

УДК 541.64:547 (315.2+35)

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ
π-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

*В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова,
Б. А. Долгоплоск*

В работах [1, 2] показано, что *транс*-π-аллилхром является катализатором полимеризации бутадиена с преимущественным образованием 1,2-звеньев; при полимеризации изопрена образуется полимер смешанной структуры [2]. В присутствии кислорода в соотношении $(C_3H_5)_3Cr / O_2 = 2$ катализатор становится стереоспецифичным для *транс*-полимеризации бутадиена [1]. *Транс*-полимеры бутадиена и изопрена образуются также при полимеризации на окиснохромовом катализаторе (CrO_3 , на алюмосиликате) [3, 4]. В работе [5] нами было установлено, что стереоспецифичность действия *транс*-π-аллилхрома меняется при нанесении его на алюмосиликат — полученный катализатор вызывает образование 1,4-*транс*-полимеров диенов.

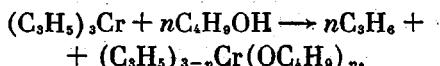
Таблица 1

Выход пропилена при взаимодействии $Cr(C_3H_5)_3$
с *n*-бутиловым спиртом

Взято $Cr(C_3H_5)_3$, ммоля	Мольное отношение C_4H_9OH $Cr(C_3H_5)_3$	Выход пропи- лена, ммоля	Предполагаемый состав полученного соединения
0,045	1	0,046	$(C_3H_5)_2CrOC_4H_9$
0,092		0,085	
0,104	2	0,193	$C_3H_5Cr(OC_4H_9)_2$
0,078		0,153	
0,09	3	0,255	$Cr(OC_4H_9)_3$
0,075		0,234	

Данное сообщение посвящено исследованию стереоспецифичности действия аллил- и аллилаллоксисоединений хрома при полимеризации диенов и влияния алюмосиликата на этот процесс.

Аллилаллоксисоединения хрома получали взаимодействием *транс*-π-аллилхрома со спиртами. При реакции количественно выделяется пропилен в соответствии с уравнением:



где $n = 1-3$ (табл. 1). Продукт полного замещения $Cr(OC_4H_9)_3$ не активен в процессе полимеризации. Все аллилхромаллоксисоединения инициируют полимеризацию диенов. Микроструктура полимеров практически не отличается от микроструктуры, получаемой при полимеризации под влия-

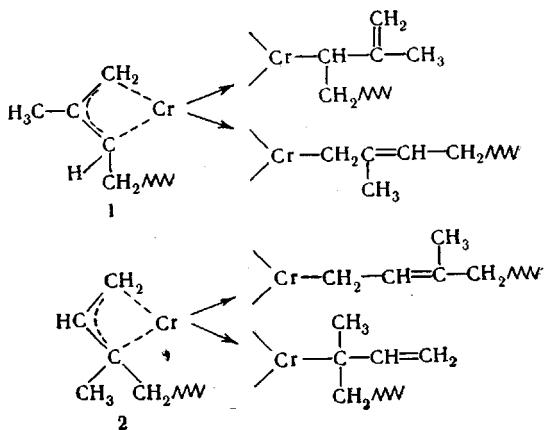
Таблица 2

Полимеризация диенов под влиянием различных π -аллильных соединений хрома
(Концентрация мономера 2,5 моль/л, катализатора — 0,15 мол.% к мономеру)

Мономер	Каталитическая система	Температура, °С	Продолжительность, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %				[η] при 25°
					1,4-чис-	1,4-транс-	1,2-	3,4-	
Бутадиен	$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	30	5	13	4	16	80	—	0,18
	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$	30	5	12	12	16	72	—	0,14
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	30	4	5	6	19	75	—	0,16
	$\text{Cr}(\text{OR})_3$ (R=CH ₃ , C ₄ H ₉)	70	10	0	—	—	—	—	—
Изопропен	$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	50	4	28	17,5	18	36	28,5	0,12
	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$	50	6	8	25	22	24	29	—
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	50	10	2	26	25	21	28	—
	$\text{Cr}(\text{OR})_3$ (R=CH ₃ , C ₄ H ₉)	70	10	0	—	—	—	—	—

нием *трист- π -аллилхрома* (табл. 2). В случае изопрена наблюдается лишь некоторая тенденция к увеличению 1,4-звеньев.

Обращает на себя внимание тот факт, что полизопрен, образующийся при полимеризации как на *трист- π -аллилхроме*, так и на аллилхромаллоксисоединениях, содержит примерно одинаковое количество 1,2- и 3,4-звеньев, что указывает на равную вероятность присоединения мономера по типу «голова — хвост» и «голова — голова». Это означает, что активные центры роста цепи реализуются в виде структур 1 и 2 примерно в одинаковых количествах.



Все полученные полимеры характеризуются низким молекулярным весом. В присутствии активированного алюмосиликата *трист- π -аллил- и аллилаллоксисоединения хрома* полностью переходят на поверхность носителя с обесцвечиванием раствора, и носитель приобретает интенсивно-коричневую окраску. За счет реакции с гидроксильными группами алюмосиликата выделяется пропилен в количестве 1 моля на моль π -аллильного соединения хрома (табл. 3).

Продукты, образующиеся при взаимодействии π -аллильных соединений хрома с алюмосиликатом, являются эффективными катализаторами с высокой стереоспецифичностью действия для *транс*-полимеризации диенов (табл. 4). При полимеризации бутадиена образуется кристаллический 1,4-*транс*-полибутадиен.

Таблица 3

Выход пропилена при нанесении аллилхромовых соединений на алюмосиликат

Исходное соединение хрома	Взято		Выделилось пропилена		
	[Cr], ммоля	алюмоси- ликат, г	при взаимо- действии с алюмосили- катом, ммоля	при последу- ющем разло- жении кислотой, ммоля	Всего, % от теоретич.
$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	0,105	0,3	0,094	0,21	97,0
	0,105	1,0	0,094	0,206	98,8
	0,12	3,0	0,13	0,25	103,0
	0,049	—	—	0,146	98,5
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$	0,077	0,25	0,08	0,07	97,5
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	0,070	0,25	0,065	—	93,0

Таблица 4

Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных соединений хрома, нанесенных на алюмосиликат(Концентрация диена — 2,5 моль/л, π -аллильного соединения хрома — 0,16 мол.% к мономеру)

Мономер	Исходное соединение хрома	Темпера- тура, °С	Продол- житель- ность, часы	Выход полими- ра, %	Содержание звеньев				[%] при 25°
					1,4- цис-	1,4- транс-	1,2-	3,4-	
Бута- диен	$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	30	6	8,1	—	92,0	8,0	—	—
		30	12	9,0	—	96,0	4,0	—	—
		70	0,6	29,0	—	97,0	3,0	—	—
	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$	30	10	8,0	—	92,0	8,0	—	—
		70	0,9	24,5	—	96,5	3,5	—	—
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	30	10	4,0	—	98,0	2,0	—	—
		70	0,9	23,4	—	96,5	3,5	—	—
	$\text{Cr}(\text{OR})_3$ (R=CH ₃ , C ₄ H ₉)	70	30	—	—	—	—	—	—
		70	30	—	—	—	—	—	—
	Изо- прен	30	0,5	2,0	20,0	75,0	—	5,0	0,45
		30	3,0	10,5	25,0	71,0	—	4,0	2,8
		30	6,0	23,6	12,0	84,5	—	6,5	4,1
	$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	70	0,16	5,0	5,0	93,0	—	1,5	0,6
		70	0,25	10,2	—	96,0	—	4,0	1,2
		70	0,40	20,0	5,0	91,5	—	3,5	1,8
		70	0,66	33,0	3,0	93,0	—	4,0	2,1
		70	1	58,0	2,0	95,0	—	3,0	—
	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$	70	0,40	25,0	22,0	76,5	—	1,5	—
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	70	0,58	28,0	24,0	69,0	—	2,5	1,2
	$\text{Cr}(\text{OR})_3$ (R=CH ₃ , C ₄ H ₉)	70	0,66	25,0	22,0	75,5	—	2,5	1,4

Обращение стереоспецифичности действия систем в случае полимеризации изопрена наиболее отчетливо проявляется при проведении процесса с *трис*- π -аллилхромом, нанесенным на алюмосиликат, при 70°. В этом случае содержание *транс*-звеньев превышает 90%. Полное исчезновение 1,2-звеньев указывает на то, что π -аллильный активный центр имеет только структуру 1. При полимеризации изопрена на *трис*- π -аллилхроме на алюмосиликате при более низкой температуре (30°), а также при использовании аллилалкоксисоединений хрома получающийся полимер содержит заметное количество 1,4-цис-звеньев.

Эффективность *трис*- π -аллилхрома, нанесенного на алюмосиликат, заметно выше, чем аллилалкоксисоединений хрома на алюмосиликате.

(рис. 1). Как видно из табл. 4, триалкооксихром на алюмосиликате не вызывает полимеризации диенов. Следует отметить, что трибутокси(метокси)хром не взаимодействует с алюмосиликатом и не извлекается из раствора (раствор сохраняет зеленую окраску $\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$). Однако моно-

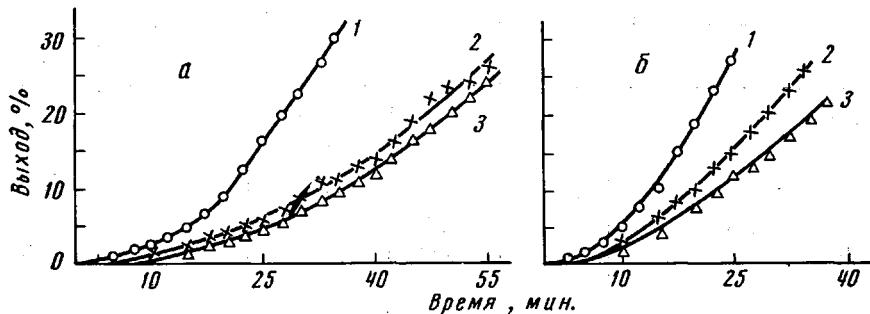


Рис. 1. Полимеризация бутадиена (а) и изопрена (б) на аллилалкоциприводных хрома, нанесенных на алюмосиликат. Растворитель — толуол; концентрация мономера — 2,5 моль/л, хромпроизводного — 0,15 мол.% к мономеру, 70°:

1 — $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$; 2 — $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$; 3 — $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$

аллилдибутооксихром, отщепляющий при взаимодействии с алюмосиликатом около 93% аллильных групп в виде пропилена (в расчете на одну аллильную группу), сохраняет каталитическую активность при полимеризации диенов с образованием полимеров практической структуры, как на исходном *трист- α -аллилхроме*, нанесенном на алюмосиликат. Как

видно из рис. 1, скорость полимеризации на этом катализаторе мало отличается от скорости процесса на $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$. Поэтому можно полагать, что продукт взаимодействия типа $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2 - \text{Cr} - \text{O} - \text{Al/Si}$ может служить активным центром для полимеризации диена через стадию образования α -аллильного комплекса. Этот вопрос является предметом дальнейшего исследования.

Была изучена кинетика расходования аллильных групп при полимеризации изопрена под влиянием *трист- α -аллилхрома*, нанесенного на алюмосиликат. Процесс проводили при 30°. Из приведенных на рис. 2 данных видно, что уже при глубине полимеризации 2% в системе израсходовалось ~90% всех групп C_3H_5 , остающихся после взаимодействия $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ с алюмосиликатом. Полученные данные указывают на фронтальное инициирование полимеризации подобно тому, как это имеет место при полимеризации бутадиена на *трист- α -аллилхроме* [1]. Образование пропилена в количестве 5% от теоретич., наблюдавшееся при разложении реакционной смеси на глубине полимеризации 40%, по-видимому, обусловлено присутствием *бист- α -аллилхрома* [$(\text{C}_3\text{H}_5)_2 - \text{Cr} - \text{Cr} - (\text{C}_3\text{H}_5)_2$]. *Бист- α -аллилхром* может образоваться при хранении

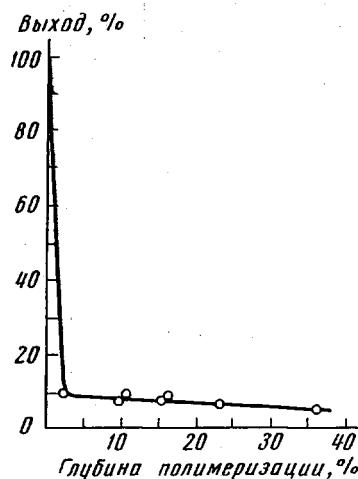


Рис. 2. Расход аллильных групп по глубине полимеризации изопрена на системе *трист- α -аллилхром*, нанесенной на алюмосиликат, при 30°. Концентрация изопрена — 2,5 моль/л, $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ — 0,15 мол.% к изопрену. За 100% взято количество пропилена, выделившееся при отщеплении двух аллильных групп

трист- α -аллилхрома. Нами установлено, что *трист- α -аллилхром* в растворе центана полностью превращается в $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]_2$ при хранении в течение 1 месяца при -13°. *Бист- α -аллилхром*, нанесенный на алюмосиликат, полимеризации не вызывает.

Вывод о фронтальном инициировании находится в противоречии с кинетическими кривыми на рис. 1, указывающими на рост скорости с глубиной полимеризации. Возрастание скорости, по-видимому, связано с топографическими особенностями процесса. Полимеризация диенов на λ -аллильных соединениях хрома, нанесенных на алюмосиликат, так же как и на окиснохромовом катализаторе, протекает на поверхности катализатора и практически не переходит в раствор. Поэтому на поверхности катализатора появляется слой набухшего *транс*-изопренена, что может привести к постепенному изменению распределения изопрена между раствором и зоной реакции. Существенное значение может иметь то обстоятельство, что в ходе реакции катализатор набухает и дробится.

Вывод о протекании реакции полимеризации на поверхности катализатора был сделан на основании результатов серии специальных опытов. Полимеризацию изопрена проводили в специальных двухкамерных дилатометрах, разделенных стеклянным пористым фильтром. При достижении определенной глубины полимеризации раствор, содержащий непререагировавший мономер и полимер, отфильтровывали от катализатора во второй дилатометр, который отщавливали. В отфильтрованном растворе полимеризация не шла, из чего следует, что в раствор переходят только «мертвые» молекулы полимера. Доля мертвого полимера невелика и не превышает 5 % от образованного полимера (табл. 5).

Таблица 5

Количество «мертвого» полимера, находящегося в растворе при полимеризации изопрена на хромокислом катализаторе и *транс*- λ -аллильхроме, нанесенном на алюмосиликат

(Концентрация изопрена — 2,5 моль/л, хрома на алюмосиликате — 2,5 вес.%)

Каталитическая система (на алюмосиликате)	Температура полимеризации, °С	Глубина процесса, %	Содержание полимера в растворе, % от полученного полимера	[η] раствора полимера при 25°, дл/г	
				«мертвого»	снятого с катализатора
$\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	30	18,0	2,2	0,8	1,8
	30	30,0	3,1	1,0	2,6
CrO_3	70	11,2	0,6	0,15	0,6
	70	23,2	1,4	0,6	1,4
	70	37,0	2,7	1,2	2,3

Из данных табл. 5 видно, что молекулярный вес полимера, выделенного из раствора, ниже молекулярного веса полимера, отделенного от катализатора. Изменение молекулярного веса «мертвого» полимера с глубиной полимеризации указывает на то, что реакции обрыва полимеризации, хотя и в небольшой степени, имеют место в течение всего процесса. Возрастание молекулярного веса полизопрена с увеличением глубины полимеризации свидетельствует о том, что полимеризация диенов на $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$, нанесенном на алюмосиликат, так же как на окиснохромовом катализаторе, протекает по типу «живых» цепей. Подтверждением этого является возможность получения блок-сополимера бутадиена и изопрена на $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$, нанесенном на алюмосиликат. В этом опыте вначале была проведена полимеризация бутадиена при концентрации 3,2 моль/л. После достижения глубины полимеризации 20 % мономер и растворитель были тщательно удалены переконденсацией в вакууме, а в дилатометр вводили другой мономер — изопрен и растворитель. Концентрация изопрена составляла 1,8 моль/л, степень превращения — 12 %.

Полученный сополимер растворим в кипящем бензоле, горячем толуоле. По данным ИК-спектроскопии блок-сополимер содержит 71 мол. %

бутадиена и 29 мол. % изопрена, что хорошо согласуется с расчетом; бутадиеновая часть блок-сополимера состоит из 98 % 1,4-транс-звеньев и 2 % 1,2-звеньев, изопреновая — из 95 % 1,4- и 5 % 3,4-звеньев.

Экспериментальная часть

Толуол встраивали с 90%-ной серной кислотой, затем отмывали 2 н. раствором соды и водой, сушили прокаленным CaCl_2 , затем прокаленной окисью алюминия и металлическим натрием, хранили в сосуде Шленка над натриевой проволокой.

Аргон очищали по методу, описанному в работе [1].

Бутадиен хранили над прокаленной окисью алюминия, непосредственно перед опытом выдерживали над окиснохромовым катализатором не менее 1 часа.

Изопрен перегоняли в вакууме, сушили прокаленной окисью алюминия, хранили над нею.

Алюмосиликат марки А-14 промывали водой, прокаливали на воздухе 8 час., перед опытом активировали при 350° в течение 1 часа при 10^{-3} м.м.

Безводный хлорный хром CrCl_3 получали по методике [6].

Аллилмагнийбромид получали по реакции Гриньяра из металлического магния и бромистого аллила [7].

Трис-п-аллилхром синтезировали из аллилмагнийбромида и безводного CrCl_3 при -30° [8]. Растворы хранили в запаянных ампулах при -78° . Аллильные соединения хрома, содержащие алкоксигруппы, получали взаимодействием *трис-п-аллилхрома* и *n*-бутилового спирта в толуоле при -20° в течение 0,5 часа, затем температуру доводили до комнатной, растворитель и выделившийся пропилен отконденсировали в ампулу для количественного определения пропилена.

Триаптоксихром получали таким же методом либо путем прямого взаимодействия безводного CrCl_3 и *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (либо CH_3OH), как описано в работе [9].

Полимеризацию проводили в растворе толуола в дилатометре с магнитной мешалкой. Раствор *трис-п-аллил* или аллилаллоксихрома вводили в дилатометр на предварительно активированный алюмосиликат с помощью крана-ломателя из специальной ампулы; выделившийся пропилен и толуол отконденсировали в ампулу для количественного определения C_3H_6 , после этого вводили конденсацией в вакууме мономер и растворитель. Полимер отделяли от катализатора экстракцией толуолом, из раствора выделяли осаждением метиловым спиртом.

Характеристическую вязкость полимеров измеряли в толуоле при 25° .

Изучение расхода аллильных групп в процессе полимеризации проводили по методике, описанной в работе [1].

Микроструктуру полученных полимеров определяли методом ИК-спектроскопии, расчет проводили по полосам поглощения 10,3 (для транс-), 11,0 (для 1,2-) и 13,5 $\mu\text{с}$ (для цис-).

Пропилен определяли на хроматографе ХЛ-4.

Выводы

1. Установлено, что аллилаллоксисоединения хрома вызывают полимеризацию диенов. Стереоспецифичность действия их не отличается от стереоспецифичности действия *трис-п-аллилхрома*.

2. Стереоспецифичность действия *трис-п-аллилхрома* и аллилаллоксисоединения хрома резко меняется при взаимодействии с предварительно активированным алюмосиликатом. При полимеризации бутадиена на этих системах получается кристаллический полимер, содержащий до 97 % 1,4-транс-звеньев. При полимеризации изопрена общее количество 1,4-звеньев в полимере возрастает до 90–95 % с преобладанием 1,4-транс-структур.

3. При изучении кинетики расходования аллильных групп в процессе полимеризации изопрена установлено, что все аллильные группы фронтально участвуют в актах инициирования полимеризации.

4. Процесс полимеризации диенов на аллильных соединениях хрома, нанесенных на алюмосиликат, протекает только на поверхности катализатора. Отсутствие «мертвого» полимера и рост молекулярного веса с глубиной процесса характерны для реакций, протекающих по механизму «живых» цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A11**, 1840, 1969.
2. И. А. Орешкин, Г. М. Черненко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **169**, 1102, 1966.
3. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшулер, Докл. АН СССР, **124**, 595, 1959.
4. В. Л. Шмонина, Ф. Е. Куперман, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A9**, 1602, 1967.
5. В. Л. Шмонина, Н. Н. Степановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 566, 1970.
6. Неорганические синтезы, под ред. Д. И. Рябчикова, сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 187.
7. Синтезы органических препаратов, сб. 8, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 41.
8. P. Cosse, L. van Reijen, Actes du Deuxieme Congres International de Catalyse, Paris, v. 2, 1960, p. 1679.
9. P. A. Thiessen, B. Kandulakay, Z. anorg. Chem., **181**, 285, 1929.

STEREOSPECIFICITY OF VARIOUS π -ALLYL DERIVATIVES OF CHROMIUM IN POLYMERIZATION OF DIENES

*V. L. Shmonina, N. N. Stefanovskaya, E. I. Tinyakova,
B. A. Dolgoplosk*

Summary

A study has been made of the polymerization of butadiene and isoprene under the action of tris- π -allylchromium and chromium allylalkoxy compounds. It is shown that the stereospecificity of their action changes sharply when they interact with aluminosilicate. The polymerization of dienes by these systems occurs according to the living chains mechanism and yields polymers mainly of the 1,4-*trans*-structure.