

Е. Л. ВОЛЛЕРШТЕЙН, С. И. БЕЙЛИН, академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

**ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСТЬ БУТАДИЕНА И СТИРОЛА
И МИКРОСТРУКТУРА ЦЕПИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПОД ВЛИЯНИЕМ РЯДА СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Известно, что при сополимеризации диенов со стиролом под влиянием LiR в несольватирующих средах образуются сополимеры, в которых диеновые звенья находятся в основном в 1,4-цис- или смеси 1,4-цис- и 1,4-транс-конфигурациях. В указанных случаях реакционность диена значительно выше, чем стирола и его алкилпроизводных, в связи с чем сополимер сильно обогащен диеном сравнительно с его содержанием в мономерной смеси (¹⁻³). Важно отметить, что структура диеновой части цепи в сополимерах аналогична структуре гомополимеров диенов (⁴).

В сольватирующих средах резко повышается содержание 1,2- и 3,4-звеньев при гомополимеризации диенов и их сополимеризации со стиролом и происходит полное обращение относительной реакционности — стирол оказывается значительно активнее, чем диены (^{5, 6}). В системах, содержащих Na и K или их органические производные и приводящих при полимеризации диенов в несольватирующих средах к образованию большого количества 1,2- и 3,4-звеньев, стирол также значительно более реакционен, чем диен (⁷). При сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием π -аллильных комплексов никеля, осуществляющих цис-стереорегулирование, стирол значительно менее активен, чем диен (⁸), напоминающая в этом отношении систему LiR в несольватирующих средах.

В настоящей работе нами изучался процесс сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов, приводящих к образованию преимущественно 1,2-звеньев. В качестве каталитических систем нами использовались продукты взаимодействия тетра- π -аллилмолибдена с трихлоруксусной кислотой и тетра- π -аллильвольфрама с хлористым аллилом, тетра- π -аллилцирконий и тетрабензилтитан. В первом случае реакция приводит к замещению некоторого количества аллильных групп трихлорацетатным анионом и образующийся комплекс вызывает полимеризацию бутадиена с образованием $> 90\%$ 1,2-звеньев (⁹). Во втором случае взаимодействие $\text{W}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ с $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ также, по-видимому, приводит к замене части аллильных групп на атомы хлора по аналогии с реакцией бис- π -аллилникеля с хлористым аллилом (¹⁰). Указанная система тоже приводит к стереоспецифической полимеризации бутадиена с образованием 1,2-структуры ($> 90\%$). В случае тетрабензилтитана, как было показано (¹¹), при гомополимеризации бутадиена не наблюдается переходов $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ и, следовательно, процесс полимеризации протекает без участия π -аллильных соединений.

Полимеризация проводилась в ампулах в растворе толуола при температуре 50° до достижения конверсии менее 10% . Микроструктура и состав сополимеров определялся с помощью и.-к. спектроскопии на приборе UR-10 по методу, описанному в работе (³). Концентрация суммы мономеров составляла 3—5 мол/л, концентрация катализатора от 0,1 до 1 мол.% к сумме мономеров. Константы сополимеризации рассчитывались по методу Файнмана — Росса (¹²).

Полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Из всех перечисленных систем наибольшей стереоспецифичностью действия характеризуются системы на основе молибдена и вольфрама, которые при гомополимеризации бутадиена дают свыше 90% 1,2-звеньев с атактиче-

ским расположением. Однако и в этих случаях при сополимеризации бутадиен значительно реакционнонее стирола, как это следует из приведенных констант сополимеризации.

Аналогичные значения констант получены и в случае систем тетра- π -аллилцирконий и тетрабензилтитан, которые менее стереоспецифичны, так как наряду с 1,2-звеньями в полимерах и сополимерах реализуется значительное количество 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев.

Таблица 1

Сополимеризация бутадиена (M_1) со стиролом (M_2) под влиянием π -аллильных систем и тетрабензилтитана

M ₁ /M ₂ в мономерной смеси	m ₁ /m ₂ в сополиме- ре	Структура бутадиеновой части цепи, %			Константы сополимери- зации
		1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
Mo (π-C ₃ H ₅) ₄ + CCl ₃ COOH (1 : 1)					
100	—	8	2	90	r ₁ = 3,05 r ₂ = 0,02
75/25	98,5/1,5	7	7	86	
50/50	97/3	10	8	82	
25/75	93/7	9	21	70	
W (π-C ₃ H ₅) ₄ + C ₃ H ₅ Cl (1 : 1)					
100	—	0	9	91	r ₁ = 1,08 r ₂ = 0,12
75/25	97/3	0	11	89	
50/50	91/9	0	12	88	
25/75	78/22	0	22	78	
Zr (π-C ₃ H ₅) ₄					
100	—	61	4	35	r ₁ = 3,4 r ₂ = 0,02
75/25	100	60	8	32	
50/50	99/1	56	8	36	
25/75	96/4	60	9	31	
Ti (CH ₂ C ₆ H ₅) ₄					
100	—	15	25	60	r ₁ = 2,75 r ₂ = 0,02
75/25	98,6/1,4				
50/50	95,5/4,5	33	19	48	
25/75	92/8	33	16	50	

В случае соединений молибдена и вольфрама можно отметить, что при увеличении содержания стирола в мономерной смеси, наблюдается уменьшение 1,2-звеньев и соответственно увеличение 1,4-транс-бутадиеновых звеньев.

Из полученных результатов следует, что характерным для всех изученных каталитических систем, содержащих переходный металл, является координационный механизм действия, независимо от характера стереорегулирования.

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

Поступило
21 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомол. соед., **2**, 365 (1960).
- ² Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков и др., ДАН, **139**, 899 (1961).
- ³ I. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569 (1961); D. I. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1597 (1958).
- ⁴ С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн и др., Высокомол. соед., **Б 11**, 733 (1969).
- ⁵ А. А. Коротков, Angew. Chem., **70**, 85 (1958).
- ⁶ Yu. L. Spirin, D. K. Polyakov et al., J. Polymer Sci., **58**, 1181 (1962).
- ⁷ А. А. Коротков, Intern. Symp. in Prague, Preprints, 1965.
- ⁸ И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, **181**, 892 (1968).
- ⁹ Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренано и др., ДАН, **194**, 1377 (1970).
- ¹⁰ В. А. Вашкевич, А. М. Лазуткин, Б. И. Маднер, ЖОХ, **37**, 1526 (1967).
- ¹¹ И. Ш. Гузман, О. К. Шараев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 661.
- ¹² M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 269 (1950).