

Р. И. ТЕР-МИНАСЯН, О. П. ПАРЕНАГО, В. М. ФРОЛОВ,
академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТЕТРА-(π -АЛЛИЛ)-МОЛИБДЕН —
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОР**

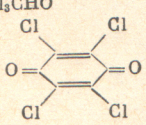
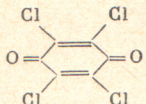
Известно, что π -аллильные комплексы ряда переходных металлов, таких как никель, хром, кобальт и другие являются эффективными катализаторами полимеризации бутадиена (¹).

В настоящей работе была изучена полимеризация бутадиена под влиянием тетра-(π -аллил)-молибдена и его комплексов с различными электроноакцепторными соединениями.

Синтез тетра-(π -аллил)-молибдена осуществлялся по методу Оберкирха (²) из насыщенного эфирного раствора $MoCl_5$ и аллилмагниихлорида. Реакция проводилась при 20° С в течение 3—4 час., после чего полученный раствор π -аллильного комплекса фильтровался от хлористого магния.

Таблица 1

Полимеризация бутадиена под влиянием тетра-(π -аллил)-молибдена в сочетании с различными электроноакцепторами. Концентрация бутадиена 5 мол/л, концентрация тетра-(π -аллил)-молибдена 0,4 мол. % к бутадиену, температура 20° С

| Электроноакцептор (ЭА) | ЭА/Мо, молярн. | Время полимеризации, часы | Выход полимера, % | Содержание звеньев | | | [η] ^{25°} толуол |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------|-------------------|--------------------|---------|-----------|----------------------------------|
| | | | | 1,2 | 1,4-цис | 1,4-транс | |
| без добавки | — | 100 | 0 | — | — | — | — |
| CCl_3COCl | 1 : 1 | 7 | 45 | 93,5 | 5 | 1,5 | 6,5 |
| CCl_3COCl | 3 : 1 | 7 | 40 | 99,5 | — | 0,5 | 5,7 |
| CCl_3CHO | 1 : 1 | 15 | 20 | 83 | 10,5 | 6,5 | 1,6 |
| CCl_3CHO | 3 : 1 | 15 | 42 | 100 | — | — | 1,2 |
|  | 1 : 1 | 15 | 25 | 77 | 6,5 | 16,5 | 5,4 |
|  | 3 : 1 | 100 | 0 | — | — | — | — |

Далее эфир удалялся отгонкой в вакууме и смесь охлаждалась до —78°, при этом в осадок выпадали зеленые кристаллы ди-бис-(π -аллил)-молибдена. Пентановый раствор тетра-(π -аллил)-молибдена отделялся от осадка и использовался в дальнейшей работе. Непосредственно перед полимеризацией пентан удалялся в вакууме и вводился толуол. Концентрация молибдена в растворе определялась трилонометрически (³).

Полимеризация бутадиена проводилась в стеклянных ампулах в условиях, исключающих попадание кислорода и влаги. При использовании активирующих добавок каталитическую систему, перед введением бутадиена, выдерживали в течение 10 мин. при 20°.

Микроструктура полученных полимеров определялась методом и.к. спектроскопии. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Как следует из таблицы, тетра-(π -аллил)-молибден не является катализатором полимеризации бутадиена. В присутствии электроноакцепторных соединений каталитическая система становится весьма эффективной для полимеризации, причем образующийся полимер содержит в основном 1,2-звенья. Подобная микроструктура полибутадиена была получена в работе (4) при использовании системы $C_2H_5OAl(C_2H_5)_2 - MoCl_5$, а также на системах, состоящих из ди-бис-(π -аллил)-молибдена с различными активирующими добавками (5).

Аморфное (каучукоподобное) состояние полимера при наличии в нем 90—100% 1,2-звеньев указывает на то, что он состоит из статистически распределенных изо- и синдиотактических структур.

Следует отметить, что каталитические системы, состоящие из тетра-(π -аллил)-молибдена с хлоралем и хлорангидридом трихлоруксусной кислоты, являются гомогенными. Обращает на себя внимание образование полимера с очень высоким молекулярным весом в системе тетра-(π -аллил)-молибден — хлорангидрид трихлоруксусной кислоты или хлорангид.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968. 2 W. Oberkirch, Dissert., Techn., Hochschule, Aachen, 1963. 3 А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов, Практическое руководство по аналитической химии редких элементов, М., 1966. 4 F. Dawans, Ph. Teysie, Bull. Soc. chim. France, 1967, 2930. 5 В. И. Скобlikова, С. С. Пассова и др., Высокомолек. соед., 10 Б, 590 (1968).