

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ СЛОИСТЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С ПЕРЕХОДНЫМИ  
МЕТАЛЛАМИ И КАЛИЕМ**

*Черненко Г. М., Тинякова Е. И., Какулия Ц. В.,  
Хананашвили Л. М.,  
Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.*

В последнее время внимание исследователей привлекают катализаторы на основе слоистых соединений графита, содержащие одновременно переходные и щелочные металлы [1, 2]. Интерес к таким системам обусловлен тем, что введение щелочного металла в слоистые соединения графита с переходными металлами приводит к изменению величины эффективного заряда на атомах переходного металла, что позволяет направленно регулировать активность и селективность катализитического действия этих систем [2, 3]. По составу указанные соединения графита аналогичны катализаторам циглеровского типа, так как они включают соединения переходного металла и сильные восстановители. Такая аналогия позволила предположить, что слоистые соединения графита, содержащие одновременно переходные и щелочные металлы, будут активными и селективными катализаторами полимеризации диенов.

В настоящей работе слоистые соединения графита, содержащие переходные металлы и калий, общих формулы  $C_nMeK_x$ , где  $Me=Co, Ni, Fe$  и  $Mo$  (при различных соотношениях  $K : Me$  и  $C : K$ ), использовались в качестве катализаторов полимеризации изопрена. В качестве контрольных использовались соединения, содержащие только кобальт или только щелочной метал (K, Li). Полимеризация проводилась в среде толуола при комнатной температуре.

Установлено, что слоистые соединения графита, содержащие переходный металл в сочетании с калием, являются весьма эффективными катализаторами полимеризации изопрена и приводят к образованию высокомолекулярного аморфного полимера ( $[\eta]=2-5$  дL/g, толуол, 298 K), построенного преимущественно из 3,4-звеньев<sup>1</sup>, тогда как соединение, содержащее только Co, полимеризацию изопрена не вызывает, а соединение с калием приводит к образованию полимера, содержащего как 3,4-, так и 1,4-звенья (табл. 1). Следует отметить, что полимеризация на слоистых соединениях графита с переходными металлами и калием протекает на самом катализаторе, и полимер в объеме не переходит.

Наиболее стереоспецифичными катализаторами являются  $C_{0.5}CoK_2$  и  $C_{0.5}CoK$  — содержание 3,4-звеньев в полизопрене (ПИ) достигает 95% при полном отсутствии 1,4-звеньев. При использовании соединений общей формулы  $C_nMeK_2$  (табл. 1, опыты 2–5) стереоспецифичность действия в отношении формирования 3,4-звеньев уменьшается в ряду Co — Mo — Fe — Ni.

На примерах соединений с кобальтом и никелем установлено, что увеличение соотношения  $K : Me$  от 2 : 1 до 4 : 1 (опыты 2, 5–7) сопровождается уменьшением стереоспецифичности действия катализатора — в образовавшихся полимерах уменьшается содержание 3,4-звеньев при одновременном существенном увеличении содержания 1,4-звеньев.

Сопоставление микроструктуры ПИ, полученного в присутствии слоистых соединений графита общей формулы  $C_nMeK_{1-2}$  (опыты 1–5) и в присутствии соединений с K (опыты 8, 9), позволяет сделать вывод о том, что микроструктура ПИ в случае  $C_nMeK_{1-2}$  определяется переходным металлом, а не калием. На это же указывает зависимость микроструктуры ПИ

<sup>1</sup> Полизопрен, содержащий 82–98%, 3,4-звеньев, получен ранее под влиянием системы  $Ti(OBu)_4 - AlR_3$  [4], литий- и натрийорганических соединений в ТГФ [5], а также кальция [6].

Таблица 1

**Эффективность и стереоспецифичность действия слоистых соединений  
графита с переходными металлами и калием при полимеризации  
изопрена**  
(Толуол,  $[C_3H_6]=3,5$  моль/л, 293 К)

Опыт, №	Катали- затор	Концентра- ция катали- затора, мол.% *	Время полими- риза- ции, ч	Выход полими- ра, %	Содержание звеньев, %		
					3,4	1,2	1,4
1	$C_{9,5}CoK$	1,42	26	24	94	6	0
2	$C_{9,5}CoK_2$	1,07	18	93	95	5	0
3	$C_{32}MoK_2$	0,63	2	100	87	13	0
4	$C_{24}FeK_2$	0,90	2	100	82	18	0
5	$C_{24}NiK_2$	0,45	2	90	70	11	19
6	$C_{9,5}CoK_4$	0,50	20	100	54	16	30
7	$C_{24}NiK_4$	0,54	5	70	49	16	35
8	$C_8K$	1,80	17	65	51	9	40
9	$C_{24}K$	0,60	0,5	68	68	4	28

\* По отношению к изопрену.

от природы атома переходного металла в слоистых соединениях графита.

Образование 3,4-ПИ в рассматриваемом случае может быть обусловлено либо пространственными затруднениями, создаваемыми углеродными сетками графита, что приводит к стерическому контролю внедрения молекул изопрена в межплоскостное пространство, содержащее атомы переходного металла, либо электронным состоянием атомов переходного металла в слоистых соединениях графита.

Стерический контроль процесса маловероятен, поскольку стереорегулярность ПИ, полученного в присутствии  $C_{9,5}CoK_2$ ,  $C_{24}NiK_2$  и  $C_{24}FeK_2$ , различна, хотя толщина заполненного слоя в этих слоистых соединениях графита одинакова и составляет  $\sim 6 \text{ \AA}$  [7]. Определяющую роль в стереорегулировании играет, по-видимому, электронное состояние атомов переходного металла. Для подтверждения этого положения в качестве катализаторов полимеризации изопрена использовали слоистые соединения графита с K и с Li, на поверхность которых был нанесен металлический Co (9,45%). В таких нанесенных катализаторах должны отсутствовать стерические затруднения, поскольку весь кобальт находится на поверхности.

Исследования показали, что активность подобных нанесенных катализаторов значительно выше (табл. 1 и 2). ПИ, полученный на нанесенном катализаторе, имеет практически ту же микроструктуру, что и ПИ, полученный в присутствии  $C_{9,5}CoK_2$ .

Для выявления определяющей роли электронного состояния атомов кобальта в формировании стереорегулярной цепи ПИ была изучена полимеризация изопрена под влиянием слоистого соединения графита с Li, на поверхность которого нанесен кобальт. В присутствии такого нанесенного катализатора образуется ПИ, содержащий  $\sim 70\%$  3,4-звеньев (табл. 2), тогда как соединения с Li (не содержащие Co) приводят к 1,4-ПИ. Структура ПИ в этом случае аналогична структуре полимеров, полученных под влиянием литийалкилов [8].

Таким образом, полимеризация изопрена в присутствии слоистых соединений графита, содержащих одновременно переходные и щелочные металлы, протекает преимущественно на атомах переходного металла. Можно полагать, что роль щелочного металла заключается в создании отрицательного заряда на атомах переходного металла за счет переноса электронов через углеродные сетки графита. Преимущественное образование 3,4-ПИ может быть связано с большей электрофильностью двойной связи изопрена в положении 3,4 по сравнению с положением 1,2, что способствует лучшей координации двойной связи ПИ в положении 3,4 на отрицательно

Таблица 2

**Эффективность и стереоспецифичность действия слоистых соединений графита со щелочными металлами и нанесенных катализаторов на их основе при полимеризации изопрена  
(Толуол,  $\{C_5H_8\}=2,5-3,5$  моль/л, 293 К)**

Опыт, №	Катализатор	Со : ССГ с K или Li, моль/моль	Концентрация катализатора, моль.% *	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %	
						3,4	1,4
1	Со на $C_{24}K$	1 : 2	0,50	0,16	100	88	12
2	Со на $C_{12}K$	1 : 4	0,29	0,5	100	100	Следы
3	Со на $C_{24}Li$	1 : 2	0,21	16	80	69	31
4	$C_6Li$	—	0,76	6	48	11	89 **
5	$C_{18}Li$	—	1,75	5	47	13	87 ***

\* По отношению к изопрену.

\*\* Содержание цис-звеньев 78%, транс-звеньев – 11%.

\*\*\* Содержание цис-звеньев 71%, транс-звеньев – 16%.

заряженных атомах переходного металла.

В работе использовали порошкообразный природный графит Завалевского месторождения с содержанием золы <0,1%. Слоистые соединения графита с K и с Li получали по методикам [9, 10], а с переходными металлами – по методике [7].

**Синтез**  $C_{9,5}CoK_2$ . В трехгорлую колбу емкостью 100 мл загружали 0,8 г ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль)  $C_{9,5}Co$ , нагревали в токе аргона 30 мин при 120°, при интенсивном перемешивании в течение 10 мин вводили 0,19 г ( $4,9 \cdot 10^{-3}$  моль) металлического калия, перемешивали 1–2 ч при 120° и после охлаждения получали  $C_{9,5}CoK_2$ . Аналогично синтезировали другие слоистые соединения графита с переходными металлами и калием.

**Нанесение кобальта на графит.** К смеси 4 г ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  моль)  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  и 9 г графита в 10 мл воды добавили раствор 7 г ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль) карбоната аммония в 30 мл воды, и перемешали 0,5 ч, отфильтровали, осадок промыли водой до нейтральной реакции и восстановлением в токе  $H_2$  при 500° в течение 2 ч получали графит, содержащий 9,45% Со. Введение щелочного металла осуществляли аналогично получению слоистых соединений графита с переходными металлами и калием.

**Полимеризация.** Процесс осуществляли в запаянных ампулах при 293 К. В «отренированную» ампулу в инертной атмосфере (сухой, обескислорожденный аргон) вводили порошкообразный катализатор, сухой растворитель (толуол), затем переконденсировали изопрен, предварительно выдержаный над молекулярными ситами 4А. Реакцию обрывали небольшим количеством метанола, после чего вводили толуол для перевода полимера в раствор. Полученный раствор фильтрованием отделяли от катализатора, осаждали метанолом и сушили в вакууме. Для определения микроструктуры ПИ методом ИК-спектроскопии по методике [11] использовали полимеры, дважды переосажденные из толуольного раствора метанолом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Недеев А. В., Стукан Р. А., Постников В. А., Шур В. Б., Новиков Ю. Н. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1976, № 10, с. 2376.
- Naito S., Ogawa O., Ichikawa M., Tamari K. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1972, № 23, p. 1266.
- Vol'pin M. E., Novikov Yu. N., Postnikov V. A., Shur V. B., Badesl B., Kachen L., Wahren M., Dmitrienko L. M., Stukan R. A., Nefed'ev A. V. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1977, B. 428, № 1, S. 231.
- Wilke G. Angew. Chemie, 1956, B. 68, № 8, S. 306.
- Worsfold D. J., Bушwater S. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, № 12, p. 2884.
- Эйзазов Э. З., Тинякова Е. И. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 10, с. 764.
- Vol'pin M. E., Novikov Yu. N., Lapkina N. D., Kasatochkin V. I. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 12, p. 3366.
- Gerbert W., Hinz J., Sinn H. Makromolek. Chem., 1971, B. 144, S. 97.
- Ottmers D. M., Rase H. F. Carbon, 1966, v. 4, № 1, p. 125.
- Постников В. А., Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Исаев Ю. В., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1979, № 3, с. 671.
- Кофман В. Л., Тетерина М. П., Бондаренко Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1526.

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

Поступила в редакцию  
12.XI.1982

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН ССР