

УДК 541.64:547 (315.2+254.6)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНИЦИАТОРОВ  
ТИПА АЛКОГОЛЯТ БАРИЯ — МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОЕ  
СОЕДИНЕНИЕ**

*З. М. Байдакова, Э. В. Кристалльный,  
А. А. Арест-Якубович*

Найдено, что продукты реакции между магнийорганическими соединениями и алкоголятами бария инициируют полимеризацию бутадиена при комнатной температуре в углеводородных и эфирных средах. Показано, что катализическая активность обусловлена протеканием в этих системах обменных реакций, приводящих к появлению барийорганических соединений. Наличие алкоголятных групп в составе активного центра вызывает повышение доли *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев за счет снижения доли *цикло*-1,4-звеньев.

Как известно из литературы [1, 2], магнийорганические соединения не инициируют полимеризацию бутадиена при обычных температурах в углеводородной среде или в ТГФ (в углеводородной среде полимеризация с незначительной скоростью протекает лишь при 100° [3], в ТГФ металлический магний образует только олигомеры бутадиена, не способные к дальнейшему росту [4]). Недавно было обнаружено, что смешанные системы типа  $R_2Mg + Ba(OR')_2$  обладают катализической активностью в полимеризации бутадиена благодаря появлению в этих системах в результате реакций обмена органических соединений бария [5]. В настоящей статье излагаются результаты более детального исследования указанных систем.

Все опыты проводили в вакууме в стеклянной аппаратуре. Методики очистки исходных веществ описаны ранее [6].

Алкоголяты бария получали путем растворения металла в соответствующем спирте с последующей отгонкой избытка спирта при прогреве в вакууме (при 150 для этилового и 200° для трет.бутилового спирта).

Применили симметричные и несимметричные магнийорганические соединения, полученные различными методами: по реакции Гриньяра в эфире [1], симметризованные диоксалом [1], полученные в безэфирной среде по методикам [1, 7]. Реакцию обмена проводили в условиях значительного избытка алкоголята (в 5–20 раз). Для получения растворимых систем 1,1-дифенилэтилен брали в количестве, близком к количеству алкоголята.

Полимеризацию бутадиена проводили при комнатной температуре при концентрации мономера 40–50 об. %. В случае инициаторов, полученных в среде ТГФ, последний для проведения полимеризации в бензоле удаляли откачкой в вакууме по методике [8].

Качественные реакции на барий проводили с хроматом калия и с серной кислотой, на магний — с дифенилкарбазидом [9].

**Исследование природы инициирующих систем.** Типичные примеры изученных нами инициирующих систем приведены в табл. 1. Опыты показали, что в системах, содержащих только низшие алкильные соединения 4,5, катализической активностью обладает только твердый осадок. Растворимая часть активностью не обладает, и качественными реакциями барий в ней обнаружить не удается. По-видимому, низшие алкильные соединения бария нерастворимы в ароматических растворителях и в ТГФ.

Таблица 1

Полимеризация бутадиена под действием систем на основе соединений магния и алкоголятов бария при комнатной температуре

Система, №	Инициирующая система	Условия синтеза			Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Структура полимера, %	
		среда	T, °C	время, часы			1,2-	4нс-1,4
Полимеризация в среде бензола								
1	Mg	—	—	—	1000	0	—	—
2	Mg+Ba(О-трет. Ви) <sub>2</sub>	—	—	—	200	10	34	21
3	Mg+Ba(OEt) <sub>2</sub> +ДФЭ	ТГФ	80	30	24	100	9	63
4	Et <sub>2</sub> Mg+Ba(OEt) <sub>2</sub>	Толуол	60	6	170	7	12	41
5	(n-Bu) <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> I+Ba(OEt) <sub>2</sub>	Бензол	60	12	320	30	6	32
6	(n-Bu) <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> I+Ba(OEt) <sub>2</sub> +ДФЭ	»	60	12	120	80	6	16
7	(n-Bu) <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> I+Ba(OEt) <sub>2</sub> +ДФЭ	ТГФ	60	6	24	80	13	34
8	(n-Bu) <sub>2</sub> Mg+Ba(OEt) <sub>2</sub> +ДФЭ	Диоксан	25	24	50	80	12	44
9	(n-Hex) <sub>2</sub> Mg+Ba(OEt) <sub>2</sub> +ДФЭ	Бензол	25	3	70	100	9	19
10	(n-Hex) <sub>2</sub> Mg+Ba(OEt) <sub>2</sub> +ДФЭ	ТГФ	60	5	100	80	11	35
Полимеризация в среде ТГФ								
11	Mg	—	—	—	72	100 *	55	6
12	Mg+Ba(OEt) <sub>2</sub>	—	—	—	72	100 **	17	25
Полимер.								

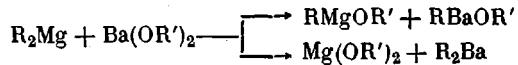
\* Олигомер, степень полимеризации 2—4 [4].

\*\* Полимер.

Присоединение 1,1-дифенилэтилена (ДФЭ) во всех случаях вызывает переход барийалкилов в раствор в виде яркоокрашенных соединений, имеющих характерный для карбаниона 1,1-дифенилалкилбария спектр поглощения ( $\lambda_{\max} = 440 - 450 \text{ нм}$ ). Концентрация барийорганического соединения в этих растворах составляет 0,02—0,04 г-экв/л и, по-видимому, близка к пределу растворимости при комнатной температуре. Интересно отметить образование барийорганического соединения в системе, где исходные соединения вообще не содержат связи металл — углерод (соединение 3). В этом случае, по-видимому, первой стадией является образование небольших количеств магнийорганического соединения в результате переноса электрона от магния к ДФЭ (аналогично ранее описанной реакции бария с ДФЭ [6]).

По нашим наблюдениям, трет.бутилат бария менее активен в обменных реакциях, чем этилат. При применении тщательно обезвоженных гидроокиси и хлорида бария получить каталитически активные продукты не удалось.

В общем случае обменные реакции между соединениями щелочноzemельных металлов могут давать барийорганические соединения двух типов:



Относительное содержание полностью и неполностью замещенных соединений может зависеть от природы исходных реагентов, от соотношения между ними, природы растворителя и других условий реакции. Кроме того, несимметричные соединения  $RMeX$  (Me — щелочноземельный металл) подвергаются диспропорционированию [1]



Положение равновесия (1) существенно зависит от природы растворителя.

Качественный анализ окрашенных растворов, полученных в системах 3, 6, 7, подтвердил во всех случаях наличие бария и отсутствие магния. ИК-спектры этих продуктов содержат четкие полосы при  $1050$  и  $1100\text{ см}^{-1}$ , характерные для группы  $\text{OC}_2\text{H}_5$ . При этом относительное содержание алкоголятных групп в продуктах, полученных в среде бензола, выше, чем при проведении обменной реакции в среде ТГФ. Исходные алкоголяты бария в бензоле и ТГФ практически нерастворимы, поэтому полученные данные определено указывают на протекание в исследованных системах обменных реакций с образованием смеси барийорганических соединений типа  $\text{R}_2\text{Ba}$  и  $\text{RBaOR}'$ .

Таблица 2

Влияние алкоголятов на полимеризацию бутадиена под действием соединений бария при комнатной температуре

Инициатор	Условия полимеризации		Выход полимера, %	Структура полимера, %		
	среда	время, часы		1,2-	цис-1,4	транс-1,4
Ва	Бензол	200	10	11	76	13
Ва-ДФЭ	»	28	60	9	61	30
Ва+Ва (О-трет. Bu) <sub>2</sub>	»	340	20	13	33	54
Ва-ДФЭ+Ва (OEt) <sub>2</sub> *	»	72	100	18	44	38
Ва-ДФЭ+Ва (OEt) <sub>2</sub> **	»	240	70	22	26	52
Ва-ДФЭ+(n-Hex) <sub>2</sub> Mg		93	22	14	35	52
Ва-ДФЭ	ТГФ	50	60	22	28	50
Ва-ДФЭ+Ва (OEt) <sub>2</sub>	»	240	60	32	21	47

\* Компоненты смешаны в бензоле перед полимеризацией.

\*\* Компоненты смешаны в ТГФ, который перед полимеризацией удален.

**Полимеризация бутадиена.** Все исследованные системы, содержащие магнийорганические соединения и алкоголяты бария, вызывают полимеризацию бутадиена при комнатной температуре (табл. 1). Полимеры, полученные под действием этих инициаторов, состоят преимущественно из 1,4-звеньев, что характерно для полимеризации под действием соединений бария (табл. 2). В то же время соотношение цис-1,4- и транс-1,4-звеньев в полимерах, как видно из табл. 1, колеблется весьма значительно, причем в большинстве систем содержание цис-1,4-звеньев ниже, чем в полимерах, полученных на других соединениях бария. Рассмотрение полученных данных приводит к выводу о том, что стереорегулирующая способность инициаторов, по-видимому, в меньшей степени зависит от природы магнийорганического соединения, чем от условий проведения обменной реакции, в первую очередь от соотношения реагентов и природы растворителя. Например, инициаторы, полученные в среде ТГФ или в диоксане, вызывают образование полимеров с более высоким содержанием цис-1,4-звеньев, чем те же соединения, полученные в бензоле (ср. системы 6–8, а также 9, 10). В этой связи представляет интерес отмеченный в предыдущем разделе факт, что, согласно ИК-спектрам, инициаторы, полученные в среде ТГФ, содержат меньше алкоголятных групп, чем полученные в бензоле. Эти данные привели нас к предположению о том, что несимметричные соединения типа  $\text{RBaOR}'$  в отличие от симметричных соединений  $\text{R}_2\text{Ba}$  вызывают преобладающее образование транс-1,4-полибутадиена [5].

Для проверки этого предположения было исследовано влияние добавок алкоголята бария на полимеризацию, инициированную барийорганическими соединениями. Можно было ожидать, что вследствие реакции

диспропорционирования (1) в системе образуется некоторое количество несимметричных соединений, отличающихся по своей стереорегулирующей способности от исходного инициатора.

Полученные результаты (табл. 2) подтверждают, что введение алкоголятных групп в состав инициатора оказывает существенное влияние на его стереорегулирующую способность, вызывая значительное снижение доли *цис*-1,4-звеньев (при полимеризации в среде бензола), а также некоторое повышение содержания 1,2-звеньев. Кроме того, данные табл. 2 показывают, что присутствие избытка магнийорганического соединения (при отношении Mg : Ba ≈ 5 : 1) также снижает содержание *цис*-1,4-звеньев. По-видимому, магнийорганические соединения, подобно другим металлогорганическим электроноакцепторам [10], образуют с соединениями бария биметаллический комплекс с пониженной способностью к образованию *цис*-1,4-структур полибутадиена.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмелянов, Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий, Изд-во АН СССР, 1963.
2. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, И. В. Кулевская, Успехи химии, 37, 2003, 1968.
3. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, А. П. Кавуненко, А. В. Меркурьева, Высокомолек. соед., 4, 1333, 1962.
4. Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 206, 1124, 1972.
5. З. М. Байдакова, Э. В. Кристальный, Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б18, 75, 1976.
6. А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., А13, 1242, 1971.
7. W. N. Smith, J. Organomet. Chem., 64, 25, 1974.
8. Б. И. Науманович, Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 215, 137, 1974.
9. Справочник химика, т. 4, «Химия», 1965, стр. 197.
10. З. М. Байдакова, Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., А16, 2267, 1974.