

УДК 541.64:547.315

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 1994 г. Ю. Б. Монаков, Н. Г. Марина, З. М. Сабиров

Институт органической химии Уральского отделения Российской академии наук

450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Изучено влияние алюминийорганической компоненты на функционирование лантаноидных катализитических систем $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{AlR}_3$ (TBF – трибутилфосфат). При полимеризации диенов на таких катализаторах установлена зависимость скорости реакции инициирования и роста цепи, стереоспецифики действия и стабильности активных центров, а также констант сополимеризации от структуры AlR_3 . Анализ структурно-кинетической схемы, учитывающей изомеризационные (анти-син-) превращения активного центра, позволил оценить константы элементарных стадий реакции роста при полимеризации бутадиена и показал их изменение при варьировании AlR_3 . На основании этого сделан вывод, что лантаноидные активные центры включают в свой состав алюминийорганический фрагмент, способность которого к обмену подтверждена экспериментально. Результаты теоретических расчетов модельного комплекса согласуются с такими представлениями.

Одним из путей воздействия на процесс полимеризации при использовании ионно-координационных катализитических систем является вариация металлоорганической компоненты в их составе [1]. Это направление, оказавшееся достаточно плодотворным для катализаторов типа Циглера–Нatta на основе *d*-переходных металлов [2], в приложении к лантаноидным катализаторам детально не разработано. Поэтому цель настоящей работы – изучение влияния структуры алюминийорганического сокатализатора на некоторые показатели, характеризующие функционирование лантаноидных активных центров (АЦ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию диенов (бутадиен, изопрен, пиперилен) проводили в стеклянных ампулах на катализитических системах $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{AlR}_3$ (Ln – празеодим или неодим, TBF – трибутилфосфат), $\text{Al} : \text{Ln} = 30$ за исключением отдельных опытов. Комpleксы $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBF}$ синтезировали по известной методике [3]. Триизобутилалюминий, диизобутилалюминийгидрид и триэтилалюминий использовали без дополнительной очистки. AlR_3 с алкильными радикалами нормального строения $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ получали путем переалкилирования триизобутилалюминия. Растворители (толуол, *n*-гептан) и мономеры очищали по методикам, принятым при работе с активными металлоорганическими соединениями. Пиперилен представлял собой смесь *транс*- и *цис*-изомеров в соотношении 3 : 2. За исключением отмеченных

в тексте случаев, концентрация мономера составляла 1.5 моль/л.

Катализатор формировали по методу *in situ* (в рабочий раствор диена последовательно дозировали растворы AlR_3 и $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBF}$), а также отдельно при комнатной температуре без добавок мономера или в его присутствии (соотношение мономер : $\text{Ln} = 1 : 1$). Все операции по приготовлению катализаторов и полимеризацию проводили в атмосфере сухого очищенного аргона. Микроструктуру полидиенов оценивали методом ИК-спектроскопии (данные по содержанию 1,4-циклических звеньев воспроизводились в пределах, не превышающих $\pm 0.5\%$). Для определения содержания 1,4- и 1,2-звеньев в полипиперилене привлекали данные ЯМР ^1H . Значения константы скорости $k_{3\Phi}$ и концентрации активных центров c_a определяли методом дозированного ингибиования циклопентадиеном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость полимеризации диенов при 25°C существенно зависит от структуры AlR_3 , что в первую очередь обусловлено формированием различного числа активных центров. Так, при полимеризации бутадиена в толуоле на неодимовом катализаторе их число составляет 10 и 5% для триизобутилалюминия и триоктилалюминия соответственно.

При использовании диизобутилалюминийгидрида (*in situ*, 25°C) наблюдается индукционный период, который сохраняется и при отдельном

приготовлении катализатора, но исчезает в том случае, когда катализитический комплекс формируется в присутствии добавок мономера. Это свидетельствует о замедленной реакции инициирования в случае $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, что дает основание предполагать образование каталитически активных соединений со связью $\text{Ln}-\text{H}$, внедрение первой молекулы диена по которой происходит медленнее, чем по связи $\text{Ln}-\text{C}$, образующейся в случае использования триалкилов алюминия.

Следствием усиления степени ассоциации триэтилалюминия и дигидобутилалюминийгидрида с увеличением их концентрации является уменьшение выхода полидиена с ростом соотношения $\text{Al} : \text{Ln}$ от 10 до 100, что не отмечается при использовании триизобутилалюминия и высших AlR_3 . При повышенной температуре полимеризации (80°C) такая аномалия для алюминийорганических соединений, склонных к ассоциированию, исчезает и наблюдается обычная закономерность, т.е. выход полидиена значительно увеличивается с ростом соотношения $\text{Al} : \text{Ln}$ до 20 и далее меняется мало. Повышение температуры полимеризации приводит к ослаблению зависимости активности катализатора от природы AlR_3 и к изменению в рядах сокаталитической активности. Так, выход полизопрена при 25°C на празеодимовом катализаторе (*in situ*) уменьшается в последовательности $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > \text{Al}(\text{n-}\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3 > \text{Al}(\text{n-}\text{C}_6\text{H}_{13})_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. При 80°C происходит полное обращение этого ряда. Таким образом, в условиях распада ассоциатов AlR_3 с радикалами нормального строения активность лантаноидного катализатора уменьшается с ростом их длины. Все эти факты означают, что формированию АЦ способствует только мономерная форма алюминийорганического сокатализатора.

Установлено влияние структуры AlR_3 на стабильность АЦ. Так, увеличение температуры приготовления катализатора $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в диапазоне $20 - 80^\circ\text{C}$ (время выдержки 30 мин) сопровождается неуклонным понижением выхода полизопрена при 25°C и прочих равных условиях полимеризации с 70 до 10%. В то же время катализатор, содержащий $\text{Al}(\text{n-}\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$, сохраняет свою активность почти неизменной (даже со слабой тенденцией к росту) при приготовлении его в диапазоне температур от 20 до 60°C и только лишь затем начинается его дезактивация. Помимо повышенной стабильности АЦ на основе AlR_3 с длинными алкильными радикалами необходимо отметить и их меньшую чувствительность к наличию примесей (в частности, воды) в полимеризационной среде.

Выявлена зависимость микроструктуры полидиенов от алюминийорганической компоненты в составе катализатора. При варьировании AlR_3 меняется соотношение между 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньями в ПБ, тогда как суммарное содержание 1,4-звеньев сохраняется на одном уровне за

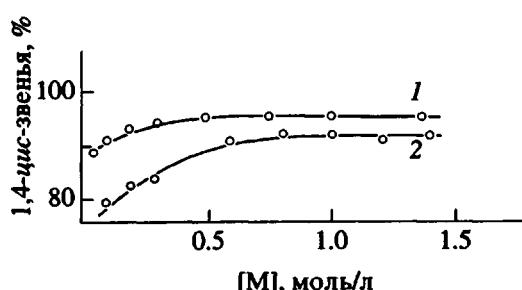


Рис. 1. Зависимость содержания 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене от концентрации мономера при полимеризации в толуоле при 25°C на катализаторах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{AlR}_3$ (*in situ*). Конверсия не более 20%. 1 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, 2 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$.

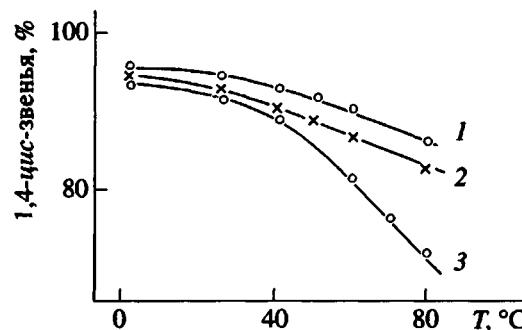


Рис. 2. Зависимость содержания 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене от температуры полимеризации в толуоле на катализаторах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} \cdot \text{AlR}_3$. 1 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, 2 — $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, 3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Катализитический комплекс сформирован отдельно в присутствии добавок мономера. Конверсия 40 - 50%.

исключением катализатора, содержащего дигидобутилалюминийгидрид (табл. 1). Различие в микроструктуре ПБ, полученного при использовании триизобутилалюминия и дигидобутилалюминийгидрида, усиливается при переходе к полимеризации в очень разбавленных растворах мономера (рис. 1). При полимеризации пиперилена структура AlR_3 определяет не только содержание 1,4-*цис*-звеньев в полимере, но и соотношение между звеньями 1,4- и 1,2-присоединения (табл. 1). При переходе от низших к высшим алюминийорганическим соединениям наблюдается тенденция к снижению доли 3,4-звеньев в полизопрене. Так, содержание этих звеньев составляет 5.3, 5.0, 4.8 и 4.7% при использовании в составе неодимового катализатора триэтилалюминия, триизобутилалюминия, триоктилалюминия и тридецилалюминия соответственно.

С ростом температуры полимеризации зависимость микроструктуры полибутадиена от AlR_3 возрастает (рис. 2); аналогичная закономерность проявляется и при полимеризации пиперилена.

Таблица 1. Микроструктура полидиенов, полученных в *n*-гептане при 25°C на катализаторах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ-}\text{AlR}_3$ с конверсией 60 - 80%

AlR_3	Содержание звеньев, %		
	1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
Полибутадиен			
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	89.0	10.4	0.6
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	91.2	7.4	1.4
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	94.5	5.0	0.5
$\text{Al}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$	92.1	7.3	0.6
$\text{Al}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3$	91.7	7.7	0.6
Полипиперилен			
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	85	2	13
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	79	5	16
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	72	8	20

Примечание. Катализаторы формировали по методу *in situ* и отдельно при полимеризации бутадиена и пиперилена соответственно. В полипиперилене 1,2-звенья имеют транс-конфигурацию.

Таблица 2. Значения $k_{\text{эф}}$ и микроструктура полимера при полимеризации бутадиена под действием "осадочного" катализатора с добавками AlR_3'

AlR_3	Добавочный AlR_3'	$k_{\text{эф}}, \text{л}/(\text{моль мин})$	Содержание звеньев, %		
			1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	Без добавки	220	94.3	5.1	0.6
	$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	210	94.5	4.8	0.7
	$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	45	93.5	4.8	1.7
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	Без добавки	50	93.4	4.8	1.8
	$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	200	94.3	4.9	0.8
	$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	50	93.5	5.0	1.5

Примечание. Исходная система $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ-бутадиен-}\text{AlR}_3$. Добавку AlR_3' вводили в катализитический осадок (время контакта 40 ч). $[\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBФ}] = 1 \times 10^{-3}$, $[\text{AlR}_3'] = 1.5 \times 10^{-2}$, [бутадиен] = 1.5 моль/л, растворитель толуол, 25°C.

В этих случаях понижение доли 1,4-цис-звеньев в полидиенах происходит прежде всего за счет увеличения количества 1,4-транс-звеньев.

При сополимеризации диенов обнаружено влияние природы радикала в AlR_3 не только на микроструктуру цепи, но и на константы сополимеризации. В случае сополимеризации бутадиена (M_1) с изопреном в толуоле (25°C) при использовании дигибутилалюминийгидрида в составе неодимового катализатора $r_1 = 1.94$, $r_2 = 0.53$. При-

менение триизобутилалюминия в аналогичных условиях способствует некоторому сближению этих сомономеров по относительной реакционной способности: $r_1 = 1.29$, $r_2 = 0.67$.

Такие изменения микроструктуры полидиенов, происходящие при варьировании алюминий-органической компоненты в составе лантаноидного катализатора, должны сопровождаться изменением константы скорости роста, что ранее и нашло свое подтверждение при ее экспериментальном определении [4, 5]. Величина константы передачи цепи на мономер также зависит от природы радикала в AlR_3 .

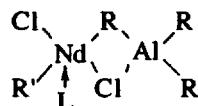
Полученные результаты демонстрируют влияние структуры природы радикала в AlR_3 на скорости реакций инициирования, роста и передачи цепи на мономер, стереоспецифичность и стабильность АЦ, а также на константы сополимеризации диенов. Следовательно, нет оснований считать, что в случае системы $\text{LnHal} \cdot 3\text{L-AlR}_3$ процесс катализируют достаточно простые металлоорганические производные типа RLnHal_2 , поскольку варьирование R в таких соединениях не должно сопровождаться теми заметными изменениями характеристик катализатора, о которых говорилось выше. По всей видимости, реальные АЦ полимеризации не являются моноалюминиическими, а включают в свой состав алюминийорганическую компоненту.

Однако некоторую неясность в этот вопрос вносит тот факт, что все изученные катализитические системы являются гетерогенными и содержат кроме осадка, ведущего полимеризацию, растворимую часть, в которой всегда присутствуют свободные молекулы AlR_3 , их комплексы с трибутилфосфатом или другим электронодонором [6], какие-то другие продукты, роль которых (за исключением AlR_3 как передатчиков цепи) при полимеризации не изучена.

Для более глубокого понимания особенностей действия АЦ была изучена роль обеих указанных выше фаз в катализе полимеризации диенов. Найдено, что надосадочная жидкость активности не проявляет. Полимеризация происходит только под действием осадка катализитической системы. Активным в полимеризации является и "осадочный" катализатор, представляющий собой промытый несколько раз толуолом осадок катализитической системы, к которому добавлена свежая порция алюминийорганического соединения. Оказалось, что реакционная способность (величина $k_{\text{эф}}$) и стереоспецифичность действия АЦ зависят от структуры исходного и вновь добавляемого к "осадочному" катализатору алюминийорганического сокатализатора (табл. 2). Сам характер изменения реакционной способности АЦ при добавлении к "осадочному" катализатору порции алюминийорганического соединения, отличающегося по своей структуре от исходного AlR_3 , позволяет предположить, что АЦ не только

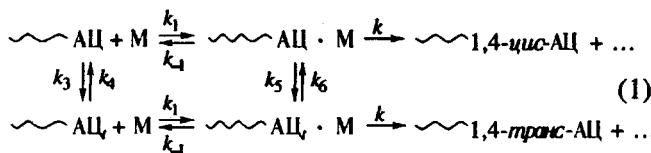
включает в свой состав алюминийорганическое соединение, но что последнее способно к обмену со свободными молекулами AlR_3 , находящимися в растворе. Предположение о входлении AlR_3 в состав АЦ подкрепляется результатами элементного анализа промытых катализитических осадков, в которых выявлено эквимолярное соотношение между содержанием лантаноида и алюминия [6].

Следует учесть, что еще одной причиной неидентичности АЦ в условиях варьирования AlR_3 может быть влияние типа AlR_3 на полноту удаления исходного электронодонорного лиганда L из координационной сферы лантаноида в виде комплекса $\text{AlR}_3 \cdot L$. Данные [7], полученные при использовании катализитических систем $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{L}^* - \text{AlR}_3$ (L^* – оптически активный сульфоксид), согласуются с такими представлениями. На таких катализаторах (in situ) при 0°C образуется полипипериден с удельным углом вращения -8.3° и 0.0° при использовании триизобутилалюминия и дизобутилалюминийгидрида соответственно. При увеличении температуры формирования катализатора до 60°C в этих же условиях полимеризации оптическая активность у полипиперидена уже не отмечается. Проявление или отсутствие асимметризующего действия у АЦ в таких условиях можно связать с наличием или отсутствием электронодонорного лиганда L^* в их составе. Таким образом, потенциальный АЦ можно представить в виде лабильного биметаллического комплекса следующего строения:



Вопрос о том, по какой связи ($\text{Nd}-\text{R}'$ или $\text{Nd}-\text{R}$) происходит рост цепи, остается открытым. Можно лишь полагать, что внедрение диена по связи $\text{Nd}-\text{R}'$ приводит к π -аллильной стабилизации концевого звена растущей полимерной цепи. Во всяком случае делокализованная структура концевых звеньев растущих цепей при полимеризации на неодимовых катализаторах экспериментально зафиксирована в ряде работ [8 - 10].

С целью количественной оценки влияния природы алюминийорганической компоненты на элементарные стадии реакции роста была проанализирована следующая структурно-кинетическая схема:



(АЦ_t – син-форма центра, АЦ – анти-форма центра, $\sim\sim$ – полимерная цепь). Предполагается, что после внедрения мономера первоначально всегда образуется анти-форма центра [1], а образование звеньев 1,2-структуры не учитывается

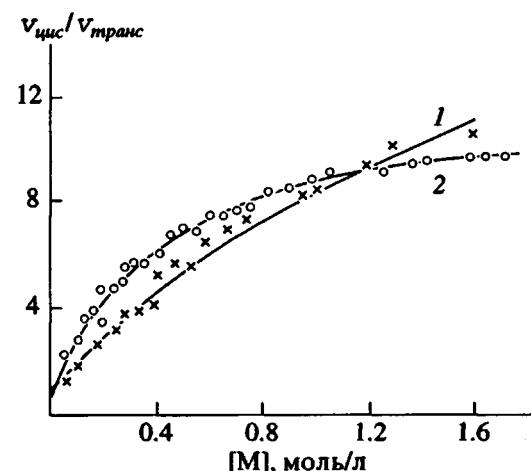


Рис. 3. Зависимость отношения скоростей образования 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев от концентрации бутадиена при полимеризации в толуоле при 80°C на катализаторах $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} - \text{AlR}_3$. 1 – $\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$, 2 – $\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$. Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные кривые.

ввиду их крайне низкого содержания в ПБ. В данной схеме учтены результаты квантово-химических расчетов электронного строения анти- и син-форм неодимового АЦ, за модель которого было принято соединение $\text{C}_4\text{H}_7\text{NdCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Расчеты были проведены расширенным методом Хюкеля. Параметры метода и методика расчета изложены в работе [11]. Как оказалось, по электронному строению изомерные формы такого центра отличаются незначительно. Это дает основание для предположения о том, что и по реакционной способности изомерные формы центра также отличаются мало. По полной энергии син-форма слабо предпочтительнее анти-формы ($\Delta E = 5$ кДж/моль). Последнее позволяет допустить и приблизительное равенство констант прямой (анти-син-) и обратной (син-анти-) реакций изомеризации АЦ. Решение в стационарном при-

Таблица 3. Значения констант скоростей элементарных стадий реакции роста и их отношений при полимеризации бутадиена под действием катализитических систем $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF} - \text{AlR}_3$ (растворитель толуол, 80°C)

AlR_3	$k_{\Phi} = 1/([M]/k + \beta_1)$ л/(моль мин)	$\alpha_2 = k_5/k$	$k_3, \text{мин}^{-1}$	$\beta_2 = k_3(2\alpha_2/k_1 + \beta_1)$ моль/л
$\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	380	0.09	15.0	0.04
$\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$	900	0.04	80.1	0.09

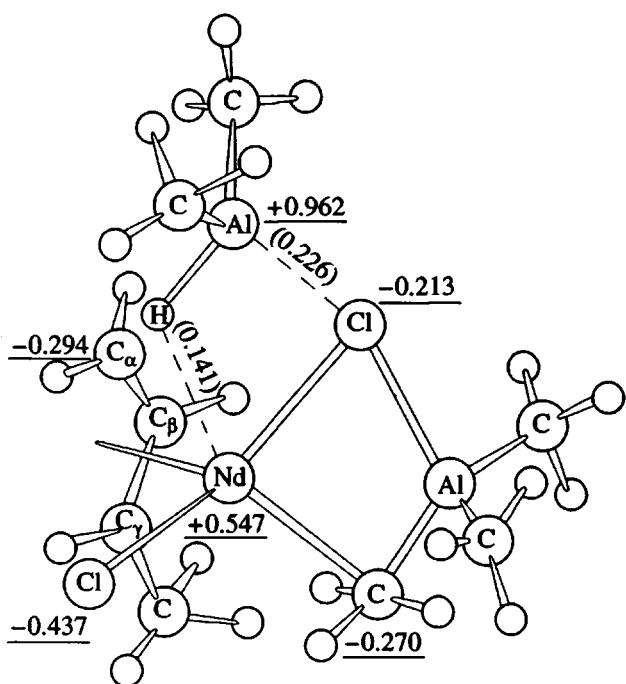


Рис. 4. Схематическое изображение модели комплекса активного центра полимеризации бутидена (*син*- $C_4H_7NdCl_3 \cdot Al(CH_3)_3$) с молекулой $HAI(CH_3)_3$. В скобках приведены значения электронных заселенностей, значения электронных зарядов атомов подчеркнуты.

ближении кинетических уравнений, описывающих данную схему, позволяет найти зависимость отношения скоростей образования 1,4-циклических и 1,4-транс-звеньев ($v_{цик} / v_{транс}$) от концентрации мономера

$$v_{цик} / v_{транс} = \gamma + [M] / (\alpha_2[M] + \beta_2),$$

где $\gamma = k_6/k_5$; $\beta_1 = (k + k_{-1})/k - k_1$; $\alpha_2 = k_5/k$; $\beta_2 = k_3[\alpha_2(1 + \gamma) + \beta_1 k_1]/k_1$.

Сравнение полученного выражения с экспериментальными результатами (рис. 3) позволило определить величины $k_{\text{эф}}$, k_2 и k_3/k . Величину $v_{цик} / v_{транс}$ рассчитывали через разностное отношение $\Delta[1,4\text{-цик}] / \Delta[1,4\text{-транс}]$ в соответствии с работой [12]. Как видно из рис. 3, теоретическое выражение хорошо описывает экспериментальную зависимость.

Найдено, что природа радикала в AlR_3 заметно влияет на константы всех элементарных стадий (табл. 3). Так, для системы $NdCl_3 \cdot 3\text{TBФ-}Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$ величина $k_{\text{эф}}$ в 2.4 раза, а

k_3 в 5.3 раза меньше, чем для системы $NdCl_3 \cdot 3\text{TBФ-}Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$. Такой эффект изменения константы $k_{\text{эф}}$, которая при условии $k \gg k_{-1}$ совпадает с константой координации мономера k_1 , может быть обусловлен конкурентной координацией на АЦ (наряду с мономером) свободной молекулы $Al(\text{изо-}C_4H_9)_3H$. Возможность такой координации подтверждается расчетом (расширенным методом Хюккеля) модельного АЦ, содержащего комплексно связанную молекулу $Al(CH_3)_2H$ (рис. 4). Найдено, что выигрыш энергии при таком комплексообразовании ~ 5 кДж/моль.

Таким образом, можно полагать, что алюминиоганическая компонента лантаноидной катализитической системы входит в состав активного центра и влияет на многие его "рабочие" параметры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.
- Rafikov S.R., Monakov Yu.B., Tolstikov G.A., Mariina N.G., Minchenkova N.Kh., Savel'eva I.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 2697.
- Муринов Ю.И., Монаков Ю.Б., Шамаева З.Г., Марина Н.Г., Колосницаин В.С., Никитин Ю.Е., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 12. С. 2790.
- Козлов В.Г., Нефедьев К.И., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Кучин А.В., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 652.
- Бубнова С.В., Твердов А.И., Васильев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1374.
- Шамаева З.Г., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 846.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Козлова О.И., Канзапаров Ф.Я., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 405.
- Hsieh H.L., Yeh G.H. // Industr. and Engng. Chem. Product. and Development. 1986. V. 25. № 3. P. 456.
- Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.Н., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
- Санягин А.А., Корнер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
- Сабиров З.М., Монаков Ю.Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 3021. № 1. С. 143.
- Сабиров З.М., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 1. С. 158.

The Influence of the Structure of the Organoaluminium Component on the Polymerization of Dienes in the Presence of Lanthanoid Containing Catalytic Systems

Yu. B. Monakov, N. G. Marina, Z. M. Sabirov

*Institute of Organic Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract – The influence of the organoaluminium components on the functioning of lanthanoidal catalytic systems $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-\text{AlR}_3$ (TBP – Tributylphosphate) was studied. In the polymerization of dienes on such catalysts, the dependence of the rate of reaction initiation, the growth of the chain, the stereospecific effect, the stability of active centers, and also the copolymerization constant on the structure of AlR_3 was determined. An analysis of the structural-kinetic system, taking into account anti-syn isomeric changes of the active center, enabled the evaluation of the constant for the elementary stages of the growth reaction in butadiene polymerization and showed the changes that took place on varying AlR_3 . On this basis the conclusion was drawn that lanthanoidal active centers include organoaluminium fragments in its structure, whose capability for exchange was demonstrated experimentally. The results of the theoretical calculations of the model complex agree with such a view.