

УДК 544.47+544.42+678.762.3

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.6

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ

© Д. В. Стяжкин*, С. В. Колесов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 55 60.

*Email: styazhkin.dv@yandex.ru

Для определения перспектив использования гадолиниевых каталитических систем в качестве эффективных стереорегулирующих катализаторов для полимеризации 1,3-диенов проведено их сравнение со неодимовыми каталитическими системами. Сравнение проводилось по таким параметрам как молекулярно-массовое распределение, стереорегулярность, конверсия и время полимеризации. Показано, что неодимовые катализаторы считаются более активными в полимеризации 1,3-диенов, однако имеется ряд исследований, свидетельствующих о более активных катализаторах на основе соединений гадолиния. Также отмечено, что полидиены, полученные под действием гадолиниевых катализаторов, характеризуются более однородной микроструктурой по сравнению с полидиенами, полученными под действием неодимовых каталитических систем.

Ключевые слова: полидиены, катализаторы Циглера–Натты, стереоспецифическая полимеризация, металлоценовые катализаторы.

Полимеризация и сополимеризация диенов на ионных и, в частности, ионно-координационных катализаторах приобретают все большее значение для получения полимеров с высокой стереорегулярностью, заданным молекулярно-массовым распределением (ММР) и высокой технологичностью. В настоящее время особенно интенсивно развивается направление (со)полимеризации диенов под действием лантанидных каталитических систем. Одной из важнейших особенностей [1] таких высокоактивных систем является их способность к образованию полимерных цепей с преимущественным 1,4-*цис* присоединением звеньев (рис. 1)

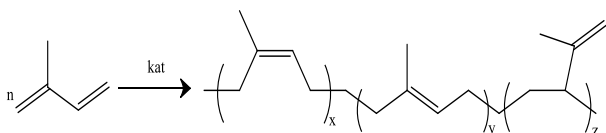


Рис. 1. Типы присоединения в полимеризации изопрена: x – 1,4-*цис* присоединение, y – 1,4-*транс* присоединение, z – 3,4-присоединение.

На данный момент, наибольшее применение в высоко стереоспецифичной полимеризации диенов нашли каталитические системы на основе различных соединений неодима. Это системы на основе аллилнеодимовых комплексов [2], карбоксилатов неодима [3], галогенидов и их комплексных соединений с электронодонорными органическими лигандами [4–7], фосфатов [8–9] и некоторых других соединений неодима. Полидиены, в частности, полиизопрен и полибутадиен, получаемые на данных катализаторах, характеризуются высоким содержанием *цис*-звеньев (до 99% для полибутадиена и 97–99% для полиизопрена), высокими выходами, хорошими молекулярно-массовыми и отличными физико-механическими и технологическими характеристиками. Также, высокостереоспецифичные (до 99% содержания *цис*-звеньев) полидиены получают на неодимовых металлоценовых катализаторах [10–11].

Однако, несмотря на высокую стереорегулярность и отличные физико-механические характеристики получаемых на неодимовых катализаторах полидиенов, требования к каучукам и резинам на основе полидиенов постоянно растут, и возникает необходимость получения полимеров, максимально близких по содержанию *цис*-звеньев к натуральному каучуку, т.е. содержащих 100% *цис*-звеньев. Такими катализаторами могут оказаться катализаторы на основе соединений гадолиния [12], которые проявляют достаточно высокую активность в полимеризации диенов и благодаря которым становится возможным получение полидиенов с содержанием *цис*-звеньев не менее 99.9%.

Показано [12], что использование каталитических систем типа $\text{LnR}_3 \cdot n^i\text{PrOH} - \text{Al}^i\text{Bu}_3$ на основе хлорида гадолиния приводит к получению полидиенов с более однородной микроструктурой, чем использование каталитической системы, где используется хлорид неодима. Также отмечается, что используемая гадолиниевая каталитическая система обладает более высокой *цис*-регулирующей способностью при полимеризации изопрена. Так, полиизопрен, полученный на гадолиниевом катализаторе содержит до 99.1% 1,4-*цис* звеньев, а неодимовом – до 97.3%, ММР для обеих каталитических систем, при этом, совпадают. Использование алкилфосфатов гадолиния приводит к получению полимеров, содержащих большее количество *цис*-звеньев и характеризующихся более широким ММР, по сравнению с подобными неодимовыми системами. Однако [12] неодимовые системы являются более активными (табл. 1).

Высокая *цис*-стереоспецифичность катализаторов на основе трикарбоксилатов гадолиния показана в работах [13–15]. Отмечается, что получаемые полибутадиены характеризуются отсутствием *транс*-звеньев и содержанием *цис*-звеньев до 99% (табл. 2).

Таблица 1

Микроструктура и молекулярные характеристики полиизопрена, полученного на различных лантанидных каталитических системах

Мольное соотношение АОС/РЗЭ*	Конверсия изопрена, % масс./ мин	Содержание 3,4-звеньев, %	$M_n \cdot 10^3$	Коэффициент полидисперсности M_w/M_n
9	80.0/30	2.8	252	3.3
	Nd(бис(2-этилгексил)фосфат) ₃ + Al ⁱ Bu ₃ + Al ⁱ Bu ₂ Cl			
10	59.7/60	1.5	265	5.5
20	64.1/30	1.6	163	5.6
30	61.0/30	1.5	125	7.0
	Gd(бис(2-этилгексил)фосфат) ₃ + Al ⁱ Bu ₃ + Al ⁱ Bu ₂ Cl			
5	72.8/60	1.5	202	5.1
10	52.7/60	1.6	50.7	8.5
15	63.7/30	1.7	35	11.4
20	84.3/60	1.6	30	19.5
	Gd(C ₁₀ H ₁₉ O ₂) ₃ + Al ⁱ Bu ₃ + Al ⁱ Bu ₂ Cl			
30	41.0/60	1.4	270	6.6

*Примечание: АОС – алюминийорганическое соединение; РЗЭ – редкоземельный элемент (Nd, Gd);

Таблица 2

Параметры полимеризации и молекулярные характеристики полибутадиена, полученного на различных гадолиниевых каталитических системах

GdL₃ + AlⁱBu₃ + AlEt₂Cl

Лиганд L	Конверсия изопрена, % масс. / час	Содержание 3,4-звеньев, %	Содержание 1,4-цис-звеньев, %	Содержание 1,4-транс-звеньев, %	$M_w \cdot 10^4$
CH ₃ COO	48/24	1	99	0	84
CH ₂ ClCOO	22/18	1	99	0	55
CHCl ₂ COO	53/18	0	99	1	79
CCl ₃ COO	62/3	1	98	1	66
CF ₃ COO	85/2	1	97	2	72

Однако полимеризация изопрена характеризуется меньшей *цис*-стереспецифичностью [15] и более низкими выходами.

Полимеризация бутадиена на неодимовом металлоценовом катализаторе [17] приводит к получению исключительно высокостереорегулярного полимера, содержащего более 99.9% *цис*-звеньев при выходе 100%. Полибутадиены [18], полученные на основе гадолиниевой металлоценовой каталитической системы, также характеризовались содержанием *цис*-звеньев >99.9%, узким ММР, но меньшими выходами, чем «неодимовые» полимеры. Однако Jia [19] получил полидиены с более высокими выходами, при сохранении высокой *цис*-стереорегулярности и узкого ММР при использовании каталитической системы на основе комплексов гадолиния с кетиминовыми лигандами.

Хотя отмечается, что использование гадолиниевых металлоценовых каталитических систем в гомополимеризации изопрена обычно не приводит к получению полимеров с высоким содержанием *цис*-звеньев [16], Kaita [20] использовал металлоценовую гадолиниевую систему GdR₃-C₄₃H₁₅F₂₀B-AlⁱBu₃ для получения полиизопрена с содержанием *цис*-звеньев до 99.99%. ММР полученного полимера находился в пределах 2, но выход падал с повышением стереорегулярности.

Использование различных лантанидных каталитических систем для полимеризации циклогексадиена показало, что полициклогексадиены, полученные под действием гадолиниевых катализаторов также характеризуются высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (>99%) [21].

Таким образом, катализаторы стереоспецифической полимеризации на основе соединений гадолиния являются достаточно перспективными системами для полимеризации сопряженных диенов. Несмотря на то, что неодимовые катализаторы считаются более активными, имеется ряд работ [12; 17; 19–20], свидетельствующих о том, что гадолиниевые каталитические системы могут проявлять большую активность в полимеризации диенов, в частности, бутадиена и изопрена, не теряя своей высокой стереоспецифичности. Поэтому разработка новых каталитических систем на основе соединений гадолиния является важной задачей, решение которой позволит получать полимеры максимально близкие по строению к натуральному каучуку и различные материалы на их основе с уникальным набором свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Монаков Ю. Б., Толстикова Г. А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990, 211 с.

2. Maiwald S., Sommer C., Müller G., Taube R. Highly Active Single-Site Catalysts for the 1,4-cis Polymerization of Butadiene from Allylneodymium(III) Chlorides and Trialkylaluminiums \pm A Contribution to the Activation of Tris(allyl)neodymium(III) and the Further Elucidation of the Structure-Activity Relationship // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. Vol. 203. Pp 1029–1039.
3. Porri L., Ricci G., Shubin N. Polymerization of 1,3-dienes with neodymium catalysts // *Macromol. Symp.* 1998. Vol. 128. No 1. Pp. 53–61.
4. Ren C., Li G., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization // *Polym. J.* 2007. Vol. 48. Pp. 2470–2474.
5. Li G., Ren C., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. A highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminumoxane catalyst for preparing polyisoprene with high *cis*-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution // *Chinese J. Polym. Sci.* 2010. Vol. 28, No. 2. Pp. 157–164.
6. Rao G. S. S., Upadhyay V. K., Jain R. C. Polymerization of 1,3-butadiene with neodymium chloride/2-ethylhexanoate/triethylaluminum catalyst system // *Angew. Makromol. Chemie.* 1997. Vol. 251. Pp. 193–205.
7. Akhmetov I. G., Vagizov A. M. Polymerization of Isoprene on a Modified “Neodymium” Catalytic System // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. Vol. 83, No. 12. Pp. 2182–2185.
8. Nifant'ev I. E., Tavtorkin A.N., Korchagina S.A., Gavrilenko I.F., Glebova N.N., Kostitsyna N.N., Yakovlev V.A., Bondarenko G. B., Filatova M. P., Neodymium tris-diaryolphosphates: Systematic study of the structure-reactivity relationship in butadiene and isoprene polymerization // *Appl. Catal., A.* 2014. Vol. 478. Pp. 219–227.
9. Hu Y., Zhang C., Liu X., Gao K., Cao Y., Zhang C., Zhang X. Methylaluminumoxane-Activated Neodymium Chloride Tributylphosphate Catalyst for Isoprene Polymerization // *Appl. Polym. Sci.* 2014. Vol. 131. No. Pp. 1–7.
10. Fischbach A., Perdih F., Herdtweck E., Anwander R. Structure-Reactivity Relationships in Rare-Earth Metal Carboxylate-Based Binary Ziegler-Type Catalysts // *Organometallics.* 2006. Vol. 25. No. 7. Pp. 1626–1642.
11. Fischbach A., Meermann C., Eickerling G., Scherer W., Anwander R. Discrete Lanthanide Aryl(alk)oxide Trimethylaluminum Adducts as Isoprene Polymerization Catalysts // *Macromolecules.* 2006. Vol. 39. No. 20. Pp. 6811–6816.
12. Левковская Е. И. Стереорегулярная полимеризация изопрена под влиянием каталитических систем на основе соединений гадолиния: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 23 с.
13. Kobayashi E., Shouzaki J., Aoshima D., Furukawa J. Polymerization of Butadiene with Trialkoxygadolinium Catalyst Systems // *Kobunshi Ronbunshu.* 1992. Vol. 49. No. 6. Pp. 535–540.
14. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. Copolymerization of Butadiene and Styrene with a Gadolinium Tricarboxylate Catalyst // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1995. Vol. 33. Pp. 2175–2182.
15. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. Polymerizations of Butadiene, Isoprene, and 2,3-Dimethylbutadiene by Gd(OCCl₃)₃-(i-Bu)₃Al-Et₂AlCl and the Cis Polymerization Mechanism for Dienes // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998. Vol. 36. Pp. 2283–2290.
16. Hollfelder C. O., Meermann-Zimmermann M., Spiridopoulos G., Werner D., Törnroos K. W., Maichle-Mössner C., Anwander R. C–H-Bond Activation and Isoprene Polymerization Studies Applying Pentamethylcyclopentadienyl-Supported Rare-Earth-Metal Bis(Tetramethylaluminate) and Dimethyl Complexes // *Molecules.* 2019. Vol. 24. No. 20. Pp. 3703–3730.
17. Chen W. Q., Wang F.S. Synthetic rubbers prepared by lanthanide coordination Catalysts // *Sci. China, Ser. B: Chem.* 2009. Vol. 52. No. 10. Pp. 1520–1543.
18. Kaita S., Hou Z., Nishiura M., Doi Y., Kurazumi J., Horiuchi A. C., Wakatsuki Y. Ultimately Specific 1,4-cis Polymerization of 1,3-Butadiene with a Novel Gadolinium Catalyst // *Macromol. Rapid Commun.* 2003. Vol. 24. No. 2. Pp. 179–184.
19. Jia T., Xu S., Huang L., Gao W. Scandium and Gadolinium Complexes with Aryldiimine NCN Pincer Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis on Isoprene and 1,5-Hexadiene Polymerization // *Polyhedron.* 2018. Vol. 145. No. 1. Pp. 182–190.
20. Kaita S., Doi Y., Kaneko K., Horiuchi, A. C., Wakatsuki Y. An Efficient Gadolinium Metallocene-Based Catalyst for the Synthesis of Isoprene Rubber with Perfect 1,4-Cis Microstructure and Marked Reactivity Difference between Lanthanide Metallocenes toward Dienes As Probed by Butadiene-Isoprene Copolymerization Catalysis // *Macromolecules.* 2004. Vol. 37. No. 16. Pp. 5860–5862.
21. Li X., Baldamus J., Nishiura M., Tardif O., Hou Z. Cationic Rare-Earth Polyhydrido Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity for the cis-1,4-Selective Polymerization of 1,3-Cyclohexadiene // *Angew. Chem.* 2006. Vol. 45. No. 48. Pp. 8184–8188.

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

PROSPECTS FOR USING GADOLINIUM CATALYTIC SYSTEMS IN POLYMERIZATION OF 1,3-DIENES

© D. V. Styazhkin*, S. V. Kolesov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 55 60.

**Email: styazhkin.dv@yandex.ru*

Polymerization and copolymerization of 1,3-dienes under the action of ionic and, in particular, ion-coordination catalytic systems play an important role in the preparation of polydienes characterized by high stereoregularity, required molecular weight distribution, homogeneous microstructure, and high manufacturability. Currently, the industry of (co)polymerization of dienes under the action of lanthanide catalytic systems is actively developing. To determine the prospects for using gadolinium catalytic systems as effective stereoregulating catalysts for the polymerization of 1,3-dienes, they were compared with neodymium catalytic systems. The comparison was carried out in terms of such parameters as molecular weight distribution, stereoregularity, conversion and polymerization time. It was shown that neodymium catalysts are usually more active in the polymerization of 1,3-dienes. However, there are a number of studies indicating that gadolinium catalytic systems can be more active in the polymerization of dienes, in particular, butadiene and isoprene, without losing their high stereospecificity. It is noted that the polydienes obtained on catalytic systems based on gadolinium compounds are characterized by a higher stereoregularity and a more uniform microstructure in comparison with polydienes obtained under the action of neodymium catalytic systems. The development of new catalytic systems based on gadolinium compounds is an important task, the solution of which will make it possible to obtain polymers as close as possible in structure to natural rubber and various materials based on them with a unique set of properties.

Keywords: polydienes, Ziegler-Natta catalysts, stereospecific polymerization, metallocene catalysts.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Monakov Yu. B., Tolstikov G. A. Kataliticheskaya polimerizatsiya 1,3-dienov [Catalytic polymerization of 1,3-dienes]. Moscow: Nauka, 1990.
2. Maiwald S., Sommer C., Müller G., Taube R. *Macromol. Chem. Phys.* 2002. Vol. 203. Pp. 1029–1039.
3. Porri L., Ricci G., Shubin N. Polymerization of 1,3-dienes with neodymium catalysts. *Macromol. Symp.* 1998. Vol. 128. No 1. Pp. 53–61.
4. Ren C., Li G., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. *Polym. J.* 2007. Vol. 48. Pp. 2470–2474.
5. Li G., Ren C., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. *Chinese J. Polym. Sci.* 2010. Vol. 28, No. 2. Pp. 157–164.
6. Rao G. S. S., Upadhyay V. K., Jain R. C. *Angew. Makromol. Chemie.* 1997. Vol. 251. Pp. 193–205.
7. Akhmetov I. G., Vagizov A. M. Polymerization of Isoprene on a Modified “Neodymium” Catalytic System. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. Vol. 83, No. 12. Pp. 2182–2185.
8. Nifant'ev I. E., Tavtorkin A.N., Korchagina S.A., Gavrilenko I.F., Glebova N.N., Kostitsyna N.N., Yakovlev V.A., Bondarenko G. B., Filatova M. P. *Appl. Catal., A.* 2014. Vol. 478. Pp. 219–227.
9. Hu Y., Zhang C., Liu X., Gao K., Cao Y., Zhang C., Zhang X. *Appl. Polym. Sci.* 2014. Vol. 131. No. Pp. 1–7.
10. Fischbach A., Perdih F., Herdtweck E., Anwender R. *Organometallics.* 2006. Vol. 25. No. 7. Pp. 1626–1642.
11. Fischbach A., Meermann C., Eickerling G., Scherer W., Anwender R. *Macromolecules.* 2006. Vol. 39. No. 20. Pp. 6811–6816.
12. Levkovskaya E. I. Stereoregulyarnaya polimerizatsiya izoprena pod vliyaniem kataliticheskikh sistem na osnove soedinenii gadoliniya: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. SP.,
13. Kobayashi E., Shouzaki J., Aoshima D., Furukawa J. *Kobunshi Ronbunshu.* 1992. Vol. 49. No. 6. Pp. 535–540.
14. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1995. Vol. 33. Pp. 2175–2182.
15. Kobayashi E., Kaita S., Aoshima S., Furukawa J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998. Vol. 36. Pp. 2283–2290.
16. Hollfelder C. O. *Molecules.* 2019. Vol. 24. No. 20. Pp. 3703–3730.
17. Chen W. Q., Wang F.S. *Sci. China, Ser. B: Chem.* 2009. Vol. 52. No. 10. Pp. 1520–1543.
18. Kaita S., Hou Z., Nishiura M., Doi Y., Kurazumi J., Horiuchi A. C., Wakatsuki Y. *Macromol. Rapid Commun.* 2003. Vol. 24. No. 2. Pp. 179–184.
19. Jia T., Xu S., Huang L., Gao W. *Polyhedron.* 2018. Vol. 145. No. 1. Pp. 182–190.
20. Kaita S., Doi Y., Kaneko K., Horiuchi, A. C., Wakatsuki Y. *Macromolecules.* 2004. Vol. 37. No. 16. Pp. 5860–5862.
21. Li X., Baldamus J., Nishiura M., Tardif O., Hou Z. *Angew. Chem.* 2006. Vol. 45. No. 48. Pp. 8184–8188.

Received 17.11.2020.