

УДК 541.64.547.315.542.943

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРИСОЕДИНЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ К ЛАНТАНИДАМ

© 1996 г. **Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, С. Б. Гольштейн**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.06.95 г.

Установлено, что лантанидорганические соединения, образующиеся при взаимодействии ароматических углеводородов, циклогексена и циклогексадиенов с металлическими лантанидами в условиях механической активации, являются эффективными катализаторами *цис*-полимеризации бутадиена. Впервые показана высокая активность европийсодержащего катализатора. На основе экспериментальных данных высказано предположение, что активными центрами в изученных системах являются диорганолантаниды.

Среди *цис*-регулирующих систем полимеризации диенов особое место занимают системы с участием соединений трехвалентных лантанидов. Необходимым условием *цис*-стереоспецифичности их действия является наличие в одном из компонентов системы атома галогена или другой электроотрицательной группы [1]. Системы, не содержащие таких групп, формируют 1,4-*транс*-звенья. При использовании в качестве катализаторов полимеризации диенов индивидуальных металлоорганических соединений было установлено [2], что центр, формирующий *цис*-звенья, представляет собой соединение общей формулы  $RLnX_2$  или его комплекс с алюминийорганическим соединением, а триорганолантаниды  $R_3Ln$  являются катализаторами *транс*-полимеризации; соединения формулы  $R_2LnX$  неактивны в процессе полимеризации.

Вопрос об активности систем с участием соединений двухвалентных лантанидов пока остается неясным. Авторы работы [3] полагают, что низкая активность европий- и самарийсодержащих систем обусловлена тем, что соединения  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  легко восстанавливаются в неактивное двухвалентное состояние. С другой стороны, в работе [4] сообщается, что фенилнеодим(II)хлорид, полученный взаимодействием хлорбензола с  $Nd^0$ , в присутствии  $R_2AlH$  является катализатором *цис*-полимеризации диенов. Однако ранее [5] было установлено, что окислительное присоединение  $RHal$  к  $Ln^0$  приводит к образованию органолантанидгалогенидов трехвалентных лантанидов, которые в сочетании с триалкилалюминием вызывают образование *цис*-полидиенов. Согласно работе [6], комплексы дихлоридов неодима и празеодима  $LnCl_2 \cdot nTG\Phi$  являются катализатора-

ми полимеризации диенов. Образующиеся полимеры имеют смешанную структуру. При дополнительном введении  $R_3Al$  образуются центры, формирующие полимеры, содержащие 95% *цис*-звеньев. По аналогии с системой на основе субглагенидов никеля [7] можно полагать, что активный центр *цис*-регулирующей системы  $LnCl_2 \cdot nTG\Phi + R_3Al +$  диен содержит  $Ln^{3+}$ .

Новым направлением в синтезе металлоорганических соединений переходных металлов является соконденсация углеводородов с парами металлов, получаемыми испарением в глубоком вакууме. Реакция окислительного присоединения протекает с разрывом связей C–C и C–H [8]. Эванс и сотр., изучавшие взаимодействие паров лантанидов с углеводородами, полагают, что этот процесс открывает путь получения лантанидорганических соединений, в которых металл находится в более низкой степени окисления [9]. Однако этот путь весьма сложен экспериментально.

Более простым методом получения активных металлов представляется механическая активация. Например, с ее помощью в мягких условиях из металлического никеля и CO был получен карбонил никеля [10]. По-видимому, при механической активации на поверхности металла возникают центры, близкие по активности к изолированным атомам. Если дробление осуществлять в присутствии углеводородов, то реакция их с такими центрами может привести к образованию металлоорганических соединений двухвалентных металлов.

Ранее [11] нами было установлено, что при дроблении неодима или празеодима в среде бензола или толуола раскрывается бензольное коль-

**Таблица 1.** Микроструктура полимеров бутадиена и изопрена при полимеризации на продуктах дробления лантанидов в различных углеводородах ([диен] = 1.5 моль/л; [Ln] = 0.1 мол. % к мономеру; растворитель гексан, температура полимеризации 50°C)

Каталитическая система Ln	RH	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	Микроструктура цепи			
				1,4-цис-, %	1,4-транс-, %	1,2-, %	3,4-, %
<b>Бутадиен</b>							
Eu	Бензол	1	86.3	82.0	3.0	15.0	
Nd	Бензол	10	68	95.5	2.75	1.75	
Nd	Толуол	10	75	92.0	4.0	1.75	
Nd	Циклогексен	10	20	92.0	4.6	3.4	
Nd	Циклогексадиен-1,3	10	14.6	78.0	14.5	7.5	
Nd	Циклогексадиен-1,4	10	17.8	87.0	7.0	6.0	
Nd	Нафталин	10	7.0	90.5	7.5	2.0	
Pr	Бензол	10	30.7	92.5	4.0	3.5	
Ce	Циклогексен	10	33.6	88.0	8.5	3.5	
Tb	o-Ксиол	10	3.6	88.5	7.7	3.8	
<b>Изопрен</b>							
Eu	Бензол	1	85.0	65.0	0	0	35.0
Nd	Бензол	10	4.2	81.0	3.0	4.0	12

ко и образуется полисопряженный полимер. В продуктах дробления найдены также незначительные количества бифенила, дibenзила и  $\text{CH}_4$ . При дроблении лантанидов в среде циклогексена и циклогексадиенов протекают реакции полимеризации, изомеризации и диспропорционирования исходных углеводородов [12]. Полученные результаты указывают на то, что в условиях механической активации имеют место реакции окислительного присоединения углеводородов к металлу с образованием органолантанидгидридов и диорганолантанидов.

В настоящей работе изучена полимеризация бутадиена и изопрена под влиянием продуктов взаимодействия различных углеводородов (бензола, толуола, циклогексена, циклогексадиенов) с металлическими лантанидами в условиях механической активации. Образующиеся при этом реакционные смеси содержат металлоорганические соединения, продукты превращения соответствующих углеводородов и непрореагировавший металл. Они представляют собой легкоподвижные суспензии, которые использовались в работе в качестве катализаторов полимеризации. Экспериментальные данные, характеризующие эффективность и стереоспецифичность действия систем, приведены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что полимеризация протекает без дополнительного введения каких-либо активаторов. Наибольшей эффективностью характеризуется продукт взаимодействия европия с бензолом: в принятых условиях при 50°C за 1 ч достигается почти количествен-

ное превращение бутадиена и изопрена в полимер. Это, пожалуй, первый случай высокой эффективности европийсодержащей каталитической системы при полимеризации диенов. Также обращает на себя внимание высокая стереоспецифичность действия изученных систем в отношении формирования цис-звеньев; наиболее высокой стереоспецифичностью действия обладают продукты, получающиеся при взаимодействии активированных неодима и празеодима с бензолом.

Полимеризация изопрена под влиянием европийсодержащего катализатора также протекает весьма эффективно, но образуется менее стереорегулярный полимер, близкий по структуре к полимеру, полученному при соконденсации изопрена с иттербием [13]. Неодимсодержащий катализатор, полученный при дроблении неодима в бензоле, формирует более регулярно построенный полизопрен (81% цис-звеньев), но эффективность этой системы крайне низка.

При сополимеризации бутадиена с изопреноем на европийсодержащем катализаторе в сополимерах практически полностью сохраняется структура мономерных звеньев, наблюдающаяся при гомополимеризации; активность бутадиена при этом существенно выше активности изопрена (табл. 2).

Продукты дробления лантанидов в насыщенных углеводородах (гексане, пентане, циклогексане) не вызывают полимеризацию диенов, что объясняется низкой степенью превращения угле-

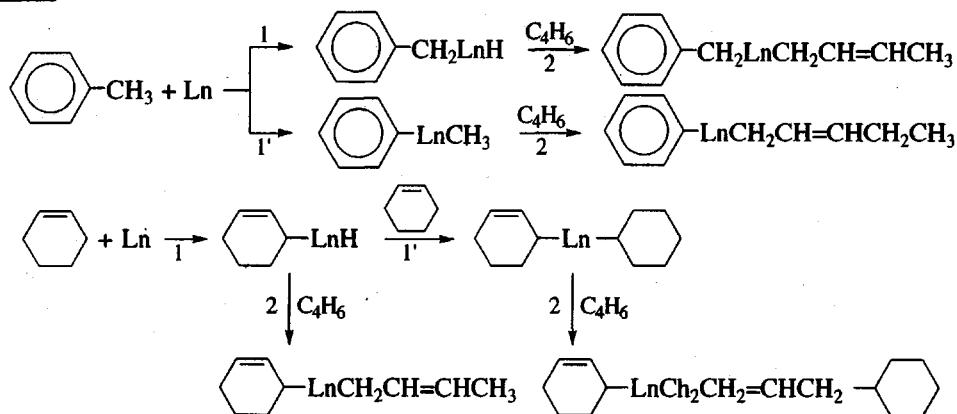
**Таблица 2.** Сополимеризация бутадиена с изопреном на европийсодержащем катализаторе (растворитель гексан, общая концентрация мономеров 1.5 моль/л, температура 50°C; [Eu] = 0.1–0.3 мол. % от суммарного количества мономеров)

Состав мономерной смеси, мол. %		Выход полимера, %	Состав сополимера, мол. %		Микроструктура цепи				
$C_4H_6$	$C_5H_8$		$C_4H_6$	$C_5H_8$	бутадиеновая часть		изопреновая часть		
					1,4-цис-, %	1,2-, %	1,4-, %	3,4-, %	
100	—	86	—	—	82	15	—	—	
75	25	38	86	14	79.5	16.5	75	25	
50	50	17	79	21	79	17.5	81	19	
25	75	29	58	42	77.5	19.5	61	39	
—	100	85	—	—	—	—	65	35	

водородов и низкой стабильностью образующихся алкильных производных лантанидов.

При механической активации неодима в растворе бутадиена в гексане ( $[C_4H_6] = 1.7$  моль/л,  $C_4H_6/Nd = 11.1$  моль) уже в ходе дробления протекает полимеризация бутадиена и образуется очень высокомолекулярный, частично сшитый полимер, содержащий 86% цис-, 9% транс- и 5% 1,2-звеньев (продолжительность дробления 3 ч, выход полимера 60%).

Инициирование полимеризации диенов под влиянием изученных систем может быть связано только с присутствием металлоорганических производных лантанидов, которые возникают при окислительном присоединении металла по связям C–H и C–C исходного углеводорода (реакция 1). Активный центр, ведущий полимеризацию диенов, возникает после присоединения диенов по связи Ln–C или Ln–H промежуточного лантанидорганического соединения (реакция 2).



Полученные экспериментальные данные, свидетельствующие о высоком цис-регулирующем действии лантанидных систем, не содержащих галогенид-иона или другие электроотрицательные группы, и высокой эффективности европийсодержащих систем, представляются весьма неожиданными.

Можно полагать, что эти эффекты обусловлены в первую очередь двухвалентным состоянием металла в активном центре, представляющем собой диорганолантанид общей формулы  $R'LnR$ . Дополнительный вклад в цис-стереорегулирование может вносить взаимодействие активного центра с массой активированного металла или образование донорно-акцепторного комплекса полисопряженного полимера, присутствующего

в реакционной смеси, с металлоорганическим центром. В пользу этого свидетельствует наиболее высокое содержание цис-звеньев в полибутадиене, полученном на системе Nd+бензол, в которой, как указывалось выше, бензол превращается главным образом в полиацетилен.

Выдвинутые представления о природе цис-регулирующего активного центра в изученных системах ( $R'LnR$ ) могут объяснить и причину отсутствия каталитической активности систем  $EuX_3+AlR_3$ . Очевидно, соединения  $Eu^{3+}$  легко восстанавливаются в соединения  $Eu^{2+}$  с разрушением связи C–Eu и образованием очень стабильных дигалогенидов (особенно стабилен  $EuCl_2$ ), не взаимодействующих с  $AlR_3$ .

Таблица 3. Условия приготовления катализаторов

Исходные реагенты		RH/Ln, моля	Количество гексана, вве- денного после дробления, мл
Ln (г)	RH (мл)		
Nd (1.59)	Бензол (33)	33.5	30
Nd (2.79)	Толуол (40)	15.0	30
Pr (2.14)	Бензол (40)	35.5	90
Nd (0.72)	Нафталин (3)	26.0	20
Eu (1.19)	Бензол (20)	20.0	30
Tb (1.3)	<i>o</i> -Ксиол (20)	10.0	45
Nd (0.3)	Циклогексен (3)	25.0	20
Ce (1.88)	Циклогексен (12)	40.0	40

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механическую активацию (дробление) металла проводили в энергонапряженной вибромельнице при комнатной температуре. В реактор из нержавеющей стали (объем камеры 105 мл, масса шаров из нержавеющей стали 288 г, диаметр шара 3 мм) в атмосфере аргона вводили порошкообразный металл и соответствующий углеводород или его раствор в гексане. Типичные условия приготовления катализаторов полимеризации методом дробления приведены в табл. 3.

По окончании дробления в реакционную смесь, представляющую собой подвижную суспензию черного цвета, содержащую непрореагировавший металл, полимер и другие продукты превращения углеводородов, вводили растворитель (как правило гексан), и смесь переводили в специальный стеклянный сосуд. Все операции осуществляли в условиях, исключающих контакт с влагой и кислородом. Полученную суспензию использовали в качестве катализатора полимеризации диенов. Полимеризацию проводили в среде гексана в ампулах, заполнившихся в атмосфере аргона. Концентрация диена в растворе составляла 5 моль/л. Суспензию вводили в количестве, соответствующем 0.1% металла по отношению к мономеру. Растворители и мономеры подвергали очистке и осушке по методикам, принятым при

работе с металлоорганическими соединениями, чувствительными к влаге и кислороду. По окончании полимеризации полимер выделяли осаждением метанолом и сушили в вакууме. Микроструктуру полимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии по принятым методикам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Металлоорганический катализ в процессах полимеризации, 2-е изд. М.: Наука, 1955.
2. Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
3. Hsieh H.L., Yeh H.C. // Rubber Chem. Techn. 1985. V. 58. № 1. P. 117.
4. Qi Sh, Liu X., Chang Y., Chen W. // Chin. J. Appl. Chem. 1986. V. 3. № 3. P. 73.
5. Яковлев В.А., Воллерштейн Е.Л., Черезова Л.С., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1422.
6. Санягин А.А., Кормер В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1209.
7. Островская И.Я., Маковецкий К.Л., Карпачева Г.П., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 6. С. 1344.
8. Remick R.I., Asunta T.A., Skell P.S. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 5. P. 1320.
9. Evans W.I., Engerer S.C., Neville C. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 1. P. 331.
10. Heinike G., Harenz H. // Monatsh Dtsch. Acad. Wiss. 1969. B. 11. S. 59.
11. Долгоплоск Б.А., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Гольштейн С.Б., Черненко Г.М., Цихоцкая Е.В., Бондаренко Г.Н. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 328. № 1. С. 58.
12. Яковлев В.А., Долгоплоск Б.А., Орешкин И.А., Тинякова Е.И., Копьева И.А., Гольштейн С.Б., Заикин В.Г. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 3. С. 204.
13. Vitulli C., Giampelli M., Salvadori P. // J. Mol. Catal. 1991. V. 65. № 3. P. 21.

## Polymerization of Dienes with Organometallic Compounds Prepared by Oxidative Addition of Hydrocarbons to Lanthanides

B. A. Dolgoplosk<sup>†</sup>, E. I. Tinyakova, V. A. Yakovlev, and S. B. Gol'shtein

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract**—It was found that organolanthanide compounds prepared by the reaction of aromatic hydrocarbons, cyclohexene, and cyclohexadienes with metallic lanthanides conducted using mechanical activation are effective catalysts for *cis*-polymerization of butadiene. High activity of europium-containing catalyst is demonstrated for the first time. On the basis of experimental data it is suggested that diorganolanthanides are the active centers in the catalytic systems under investigation.