

УДК 541.64:547.315.2

транс-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА НА ГАЛОИДСОДЕРЖАЩЕМ ЛАНТАНОИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ¹

© 1997 г. Н. Г. Марина, Н. В. Дувакина, З. М. Сабиров,
В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 12.07.96 г.
Принята в печать 26.07.96 г.

Изучена полимеризация бутадиена в толуоле и гептане при 20°C на катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgC}_4\text{H}_9$. Максимум активности соответствует соотношению $\text{Mg} : \text{Nd} = 12-13$, полимер содержит 95% транс-1,4-звеньев. При более высоких значениях $\text{Mg} : \text{Nd}$ стереорегулярность полибутадиена ухудшается и зависит от природы растворителя. Предполагается, что транс-полибутадиен формируется на катализически активных соединениях типа NdR_3 , образующихся при взаимодействии исходных компонентов катализитической системы.

Известно, что лантаноидные катализитические системы ионно-координационного типа, содержащие в своем составе галоген непосредственно у атома лантаноида или в виде галоидирующего агента, проявляют высокую цис-регулирующую способность при полимеризации бутадиена и изопрена независимо от структуры алюминийорганического компонента [1]. Только при отсутствии галогена могут образовываться транс-1,4-полидиены, что показано на примере таких катализаторов, как $\text{Ln}(\text{OCOR}')_3-\text{AlR}_3$, $\text{Ln}(\text{OR})_3-\text{AlR}_3$ [2] и LnR_3 [3–5]. В свете этого достаточно неожиданными оказались результаты, полученные нами в ходе изучения влияния магнийорганического сокатализатора на катализическое действие галоидсодержащих лантаноидных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в стеклянных ампулах на катализитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgC}_4\text{H}_9$ (ТБФ – трибутилфосфат) в толуоле или гептане при 20°C. Подготовку растворителей и мономера, проведение полимеризации осуществляли в условиях, принятых при работе с металлоорганическими соединениями. Компоненты катализитической системы вводили в рабочий раствор бутадиена раздельно – сначала магнийорганическое соединение, затем комплекс $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}$. Микроструктуру полибутадиена определяли методом ИК-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При замене алюминийорганического соединения (триизобутилалюминия) на магнийорганиче-

ское $i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgC}_4\text{H}_9$ (далее оно обозначается как MgRR' или диалкилмагний) активность катализатора при прочих равных условиях сильно уменьшается.

Для достижения приемлемых конверсий процесс при использовании $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{MgRR}'$ вели несколько суток (соединение MgRR' само по себе в этих условиях катализически инертно). Указанный катализатор проявляет нехарактерную для лантаноидных систем зависимость выхода полимера от соотношения исходных компонентов с резко выраженным максимумом в области $\text{Mg} : \text{Nd} = 12-13$ (рис. 1).

Непредсказуемым оказалось и то, что замена в цис-регулирующем галоидсодержащем катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{AlR}_3$ триалкилалюминия на диалкилмагний приводит к обращению его стереоспецифичности. При соотношении $\text{Mg} : \text{Nd} = 7-15$ образуется высокостереорегулярный транс-полибутадиен (рис. 2). Он содержит 95% транс-1,4-звеньев и 5% 1,2-звеньев при максимальной активности катализатора $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{MgRR}'$. С ростом соотношения $\text{Mg} : \text{Nd}$ за пределами указанного выше диапазона не только снижается выход полидиена, но и изменяется его микроструктура: в образцах увеличивается доля 1,2-звеньев, а при полимеризации в толуоле появляются также и цис-1,4-звенья. В результате при соотношении $\text{Mg} : \text{Nd} = 60$ в этом растворителе в условиях, соответствующих рис. 1, формируется полибутадиен со смешанной микроструктурой: содержание цис-1,4-, транс-1,4- и 1,2-звеньев составляет 47, 44 и 9% соответственно.

Хотя сам по себе факт обращения стереоспецифичности ионно-координационной системы под влиянием металлоорганического сокатализатора не совсем обычен, тем не менее он, как нам

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Башкирского фонда фундаментальных исследований (код проекта 110/1.3.1).



Рис. 1. Зависимость конверсии бутадиена от соотношения Mg : Nd при полимеризации в толуоле (1) и в гептане (2) на катализаторской системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{MgRR}'$. $[\text{C}_4\text{H}_6] = 1.3$ моль/л, $[\text{Nd}] = 0.7$ (гептан) и 1.2 ммоль/л (толуол), продолжительность полимеризации 4 (толуол) и 5 (гептан) суток.

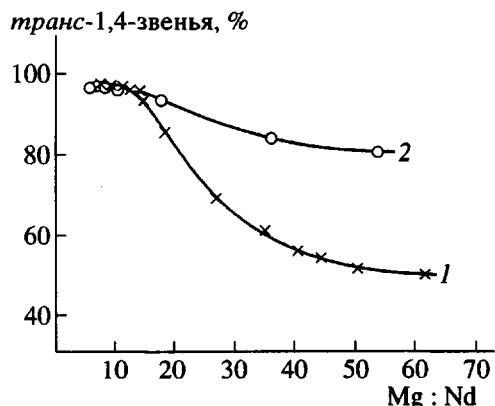


Рис. 2. Зависимость содержания транс-1,4-звеньев в полибутадиене от соотношения Mg : Nd в толуоле (1) и в гептане (2). $[\text{C}_4\text{H}_6] = 1.3$ моль/л, $[\text{Nd}] = 0.7$ (гептан) и 1.2 ммоль/л (толуол), продолжительность полимеризации 4 (толуол) и 5 (гептан) суток.

представляется, не нарушает известные для лантаноидных систем закономерности. Проявление *транс*-регулирования галоидсодержащей системой $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{MgRR}'$ при оптимальном соотношении Mg : Nd, по-видимому, обусловлено образованием катализически активного безгалоидного алкильного производного неодима типа LnR_3 в ходе взаимодействия между исходными компонентами катализатора, поскольку известно, что соединения RLnCl_2 активируют *цис*-полимеризацию диенов, а R_2LnCl катализически инертны [6]. Примеры полной замены хлорид-ионов на углеводородные радикалы в реакции хлорида *f*-металла с магнийорганическим соединением хорошо известны [7, 8]. К тому же в пользу такого предположения свидетельствует и идентичность микроструктуры полибутадиена, образующегося на катализаторах LnR_3 [3–5] и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{MgRR}'$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
- Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.
- Чигир Н.Н., Гузман И.Ш., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 263. № 2. С. 375.
- Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Борисов Г.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 2. С. 333.
- Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 140.
- Авдеева О.Г., Шараев О.К., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 367.
- Lugli G., Marconi W., Mazzei A., Palladino N., Pedretti U. // Inorg. Chim. Acta. 1969. V. 3. № 2. P. 253.
- Thiele K.H., Opitz R., Koehler E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 435. S. 45.

trans-Polymerization of Butadiene with Halide-Containing Lanthanide Catalyst

N. G. Marina, N. V. Duvakina, Z. M. Sabirov, V. S. Glukhovskoi,
Yu. A. Litvin, and Yu. B. Monakov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract—Polymerization of butadiene with the catalytic system $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgC}_4\text{H}_9$ was studied at 20°C in toluene and heptane. Maximum activity corresponds to the ratio Mg : Nd = 12–13 and the polymer contains 95% of 1,4-*trans*-units. At higher Mg : Nd ratios, the stereoregularity of polybutadiene deteriorates and is controlled by the nature of the solvent. It is suggested that *trans*-polybutadiene is produced by the catalytically active NdR_3 compounds formed by the reaction of the starting components of the catalytic system.