

УДК 541.64:547.315.2

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ВЕРСАТАТ НЕОДИМА-ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА И ИЗОПРЕНА

© 2002 г. Е. И. Тинякова, Н. Н. Костицына, О. К. Шараев, Г. Н. Бондаренко

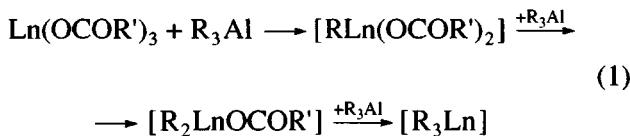
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 27.12.2001 г.

Принята в печать 10.04.2002 г.

Установлено, что при полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием предварительно сформированной катализической системы $\text{Nd}(\text{OCOR}')_3-i\text{-Bu}_3\text{Al}$ образуются не *транс*-полимеры, а полимеры, содержащие до 80% 1,4-*цис*-звеньев. Обращение стереоспецифиности действия системы, по-видимому, связано с протеканием реакций между компонентами, сопровождающихся образованием соединений со связями $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ и $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$. Наличие таких группировок подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Катализические системы, содержащие карбоксилаты или алкоголяты лантанидов и триизобутилалюминий, вызывают образование 1,4-*транс*-полимеров бутадиена и изопрена [1]. Такой же стереоспецифичностью действия характеризуются триорганолантаниды общей формулы $R_3\text{Ln}$, где R = бензил [2], олигодиенил [3] и аллил [4]. В работе [1] формирование 1,4-*транс*-звеньев при полимеризации диенов на системах $\text{Ln}(\text{OCOR}')_3$ или $\text{Ln}(\text{OR}'')_3-R_3\text{Al}$ объяснялось протеканием обменных реакций между компонентами системы, приводящих к образованию малостабильных алкильных производных лантанидов



Система $\text{Ln}(\text{OCOR}')_3-R_3\text{Al}$ крайне малоактивна: при $[\text{C}_4\text{H}_6] = 3$, $[\text{Nd}] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л и мольном соотношении $\text{Al} : \text{Nd} = 20-30$ выход полимера при 50°C составлял 10% за 10 суток. Получаемый полибутадиен содержал 85–92% *транс*-звеньев.

В настоящей работе с целью повышения эффективности указанных систем полимеризацию диена проводили на предварительно приготов-

E-mail: bond@ips.ac.ru (Бондаренко Галина Николаевна).

ленных катализаторах. Формирование катализического комплекса осуществляли путем взаимодействия $\text{Nd}(\text{OCOR}')_3$ [$\text{Nd}(\text{OR}'')_3$] с триизобутилалюминием в толуольном растворе при 20 или 50°C. Полимеризацию диена проводили в среде толуола при 20 и 50°C. Экспериментальные данные по полимеризации на системе $\text{Nd}(\text{OCOR}')_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ приведены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют, с одной стороны, о более высокой полимеризационной активности заранее приготовленного катализатора по сравнению с катализической системой, образующейся *in situ*, а, с другой, – о том, что сформированный катализатор $\text{Nd}(\text{OCOR}')_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ проявляет иную стереоспецифичность действия – синтезированные полимеры бутадиена и изопрена содержат до 68–82% 1,4-*цис*-звеньев. По данным ДСК, исследуемые полимеры имеют смешанную структуру, а не являются смесью *цис*- и *транс*-гомополимеров. В то же время в полимерах, полученных на сформированном катализаторе $\text{Nd}(\text{OR}'')_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, как это видно из данных табл. 2, сохраняется *транс*-структура звеньев.

Цис-стереорегулирование при полимеризации диенов под влиянием лантанидов содержащих систем протекает, как известно [5], в тех случаях,

Таблица 1. Полимеризация бутадиена и изопрена под влиянием катализитической системы $\text{Nd}(\text{версатат})_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, сформированной в присутствии малого количества диена*

Опыт, №	Катализатор	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
					1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-(3,4-)
Бутадиен							
1	I	50	7.5	25	34.1	62.2	3.7
2		20	120	50	63.7	31.1	5.2
3		50	3	41	56.9	38.5	4.6
4	II	20	96	39	72.9	24.0	3.1
5		50	8	23	68.0	26.6	5.4
6		50	8	24	67.8	25.2	7.0
7	III	20	96	18	66.5	29.2	4.3
8		20	151	35	75.2	20.9	3.9
9		50	10	14	56.4	35.3	8.3
10		50	10	13	70.1	23.4	6.5
Изопрен							
11	II	50	20	12	82	—	18
12	III	50	40	20	78	4	18

* Катализаторы готовили при мольном соотношении $\text{Nd} : \text{Al} : \text{C}_4\text{H}_6 = 1 : 15 : 30$ (катализаторы I, II) и $1 : 30 : 30$ (III), $T = 20$ (I, III), 50°C (II), время выдержки 8 (I, II) и 20 ч (III); полимеризация в толуоле (опыты 1–5, 7–12), циклогексане (опыт 6), концентрация мономера 3 (опыты 1, 3–12) и 5 моль/л (опыт 2). $[\text{Nd}] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 2. Полимеризация бутадиена в толуоле под влиянием катализитической системы $\text{Nd}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3-(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, сформированной в присутствии малого количества диена*

Опыт, №	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
				1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
1	20	192	32	5.9	91.4	2.7
2	50	27	37	8.5	87.0	4.5
3	50	14	53	11.0	80.5	8.5

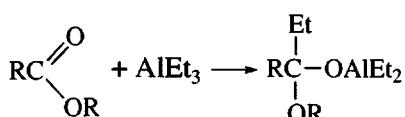
* Катализатор готовили при мольном соотношении компонентов $\text{Nd} : \text{Al} : \text{C}_4\text{H}_6 = 1 : 15 : 30$, $T = 20^\circ\text{C}$, 25 ч. Полимеризация $[\text{C}_4\text{H}_6] = 3$ моль/л; $[\text{Nd}] = 2 \times 10^{-3}$ (опыты 1, 2) и 1×10^{-3} моль/л (опыт 3).

когда один из компонентов содержит галогенид-ион или другую электроотрицательную группу.

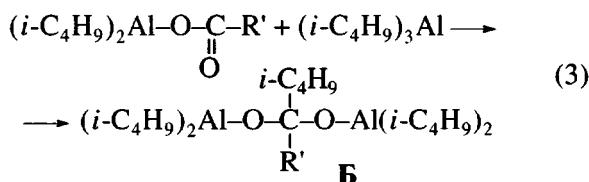
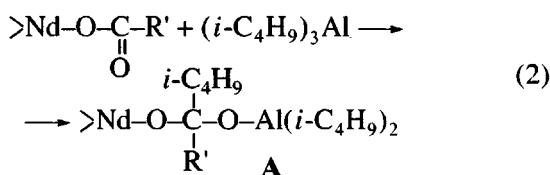
В последнее десятилетие установлено, что катализитические системы на основе карбоксилатов лантанидов в сочетании с метилалюмоксаном (**МАО**) также являются катализаторами *цис*-по-

лимеризации бутадиена и изопрена [6]. Механизм действия этих систем пока не ясен.

Известно [7], что AlR_3 взаимодействует с группой $\text{C}=\text{O}$ карбоксилатов сложных эфиров и других соединений по схеме

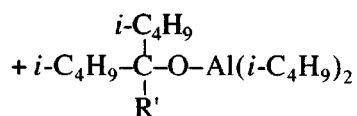
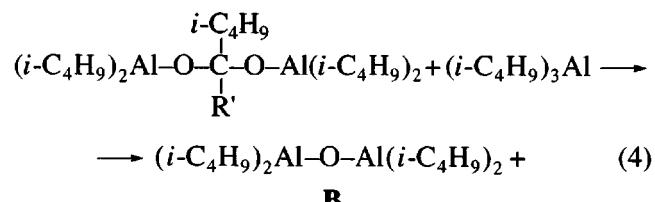


В связи с этим можно ожидать, что при взаимодействии $\text{Nd}(\text{OCOR}')_3$ с $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ наряду с обменными реакциями (уравнение (1)) между компонентами системы протекают и реакции R_3Al с карбонилом карбоксильных групп в соединениях $>\text{Nd}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ и $\text{R}_2\text{Al}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}'$



При избытке R_3Al , согласно работе [8], возможна реакция в соответствии с уравнением (4), приво-

дящая к образованию тетраизобутилалюмоксана (соединение В)



Согласно приведенным реакциям, в ходе взаимодействия исходных компонентов и их производных с $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ образуются соединения с связями $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ и $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$. Наличие соединений с такими связями подтверждают данные ИК-спектроскопического исследования каталитического комплекса, полученного взаимодействием версатата неодима с $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ в присутствии небольшого количества бутадиена ($\text{Nd} : \text{Al} : \text{C}_4\text{H}_6 = 1 : 15 : 30$). В ИК-спектре этого комплекса (рис. 1) наблюдается резкое уменьшение интенсивности полосы $\nu_{\text{C=O}}$ в карбоксильном анионе ($1560-1580 \text{ cm}^{-1}$). Обменная реакция (1) и образование соединения

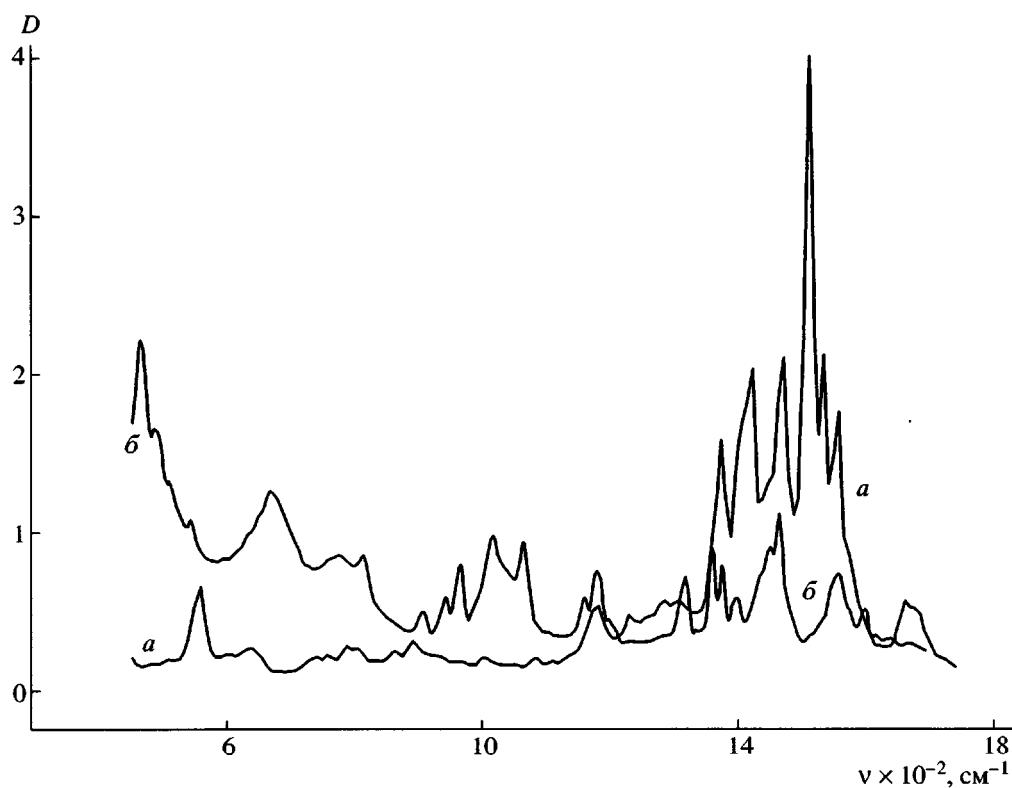
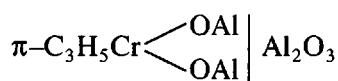


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Nd}(\text{версатат})_3$ (a) и комплекса $\text{Nd}(\text{версатат})_3-(i\text{-Bu}_3)\text{Al}$ -бутадиен (b).

$R_2AlOCOR'$ не должны приводить к уменьшению интенсивности указанных полос, наоборот, скорее возможно расщепление и увеличение интенсивности полос в данной области спектра. Уменьшение же интенсивности полос может быть связано с протеканием реакций (2) и (3) – раскрытия двойной связи в группе $C=O$. На возможность этих реакций указывает наличие новых интенсивных полос в области $1150\text{--}825\text{ cm}^{-1}$. Все они могут быть отнесены к валентным колебаниям $Al-O-$ и $C-O$ в соединениях, образующихся по реакциям (3), (4). В длинноволновой области спектра обнаружены полосы 490 , 460 и 430 cm^{-1} , которые отсутствуют в спектрах исходных соединений (версатата неодима и триизобутилалюминия). Проведенный теоретический расчет колебательных спектров различных изомерных форм олигомеров метилалюмоксана показал, что полосы в этой области относятся к колебаниям углов $-O-Al-O-$ и $Al-O-Al$. В ИК-спектре катализитического комплекса имеется также интенсивная полоса 680 cm^{-1} , относящаяся к связям $Al-C$. Частоты в области 1530 , 910 и 750 cm^{-1} входят в набор полос, характеризующих π -алкенильную структуру концевого звена олигодиенильной цепи, связанной с неодимом.

Образование соединений А, Б и особенно В (тетраалкилалюмоксана) со связями $Al-O-Al$ может приводить к изменению стереоспецифичности действия системы $Nd(OCOR')_3-AlR_3$. В пользу этого свидетельствует *цикло*-стереорегулирующее действие [9] продукта взаимодействия *тристриизобутилхрома* с гидроксильными группами окиси алюминия



В работе [10] высказывалось предположение, что сокаталитическая активность алкилалюмоксанов объясняется тем, что они играют роль низкомолекулярных носителей типа Al_2O_3 . Вместе с тем нельзя исключить, что образующийся по реакции (4) тетраалкилалюмоксан (соединение В) играет роль сокаталитатора в системе с участием неодимсодержащего соединения. Подобная роль тетраалкил- и гексаалкилалюмоксанов установлена в работах [11, 12].

Увеличение температуры и продолжительность взаимодействия карбоксиата неодима с триизобутилалюминием ускоряет протекание реакций, приводящих к обращению стереоспецифичности действия системы из *транс*- в *цикло*-регулирующую.

Полученные результаты могут иметь отношение к объяснению высокой *цикло*-стереорегулирующей способности систем с участием МАО.

Можно предположить, что при взаимодействии MtX_n с МАО протекают не только реакции алкилирования MtX_n , но и химическое связывание соединения переходного металла с олигомерной цепочкой МАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители и диены очищали по методикам, принятым при работе с активными металлоорганическими соединениями.

Все эксперименты с органическими производными Nd и Al проводили в атмосфере очищенного сухого аргона. Версатат неодима является солью разветвленных жирных кислот $\sim C_{10}$ и был получен от фирмы "Bayer". Изопропилат неодима готовили по методике [13].

Катализитические комплексы в системах $Nd(\text{версатат})_3$, $[Nd(O-i-C_3H_7)_3]-Al(i-C_4H_9)_3$ готовили в стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, в среде толуола при 20 (катализаторы I и III) и 50°C (катализатор II) в присутствии небольшого количества бутадиена. Опыты по полимеризации бутадиена и изопрена проводили в стеклянных ампулах, заполнившихся на вакуумной установке. Все сформированные катализаторы хранились при температуре около 10°C .

ИК-спектры записывали в области $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ на спектрофотометре "Specord M-82". Образцы для регистрации спектров готовили в боксе в сухой инертной атмосфере.

Авторы выражают благодарность О.А. Отмаховой за анализ ДСК полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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. 1982. 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.
- Taube R., Windisch H., Maiwald S., Hemling H., Schuman H. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 513. P. 49.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
- Porri L., Giarrusso A., Ricci G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 231.

7. Толстиков Г.А., Юрьев В.П. Алюминийорганический синтез. М.: Наука, 1979.
8. Алюминийорганические соединения / Пер. под ред. Жигача А.Ф. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I., Stefanovskaya N.N., Oreshkin I.A., Shmonina V.L. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 8. P. 605.
10. Cihlar J., Mejzlik J., Hamrik O., Hudec P., Majer J. // Macromol. Chem. Phys. 1981. V. 182. № 4. P. 1127.
11. Taube R. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigation / Ed. by Kaminsky W. Berlin: Springer, 1999. P. 531.
12. Бодрова В.С., Пискарева Е.П., Шелохнева Л.Ф., Полетаева И.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1741.
13. Misra S.N., Misra T.N., Kapoor T.N., Mehrotra R.C. // Chem. and Chem. Ind. 1963. № 3. P. 120.

Polymerization of Butadiene and Isoprene with a Neodymium Versatate-Triisobutylaluminum Catalytic System

E. I. Tinyakova, N. N. Kostitsina, O. K. Sharaev, and G. N. Bondarenko

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—It was shown that the polymerization of butadiene and isoprene initiated by a preformed catalytic system $\text{Nd}(\text{OCOR})_3-i\text{-Bu}_3\text{Al}$ yields polymers containing up to 80% *cis*-1,4 units rather than *trans* polymers. The effect of stereospecificity inversion for the examined system is apparently related to reactions between components which lead to the formation of compounds with Al—O—Al and Al—O—C bonds. The presence of these groups was proved by IR spectroscopy.