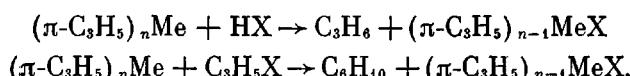


**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ  $\pi$ -АЛЛИЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА И ЦИРКОНИЯ В ПРОЦЕССЕ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

***И. А. Орешкин, Л. И. Редькина, К. Л. Маковецкий,  
Е. И. Тинякова, Б. А. Долгополов***

$\pi$ -Аллильные комплексы многих переходных металлов являются эффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации бутадиена [1]. В отношении каталитической активности  $\pi$ -аллильных комплексов вольфрама имеются крайне ограниченные данные. Тетракис- $\pi$ -аллильвольфрам, как показано в работе [2], не вызывает превращений бутадиена. Полибутадиен, содержащий более 80% 1,4-цис-звеньев, получен при использовании в качестве катализатора продукта взаимодействия  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{W}$  с  $\text{TiCl}_4$  [3].

Отсутствие каталитической активности у  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{W}$  связано с высокой стабильностью этого соединения. Представлялось интересным изучить активность соединений вольфрама, содержащих наряду с  $\pi$ -аллильными группами и другие лиганды. Такие комплексы могут быть получены при взаимодействии полиаллильных («изолентических») комплексов с кислотами, аллилгалогенидами и др., как это было показано для комплексов ряда переходных металлов [4]



где X = Cl, Br, I и др.

Тетракис- $\pi$ -аллильвольфрам синтезировали по методу [2], исходя из  $\text{WCl}_6$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  в среде диэтилового эфира при 20°. Хроматографическим методом было установлено, что при взаимодействии  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{W}$  с углеводородными растворами кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ) или аллилгалогенидов ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{I}$ ) происходит выделение пропилена (при действии кислот) или диаллила (при реакции с аллилгалогенидами). Полученные растворы

**Полимеризация бутадиена под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов  
вольфрама и циркония**

(Растворитель — толуол, концентрация бутадиена в растворе — 4,0 моль/л)

Металл в $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Me}$	Концен- трация $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{·Me} \cdot 10^2$ , моль/л	Добавка, D	Ме/D, моль	Темпера- тура по- лимери- зации, °C	Время полимери- зации, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев в цепи, %		
							1,4- цис	1,4- транс	1,2
W	2	—	—	50	10	0	—	—	—
	2	O <sub>2</sub>	2:1	20	120	8,5	0	0,5	99,5
	2	»	1:1	20	120	14,8	0,5	3	96,5
	2	HCl	1:1	50	10	30	0	8	92
	2	»	1:2	50	10	14	0	11	89
	2	CCl <sub>3</sub> COOH	1:1	50	24	33	0	13,5	86,5
	2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl	1:1	50	13	20	0	5	95
	2	»	1:10	50	13	51,5	0	6	94
Zr	2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> I	1:1	50	13	37	0	5	95
	1,2	—	—	50	6	8	55	7	38
	1,2	—	—	20	15	10	60	6	34
	0,4	TiCl <sub>4</sub>	1:1	50	0,5	16	54	38	8
	0,4	»	1:1	20	1	6	48,5	45,5	6
	0,4	AlBr <sub>3</sub>	1:4	50	1	42	46	46	8

были активны при полимеризации бутадиена (таблица). Во всех случаях получался полибутадиен с очень высоким содержанием 1,2-звеньев. Эффект, аналогичный действию указанных выше реагентов, оказывало добавление кислорода к  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W}$ . Образующийся гомогенный раствор вызывал полимеризацию бутадиена, причем получался полимер, состоящий практически только из 1,2-звеньев. Синтезированные в присутствии  $\pi$ -аллильных комплексов вольфрама полимеры отличались очень высоким молекулярным весом (характеристическая вязкость — 5—7).

В отличие от  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W}$  тетракис- $\pi$ -аллильцирконий сам вызывает полимеризацию бутадиена [5]. Мы провели частичное замещение  $\pi$ -аллильных групп в  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$  подобно тому, как описано выше для комплекса вольфрама, и изучили каталитическую активность полученных соединений. При взаимодействии  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$  с раствором HCl в толуоле ( $\text{Zr} / \text{HCl} = 1:1$  и  $1:2$ ) при  $-78^\circ$  выделялось стехиометрическое количество пропилена, а при реакции с хлористым аллилом ( $1:1$ ) при  $20^\circ$  образовалось теоретическое количество диаллила и появлялся хлор, образующийся в результате омыления. Полученные гомогенные растворы циркониевого соединения не вызывали полимеризацию бутадиена при  $20—50^\circ$ . Кислоты, содержащие карбоксильную группу, полностью разрушали  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$ . Эквимольное количество  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  приводило к полному обесцвечиванию раствора и выпадению осадка, не инициирующего полимеризацию.

Установлено, что добавка к  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$  небольших количеств кислот Льюиса ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ) приводит к резкому повышению эффективности катализатора (таблица). Образующиеся при этом полимеры характеризовались пониженным содержанием 1,2-звеньев по сравнению с полученными на чистом  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$ , тогда как количество 1,4-цис-звеньев изменялось незначительно. Резкое увеличение содержания 1,4-транс-звеньев, очевидно, связано с изменением электронного состояния атома Zr в результате комплексообразования с кислотами Льюиса. Переход от 1,2- к 1,4-транс-стереорегулированию при понижении электронной плотности на атоме переходного металла, хотя и был предсказан ранее [1], наблюдался в этой работе впервые.

## Выводы

1. Показано, что при замещении одной или нескольких  $\pi$ -аллильных групп в  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W}$  атомами галоидов и другими анионами образуются комплексы, вызывающие стереоспецифическую полимеризацию бутадиена с образованием высокомолекулярных полимеров с преимущественной 1,2-конфигурацией звеньев в цепи.

2. При полимеризации бутадиена в присутствии  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$  добавка кислот Льюиса ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) приводит к резкому увеличению эффективности катализатора.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию  
12 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968.
- W. Oberkirch, Dissertation, 1963.
- В. И. Скобликова, Е. С. Пассова, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, Высокомолек. соед., Б10, 590, 1968.
- G. Wilke, B. Bogdanović, R. Hardt, R. Heimbach, W. Keim et al., Angew. Chemie, 78, 157, 1966; В. А. Вашкевич, А. М. Лазуткин, Б. И. Мичнер, Ж. общ. химии, 37, 1926, 1967.
- А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б11, 642, 1969.