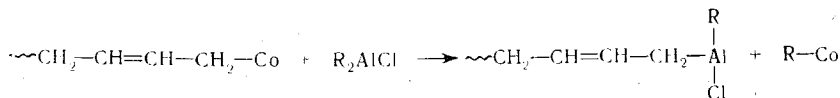


Рис. 6. Зависимость  $1/M_n$  от отношения  $[Al]_0/[H_2O]_0$ . Условия те же, что на рис. 5

Не предпреляя вопроса о природе связи, который требует особого рассмотрения, для иллюстрации реакций передачи цепи можно ограничиться следующей предположительной схемой:



Вода как электроноакцепторный агент сольватирует атом кобальта, увеличивает на нем долю положительного заряда и упрочняет  $C-Co$  связь. Степень сольватации, по-видимому, растет и после реализации двадцатикратного преобладания концентрации воды над концентрацией кобальта, которое необходимо для стабилизации активного центра и подавления реакций передачи цепей.

Другие электроноакцепторные соединения, как  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $HCl$ , также способствуют упрочнению связи  $C—Co$ , но кривые, характеризующие зависимость скорости полимеризации от их концентрации, не проходят через максимум, так как эти соединения лишены электронодонорных свойств, которыми вода, как ранее было отмечено, в известной мере обладает. Скорость полимеризации с увеличением их концентрации достигает предела.

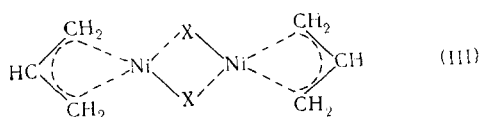
Сильные электронодонорные соединения (эфир, амины, тетрагидрофуран) в соответствии с работами<sup>58,59</sup> ведут к разрушению активных центров. Можно думать, что это связано с тенденцией к образованию ионных пар, которые в случае переходных металлов неустойчивы.

Слабые электронодоноры, такие, как, например, диалкилсульфид, способствуют поляризации  $C—Co$ -связи и, как можно было ожидать по аналогии со щелочными металлами, изменяют структуру звеньев полимеров в направлении образования 1,2-структур<sup>60</sup>.

Таким образом, найденные закономерности определяют характер и изменение концентрации начальных активных центров в зависимости от исходной концентрации воды и правильно описывают изменения молекулярных весов полимеров, образующихся в процессах полимеризации бутадиена под влиянием комплексной системы, состоящей из  $CoCl_2 \cdot Py_2$ ,  $R_2AlCl$ ,  $H_2O$ .

## 2. Активные центры в процессах полимеризации бутадиена, инициированной комплексами никеля $\pi$ -аллильного типа

Полимеризация бутадиена под влиянием комплексов никеля  $\pi$ -аллильного типа в настоящее время занимает одно из существенных мест в системе исследований, посвященных выяснению механизма процессов полимеризации, протекающих в присутствии комплексных соединений переходных металлов. По результатам работ, посвященных всестороннему изучению комплексов  $\pi$ -аллильного типа, был сделан ряд важных выводов о строении этих комплексов в зависимости от природы металлов и свойств среды<sup>61–63</sup>. В частности, путем применения физических методов было установлено строение *бис*- $\pi$ -аллилметаллгалогенидов<sup>64,65</sup>. Схематичное изображение этих комплексов может быть распространено и на  $\pi$ -аллилникельгалогениды:



где  $X = Cl, Br, I$ . Однако кинетических исследований, которые могли бы дать существенные дополнительные сведения о природе активных центров и их роли в процессах полимеризации бутадиена, практически выполнено не было. Для получения этой необходимой информации Лазуткиным и Васькевич<sup>66</sup> были проведены соответствующие исследования, результаты которых далее приводятся.

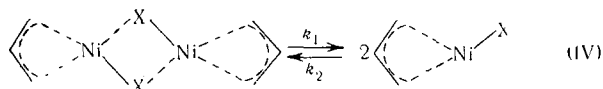
На основе разработанного нового метода синтеза<sup>67</sup> были получены чистые комплексы, указанные в табл. 8, примененные в качестве катализаторов полимеризации.

Все операции по приготовлению, очистке и дозировке исходных веществ и по полимеризации проводили в цельнопаянной аппаратуре, предварительно оттренированной в условиях высокого вакуума. Было установлено, что скорость полимеризации в растворе бензола, независи-

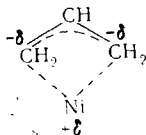
мо от природы галогена и заместителей в аллильной группе исходного каталитического комплекса, описывается следующим образом:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[\text{кат}]^{1/2}[M]$$

Найденная необычная для комплексных систем зависимость скорости полимеризации от исходного комплекса приводит к выводу о том, что активными центрами роста цепей являются не димерные молекулы исходного комплекса, а продукты диссоциации в соответствии со схемой:



Активность мономерного никелевого центра связана с его валентной ненасыщенностью наряду со значительной степенью его сольватации бензолом. Возможно, что первичной стадией образования активного центра является присоединение в виде аддукта к атому никеля молекулы мономера, которая затем перегруппировывается в  $\pi$ -аллильную поляризованную связь:



Подтверждением вывода о диссоциации исходного комплекса могут служить значения аррениусовых параметров, приведенные в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Зависимость величины константы скорости от природы галоида и аллильной группы комплексов никеля

Комплекс	Константа скорости, (65°) $\text{моль}^{-1/2} \text{ л}^{1/2} \text{ час}^{-1}$	Энергия активации, $\text{ккал/моль}$	Предэкспонента, $\text{В} \cdot 10^{10}$
$\pi$ -Аллилникельиодид	1,620	15,3	1,150
$\pi$ -Кротилникельиодид	1,170	15,2	0,710
$\pi$ -Металлилникельиодид	1,320	15,0	0,590
$\pi$ -Аллилникельбромид	0,130	15,2	0,078
$\pi$ -Кротилникельбромид	0,120	15,3	0,085
$\pi$ -Аллилникельхлорид	0,017	15,5	0,015
$\pi$ -Кротилникельхлорид	0,010	—	—
$\pi$ -Металлилникельхлорид	0,017	15,5	0,015

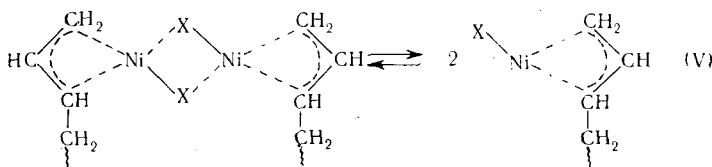
Величины общей энергии активации характеризуются удивительной устойчивостью; для всех исследованных катализаторов, независимо от природы галогена и аллильной группы  $E_{\text{акт}} = 15,0\text{--}15,5 \text{ ккал/моль}$ . Предэкспоненты также практически не зависят от природы заместителя аллильной группировки, но существенно увеличиваются в зависимости от объема атомов галогенов:  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .

Увеличение объемов атомов галогенов и вызываемые ими стерические препятствия служат основным фактором, который определяет увеличение скоростей полимеризации в той же последовательности (см. табл. 8).

Совокупность найденных фактов приводит к следующей кинетической системе реакций полимеризации:

1.  $A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2\dot{A}$
2.  $\dot{A} + M \xrightarrow{k_{ин.}} \dot{A}M$
3.  $\dot{A}M_n + M \xrightarrow{k_p} \dot{A}M_{n+1}$
4.  $\dot{A}M_n + \dot{A}M_m \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} M_n A_2 M_m$

где  $A_2$  — исходный комплекс,  $\dot{A}$  — мономерный активный центр,  $M$  — мономер,  $M_n A_2 M_m$  — неактивный комплекс с полимерными цепями; равновесная система (V) может быть представлена как



Найденная зависимость скорости полимеризации от концентрации исходного комплекса в степени  $1/2$ , сохраняющаяся в широком интервале концентраций и при различных температурах, позволяет сделать два вывода: а) равновесные системы (IV) и (V) определяются близкими параметрами и б) в уравнении для константы равновесия:

$$K_{рав.} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A^*]^2}{[A_2]} = \frac{(2\alpha)^2 [A]}{1 - \alpha},$$

степень диссоциации  $\alpha \ll 1$ , тогда  $[A^*] = K_{рав.}^{1/2} \cdot [A_2]^{1/2}$

Скорости всех исследованных процессов полимеризации описываются общим уравнением:

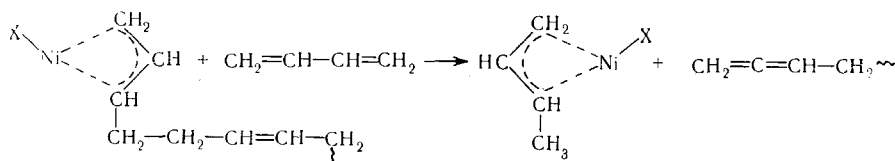
$$-\frac{d[M]}{dt} = K_p K_{рав.}^{1/2} [A_2]^{1/2} [M]$$

причем изменения в скоростях с хлористыми, бромистыми и иодистыми комплексами определяются, главным образом, изменениями  $K_{рав.}$ , связанными с действием объемного фактора.

В присутствии иодистых и бромистых комплексов никеля во всех без исключения случаях был получен 1,4-транс-полибутадиен. Применение хлористых комплексов никеля также приводит к полибутадиену с преимущественным содержанием 1,4-транс-звеньев. Иногда наблюдались в небольших количествах и 1,4-цис-структуры, что, однако, нельзя приписать специфическому координирующему влиянию атомов хлора в комплексе. Скорее эти структурные отклонения можно объяснить некоторыми примесями, возникающими в результате разложения комплекса при длительном, достигающем нескольких суток, проведении полимеризации.

Реакции обрыва цепей, которые должны были бы привести к необратимой дезактивации активных центров, в этих процессах отсутствуют. Средние молекулярные веса образующихся полимеров весьма низки и, в зависимости от условий и природы никелевых комплексов, колеблются в пределах от 10 до 35 тысяч. Реакции передачи цепей, определяющие

молекулярный вес полибутадиенов, по-видимому, протекают следующим образом:



возможно, с промежуточным образованием гидридной связи Ni—H.

*Некоторые вопросы модификации активных центров.* Известно, что активные центры  $\pi$ -аллилникельгалогенидов весьма чувствительны к различным веществам: кислороду, иоду, льюисовским кислотам и т. п. Одни из этих веществ разрушают активные центры, другие ведут к образованию новых центров, обладающих измененной, иногда повышенной активностью и иной, что особенно важно, стереоспецифичностью.

Одним из большого числа подобных примеров может служить система<sup>68</sup>, состоящая из  $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2$  и  $\text{TiCl}_4$ . При смешении этих веществ в гептановом растворе бутадиена образуется осадок  $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$ , который является новым катализатором. В нем находится весь никель комплекса (раствор содержит только  $\text{TiCl}_4$  и активными свойствами не обладает). Образующийся на модифицированном катализаторе высокомолекулярный полибутадиен содержит >90% 1,4-*цис*-звеньев. Этот пример иллюстрирует одно существенное обстоятельство, имеющее более широкое значение: введение льюисовских кислот в растворы  $\pi$ -аллильных систем переводит процесс полимеризации в гетерогенную фазу, изменяя при этом параметры активной C—H-связи не только вследствие образования  $\pi$ -аллильного комплекса другого молекулярного строения, но и его фазового состояния. Это обстоятельство имеет особо существенное значение при рассмотрении явлений стереоспецифичности, изменяющейся под влиянием введения в реакционную среду добавок или присутствия веществ различного типа.

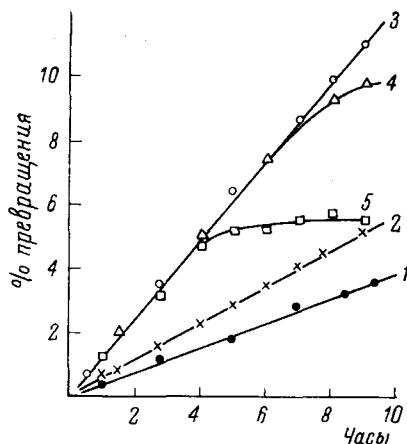


Рис. 7. Влияние концентрации аллилбромида на процесс полимеризации бутадиена. Концентрация бутадиена 1,6 моль/л,  $\pi$ -аллилникельбромида  $11 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 49,3°. Концентрация аллилбромида: 1 — 0,00; 2 —  $1,67 \cdot 10^{-3}$ ; 3 — 24,2; 4 — 51,2; 5 — 162,4 моль/л

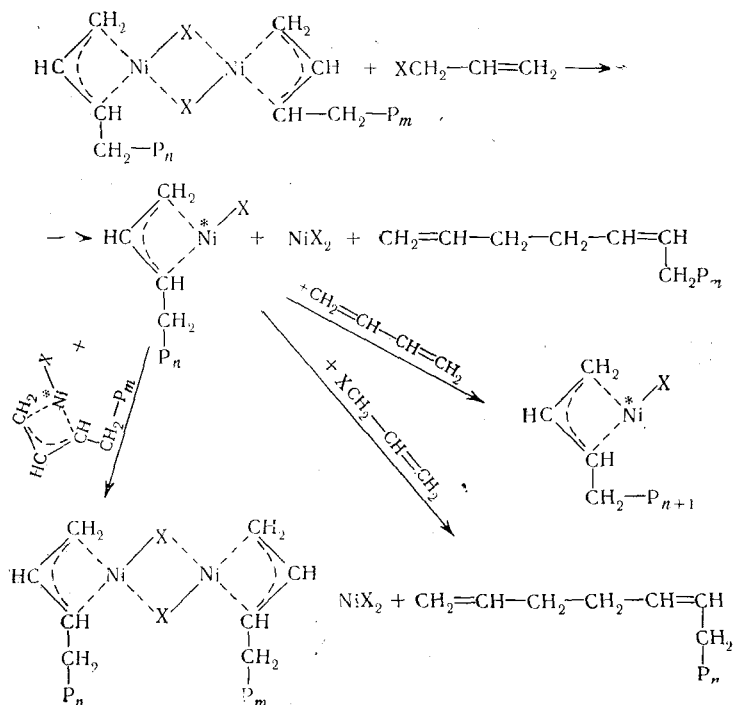
В качестве другого примера процессов подобного типа можно привести некоторые результаты, полученные при исследовании влияния добавок аллилгалогенидов на полимеризационные системы с  $\pi$ -аллилникельгалогенидами<sup>70</sup>.

При введении различных количеств аллилбромида ( $\text{ABr}$ ) в бензольный раствор бутадиена и  $\pi$ -аллилникельбромида ( $\pi\text{-ANiBr}$ ), исходная концентрация которого в смеси была одной и той же (см. рис. 7), скорость полимеризации бутадиена с увеличением исходной концентрации  $[\text{ABr}]_0$  сначала растет, но после достижения оптимального исходного соотношения, в данном случае равного  $[\pi\text{-ANiBr}]_0/[\text{ABr}]_0 \approx 1/2$  сохраняется

постоянной в некотором начальном периоде (прямая 3). Интересно отметить, что при больших концентрациях  $[ABr]_0$  наблюдается запределивание скорости полимеризации, которое наступает тем раньше, чем меньше исходное соотношение  $[\pi\text{-ANiBr}]_0/[ABr]_0$  (кривые 5 и 4), что свидетельствует о полном разложении исходного катализатора (обесцвечивание раствора).

В этих явлениях особенно существенно то, что при разложении исходного комплекса  $\pi\text{-ANiBr}$  происходит выделение  $NiX_2$  в виде высокодисперсного порошка, который, по-видимому, совместно с  $A_2$ - или с  $A$ -формами исходного комплекса образует новый гетерогенный катализатор, обладающий повышенной общей активностью.

Реакции, протекающие в этом процессе, можно представить схемой



Аналогичные явления имеют место при добавлении в систему с  $\pi\text{-ANiBr}$  различных количеств аллилхлорида ( $ACl$ ). Различие состоит в том, что в присутствии  $ACl$  разложение комплекса  $\pi\text{-ANiBr}$  протекает медленнее и с индукционным периодом, а для реализации предельного состояния требуется более высокое соотношение  $[\pi\text{-ANiBr}]_0/[ACl]_0$ , чем в случае добавления  $ABr$ . При этом общая активность нового комплекса на хлористом никеле возрастает в несколько раз.

Приведенные данные показывают, что процессы полимеризации бутадиена в системах, состоящих из  $\pi$ -аллилникельгалогенидов и аллилгалогенидов, являются сложными гомогенными и гетерогенными процессами, протекающими при участии активных центров двух различных типов, природа и концентрация которых зависят от начального отношения  $[\pi\text{-ANiX}]_0/[AX]_0$  (где  $X$  — атомы галогена, которые могут быть одинаковыми или различными) и степени конверсии бутадиена.

Каждый из этих двух активных центров обладает различной стереоспецифичностью: гомогенный — способствует образованию 1,4-*транс*-по-

либутадиена, гетерогенный — ведет к преимущественному образованию 1,4-*цис*-звеньев полибутадиена.

В процессах полимеризации одновременно присутствуют те и другие центры, соотношение между которыми определяется вышеуказанными условиями. По этой причине образующиеся полибутадиены в системах с  $\pi$ -аллилникельбромидом в зависимости от природы добавок имеют смешанную микроструктуру:

Добавка	1,4- <i>цис</i> , %	1,4- <i>транс</i> , %	1,2, %
Бромистый аллил	41—74	24—56	2—3
Хлористый аллил	76	21	2—3

Вышеприведенные факты являются дальнейшим подтверждением необходимости учета гетерогенных реакций полимеризации бутадиена при рассмотрении вопросов о стереоспецифичности при введении добавок в системы с комплексами  $\pi$ -аллилникельгалогенидного типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. Abkin, S. S. Medvedev, Trans Faraday Soc., **32**, 286 (1936).
2. О. Д. Мамонтова, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, **14**, 36 (1940).
3. А. А. Коротков, Междунар. симп. по макромолек. химии, Прага, 1957 г., докл. 66.
4. А. И. Марей, И. В. Рокитянский, В. В. Самолетова, Тр. ВНИИСК им. С. В. Лебедева (1947—1950), 347 Ленинград, 1951.
5. Н. И. Николаев, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Тезисы докл. IX конф. по хим. и физ. высокомолек. соед., Изд. АН СССР, 1956, стр. 19.
6. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, ДАН, **115**, 516 (1957).
7. A. V. Tobolsky, C. R. Rogers, J. Polymer Sci., **40**, 73 (1959).
8. A. V. Tobolsky, D. Y. Kelley, K. F. O'Driscoll, C. E. Rogers, там же, **28**, 425 (1958).
9. D. Y. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1597 (1959).
10. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. Н. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, ЖТФ, **28**, 114 (1958).
11. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **1**, 1258 (1959).
12. А. Р. Гантмахер, Ю. Л. Спирин, Усп. химии, **29**, 629 (1960).
13. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **2**, 1082 (1960).
14. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, там же, **4**, 361 (1962).
15. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **139**, 899 (1961).
16. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **3**, 1003 (1961).
17. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **146**, 368 (1962).
18. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **149**, 1067 (1963).
19. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **139**, 1351 (1961).
20. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **128**, 1232 (1959).
21. Yu. L. Spirin, D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, J. Polymer Sci., **53**, 233 (1961).
22. Yu. L. Syirin, A. A. Arest-Yakubovich, D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, там же, **58**, 1181 (1962).
23. Д. А. Соловых, А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **4**, 702 (1962).
24. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед. Сб. Карбоцепные высокомолек. соед., 1963, стр. 87.

25. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **150**, 1051 (1963).
26. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, ДАН, **159**, 1066 (1964).
27. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **158**, 876 (1964).
28. А. А. Арест-Якубович, Высокомол. соед., **6**, 247 (1964).
29. S. S. Medvedev, A. R. Gantmakher, J. Polymer Sci., **C4**, 173 (1964).
30. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **7**, 182 (1965).
31. Д. К. Поляков, там же, **7**, 606 (1965).
32. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, там же, **8**, 681 (1966).
33. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **167**, 1069 (1966).
34. S. S. Medvedev, Pure Appl. Chem., **12**, 403 (1966).
35. А. А. Арест-Якубович, Сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 5.
36. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **169**, 368 (1966).
37. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **9Б**, 3390 (1967).
38. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, там же, **9А**, 1390 (1967).
39. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, там же, **9Б**, 699 (1967).
40. Д. К. Поляков, Р. В. Басова, Н. И. Баранова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **177**, 596 (1967).
41. G. Spach, M. Levy, M. Szwarc, J. Chem. Soc., **1962**, 355.
42. D. Y. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **38**, 1891 (1960).
43. D. Y. Worsfold, S. Bywater, там же, **42**, 2884 (1964).
44. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, **5**, 54 (1964).
45. H. Nastalka, R. V. Figini, G. V. Schulz, Makromol. Chem., **71**, 198 (1964).
46. M. Gippin, Ind. Eng. Chem. Product. Res. and Develop., **1**, 32 (1962); **4**, 160 (1965).
47. C. E. H. Bawn, Rubber, Plastics Age, **46**, 510 (1965).
48. F. P. Van de Kamp, Makromol. Chem., **93**, 202 (1966).
49. C. Longiave, R. Castelli, G. F. Croce, Chim. e Ind., **43**, 625 (1961).
50. H. I. Sinn, H. Winter, W. Tirpits, Macromol. chem., **48**, 59 (1961).
51. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кропачев, Высокомол. соед., **7**, 308 (1965).
52. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, ДАН, **158**, 1116 (1964).
53. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Л. А. Волков, Г. В. Тимофеева, ДАН, **163**, 375 (1965).
54. М. Диаконеску, С. С. Медведев, ДАН, **155**, 890 (1964).
55. С. С. Медведев, Л. А. Волков, ДАН (в печати).
56. С. С. Медведев, Г. В. Тимофеева, Высокомол. соед. (в печати).
57. C. Longiave, R. Castelli, J. Polymer. Sci., **C2**, 387 (1963).
58. П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Згонник, О. П. Паренго, Е. И. Тинякова, Б. С. Туров, ДАН, **163**, 1147 (1965).
59. C. Longiave, L. Porri, Materie. plast ed elastomeri. № 5, 695 (1963).
60. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костина и Л. М. Касторский, ДАН, **155**, 874 (1964).
61. G. Wilke и др. Angew. Chem., **78**, 157 (1966).
62. G. Natta, Pure Appl. Chem., **1966**, № 1—4, 165.
63. Б. А. Долгоплоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, ДАН, **173**, 1087 (1967).
64. Б. А. Долгоплоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, ДАН, **173**, 1087 (1967).
65. H. Dietrich, R. Uttech, Naturwiss., **50**, 613 (1963).
66. А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, ДАН, **175**, 859 (1967).
67. В. А. Вашкевич, А. М. Лазуткин, Б. И. Мицнер, ЖОХ, **37**, 1926 (1967).
68. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **10Б**, 3 (1968).
69. А. М. Лазуткин, Кандид. диссертация, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, 1968.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва