

И. А. ЛИВШИЦ, Т. Т. ДЕНИСОВА, Е. Р. ГЕРШТЕЙН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАДИЕНА-1,3 ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ АЛЮМИНИЯ С СОЛЯМИ КОБАЛЬТА

(Представлено академиком Б. А. Долгопловском 16 VIII 1972)

Комплексы галогенидов алюминия с солями переходных металлов обладают высокой стереоспецифичностью при полимеризации бутадиена. В зависимости от соединения переходного металла получены полимеры с очень высоким содержанием 1,4-цис- или 1,4-транс-звеньев (¹⁻⁵). Для полимеризации пентадиена-1,3 (II) такие катализаторы не применялись, за исключением системы $AlBr_3$ — трис-(бензоилацетилацетонат)-Co — тиофен, под влиянием которой был синтезирован полипентадиен, содержащий 65% цис-1,4-звеньев (⁶).

Нами изучалось строение полимеров, образующихся при полимеризации транс-пентадиена-1,3 (ТП) в присутствии комплексов галогенидов алюминия (AlX) и соединений кобальта (CoY_n) в растворе бензола.

ТП хроматографически чистый. Бензол марки ч.д.а. сушился над Al_2O_3 и CaH_2 , перегонялся над Na и хранился в сосуде Шленка с Na в атмосфере аргона. Тиофен марки ч.; $AlCl_3$ марки ч. с содержанием основного продукта 99,9% прогревался для удаления летучих примесей при 150° в токе аргона, затем возгонялся в вакууме, $AlBr_3$ марки ч.д.а., AlI_3 синтезирован из элементов (⁷) и очищен разгонкой в вакууме. Соединения кобальта готовились из его солей марок ч.д.а. или х.ч. известными способами. $Co(CH_3COO)_2$ и $Co(HCOO)_2$ высушивались при 140° в вакууме. Стеарат и нафтенат Co обезвоживались азеотропной разгонкой с бензолом, а затем при 80° в вакууме.

Комплексы $AlCl_3$ и CoY_n готовились предварительно нагреванием компонентов в бензоле при 80° (²). Катализаторы на основе $AlBr_3$ и $AlI_3 - CoY_n$ получали при введении отдельных компонентов в ампулы для полимеризации. Заполнение этих ампул производилось в токе аргона. Непредельность полимеров определяли по Кольтгофу (⁸), характеристическую вязкость η в бензоле при 25°, содержание звеньев 1,4 + 1,2-транс, а также звеньев-3,4 (винильные группы) определяли по и.-к. спектрам по методике, принятой для полибутадиена (⁹), звенья 1,2 (пропенильные группы) — методом озонлиза (¹⁰).

Звенья цис-1,4, когда непредельность полимеров мало отличалась от 100%, вычисляли по разности между ненасыщенностью и содержанием транс-звеньев и пересчитывали на 100% непредельность.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что при полимеризации ТП на комплексах $AlCl_3 - CoY_n$ в отсутствие тиофена образуются низкомолекулярные полимеры с невысокой непредельностью, не содержащие заметных количеств цис-1,4 звеньев. В присутствии тиофена структура полимеров зависит от соотношения между $AlCl_3$ и CoY_n и в меньшей степени — от соединения кобальта. Полимеры с наибольшим содержанием цис-1,4 звеньев получены на системах $AlCl_3$ — уксуснокислый или муравьинокислый кобальт — тиофен при соотношении Al/Co, равном ~25 мол., при дальнейшем повышении этого соотношения структура полимеров не изменилась. Понижение соотношения Al/Co приводит к увеличению содержания транс-звеньев. При переходе от $AlCl_3$ к $AlBr_3$ ненасыщен-

Полимеризация транс-пентадиена-1,3 под влиянием комплексов галогенидов алюминия и соединений кобальта. Мономера 0,1 моль, бензола 70 мл, температура полимеризации 0°, тиофен: $AlX = 4$

AlX	CoY _n	AlX, ммоль	Мольное отношение AlX CoY _n	Длительность полимеризации, часы	Выход, %	η, дл/г	Ненашенность, % от теории	Структура полимера, % звеньев*		
								цис-1,4+1,2	цис+транс-1,2	транс-1,4+1,2
AlCl ₃	Co(CH ₃ COO) ₂	1,5	25	90	93,5	2,5	98,5	91	8	9
	Co(HCOO) ₂	1,0	25	90	83	1,25	93	92	7,5	8
	Co(нафтенат) ₂ **	0,2	6	1	90	0,11	74	0	15	38
	Co(нафтенат) ₂	1,5	50	65	82	1,65	98,5	85	11	15
	Co(нафтенат) ₂	2,0	10	72	90	0,9	96	76	13	24
	Co(ас.ас.) ₃ ***	0,8	10	48	50	0,82	93	59	37	41
	Co(ас.ас) ₃	1,5	40	20	90	1,07	98,5	76	9	24
AlBr ₃	CoCl ₂ ·4C ₂ H ₅ OH	2,0	25	48	80	0,9	94	78	13,0	22
	Co(ас.ас) ₃	1,5	100	21	96	1,38	98	72	23,5	23
AlJ ₃	Co(CH ₃ COO) ₂	2,0	50	16	55	1,35	86	—	40	56
	Co(нафтенат) ₂	1,5	50	17	31	1,55	91,5	—	31	45
	Co(ас.ас.) ₃	2,0	25	16	55	1,35	86	—	40	56

* В полимерах не найдено звеньев 3,4 (винильных групп).

** Без тиофена.

*** Ацетилацетонат кобальта.

ность полимеров не меняется заметным образом, но количество цис-1,4 звеньев уменьшается, а содержание 1,2- и транс-1,4 и 1,2-звеньев увеличивается. Еще резче эти изменения структуры полипентадиенов проявляются при полимеризации на комплексах AlJ₃ — CoY_n — тиофен.

Полученные нами результаты говорят о том, что при замене AlCl₃ на AlBr₃ и особенно на AlJ₃ координирующее действие иона кобальта в комплексе снижается. Рентгеноструктурный анализ* показал, что полученный нами цис-1,4 полипентадиен обладает синдиотактической конфигурацией.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
18 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Scott, R. E. Frost et al., J. Polym. Sci., A2, 3233 (1964). ² I. G. Balas, H. E. De La Mare, D. O. Schissler, J. Polym. Sci., A3, 2243 (1965). ³ К. Г. Миессеров, И. Л. Кершенбаум и др., ДАН, 166, 1111 (1966). ⁴ В. Я. Богомольный, Б. А. Долгопосок, К. Г. Миессеров, Высокомолек. соед., 8, 561 (1966). ⁵ К. Г. Миессеров, Б. А. Долгопосок, Р. Е. Лобач, Высокомолек. соед., B9, 795 (1967). ⁶ G. Natta, A. Carbonaro, L. Porri, Fr. Pat. 137351, 1963. ⁷ Руководство по препаративной неорганической химии под ред. Г. Брауера, ИЛ, 1956, стр. 397. ⁸ T. S. Lee, J. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66 (1948). ⁹ F. G. Foster, J. L. Binder, Adv. in Chem., Ser. 19, 7 (1957). ¹⁰ А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, ЖПХ, 35, 159 (1962).

* Определение рентгеноструктуры проводилось С. Г. Струнским, за что авторы выражают ему благодарность.