

УДК 542.952

ХИМИЯ

О. К. ШАРАЕВ, Э. Н. ЗАВАДОВСКАЯ, Е. И. ТИНЯКОВА, Г. Н. БОНДАРЕНКО

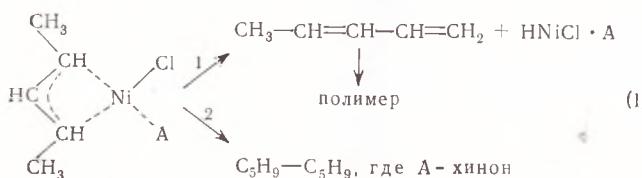
ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ π-ПЕНТЕНИЛНИКЕЛЬХЛОРИД – ХЛОРАНИЛ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

(Представлено академиком Б. А. Долгоплоском 18 V 1973)

В работах (1-3) было показано, что π -кротил- и π -пентенилникельгалогениды в комбинации с галохинонами являются эффективными катализаторами 1,4-дис-полимеризации бутадиена. При взаимодействии π -кротильникельгалогенидов с галохинонами, наряду с образованием катализически активного комплекса, протекает реакция разложения части исходного π -кротильного соединения никеля с выделением продукта димеризации кротильных групп — дикротила (4). Для системы π -пентенилникельхлорид — галохинон, согласно данным работы (5), основными продуктами превращения пентенильных групп являются пентадиен и небольшое количество дипентенила. Кроме того, в системе всегда присутствует низкомолекулярный полимер. С ростом температуры взаимодействия компонентов в пределах 10–50°С наблюдалось увеличение количества найденного пентадиена. При 50° π -пентенилникельхлорид полностью разлагался с количественным выделением пентадиена (20%), полимерного продукта (75%) и дипентенила (3–5%).

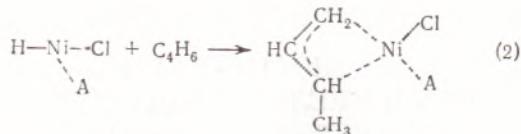
В связи с этим представляло интерес изучить влияние температуры, при которой образуется катализитический комплекс в системе π -пентенил-никельхлорид — хлоранил (хлоранил : $Ni=1$), на ее эффективность в процессе полимеризации бутадиена. Было установлено, что при повышении температуры взаимодействия компонентов от 10 до 50° активность системы значительно возрастает, причем полному разрушению при 50° π -пентенильного производного никеля соответствует максимальная катализитическая активность. Рост активности (рис. 1а, 1-3; рис. 1б) имеет место при проведении полимеризации как в толуоле, так и в смеси бензин — толуол (10 об. % толуола). Увеличение температуры взаимодействия до 80° заметно снижает катализитическую активность (рис. 1б, 3). В случае системы π -кротилникельхлорид — хлоранил (хлоранил : $Ni=1$) изменение температуры комплексообразования в пределах 10—50°С не оказывает влияния на ее эффективность (рис. 2).

Отсутствие пентена в продуктах взаимодействия C_5H_9NiCl с хлоралилом указывает на то, что разложение π -пентенилникельхлорида протекает не путем диспропорционирования пентениильных групп. Это дает основание предположить, что отщепление пентадиена происходит с одновременным образованием комплексного гидрида никеля:



Образующийся низкомолекулярный полимерный продукт является, согласно и.-к. спектрам, полимером пентадиена, но он имеет пониженную

ненасыщенность. Высокая катализическая активность системы, сформированной при 50°, когда полностью отщепляются пентениильные группы, может служить доказательством того, что комплексный гидрохлорид никеля является источником активных центров полимеризации. В результате взаимодействия молекулы бутадиена с гидридом никеля образуется π -кротильное производное никеля, ведущее процесс полимеризации:



Наблюдаемое нами повышение активности системы π -пентенилникельхлорид — хлоранил с ростом температуры ее формирования до 50° может быть объяснено увеличением количества гидрида никеля $\text{HNiCl} \cdot \text{A}$. Этот рост активности коррелирует с увеличением количества обнаруженного пентадиена. Последнее может служить указанием на то, что при температурах взаимодействия $\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$ с хлоранилом ниже 50° в комплексе сохраняется некоторая часть связанных с никелем пентениильных групп. По-видимому, центры, содержащие связь π -кротиль — никель, более активны в реакции с бутадиеном, нежели центры, содержащие связь π -пентенил — никель, вследствие ее повышенной прочности.

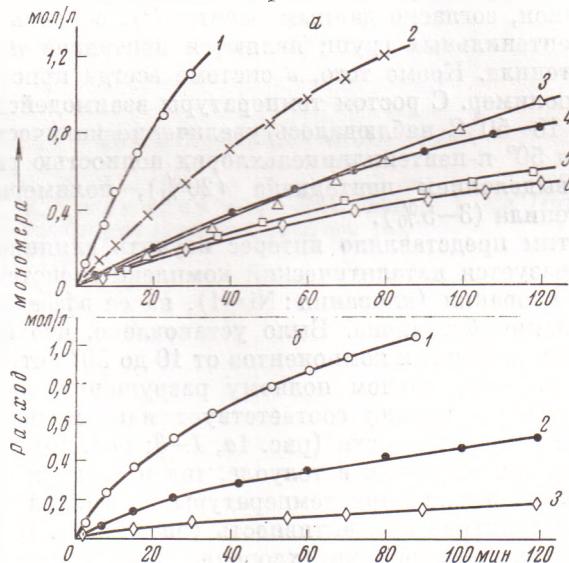
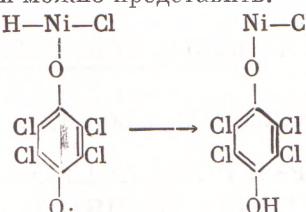


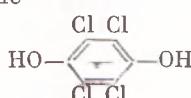
Рис. 1. Влияние температуры формирования комплекса и избытка хинона на эффективность системы π -пентенилникельхлорид — хлоранил при полимеризации бутадиена в толуоле (а) и в смеси бензин + 10 об. % толуола (б). Для а: $[\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}] = 0,288 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2,88$ мол/л; $[\text{Ni}]:[\text{хлоранил}] = 1:1$ (мол) (1—3); $1:2$ (5); $(1:1) +$ эквимолярное количество хлоранила (4); $(1:1) +$ эквимолярное количество бензохинона (6), $T_{\text{компл}} = 10^\circ$ (3), 20° (2, 4—6), 50° С (1), $T_{\text{полим}} = 25^\circ$ С. Для б: $[\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}] = 0,2 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 3,6$ мол/л, $[\text{Ni}]:[\text{хлоранил}] = 1:1$ (мол), $T_{\text{компл}} = 20^\circ$ (2), 50° (1), 80° С (3), $T_{\text{полим}} = 30^\circ$ С

Таким образом, реакция (1) не означает необратимой гибели π -алкенильного соединения никеля в отличие от реакции (2), приводящей к образованию продуктов димеризации алкенильных групп — дипентенила и дикротиала. Однако, согласно приближенной оценке эффективности инициирования, в полимеризации участвует лишь небольшая доля исходного ни-

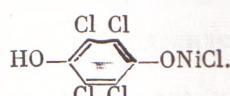
келя. На основании этого можно заключить, что значительная часть гидрида никеля гибнет. К реакциям, в которые вовлекается гидрид никеля, можно отнести реакцию гидрирования полимера пентадиена, что приводит к его пониженной ненасыщенности, а также реакцию, которую схематически можно представить:



В И-К. спектре комплекса присутствует полоса 3530 см^{-1} , которую можно приписать колебаниям OH-группы изображенного выше продукта. Полосы OH-групп в тетрахлорогидрохиноне



находятся при 3420 см^{-1} . Кроме того, наблюдается несколько полос, близких по форме и интенсивности с полосами тетрахлорогидрохинона, но сдвинутых в длинноволновую область, которые могут быть приписаны колебаниям бензольного кольца в



Падение катализитической активности, когда комплекс формируется при 80° , вызвано, вероятно, распадом гидрида никеля при этой температуре. При прогреве твердого комплекса при 100° хроматографически зафиксирован молекулярный водород, источником которого может быть только гидрид никеля.

Дополнительные сведения о роли комплексного гидрида никеля как возбудителя полимеризации были получены при изучении влияния избытка хинона на активность пентенильной системы при полимеризации бутадиена. Избыточное количество хинона (хлоранила, бензохинона) добавлялось или к уже сформированному комплексу π -пентенилникельхлорид — хлоранил стехиометрического состава (хлоранил : $\text{Ni} = 1$), или же комплекс формировался при избытке хлоранила (хлоранил : $\text{Ni} = 2$). В обоих случаях имело место значительное падение катализитической активности (рис. 1а, 4-6). В противоположность этому, для кротильной системы $(\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ — хлоранил наблюдается рост активности с увеличением в рассматриваемых пределах соотношения хлоранил : Ni (3). Специальными опытами было показано, что в присутствии избытка хинона в системе $\text{C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$ — хлоранил возникает гидрохинон (тетрахлорогидрохинон и хингидрон). Можно полагать, что молекулы хинона реагируют с гидридом никеля, тем самым уменьшая концентрацию активных центров полимеризации.

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

Поступило
11 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. К. Шараев, А. В. Алферов и др., ДАН, 177, 140 (1967). ² А. Г. Азизов, О. К. Шараев и др., Высокомолек. соед., Б11, № 10, 746 (1969). ³ А. Т. Азизов, О. К. Шараев и др., ДАН, 190, 582 (1970). ⁴ А. Г. Азизов, Т. К. Выдринина и др., ДАН, 195, 349 (1970). ⁵ Э. Н. Завадовская, Г. М. Черненко и др., ДАН, 209, 105 (1973).

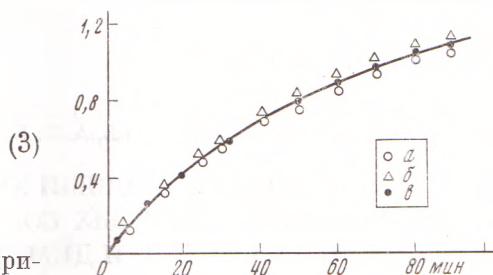


Рис. 2. Влияние температуры формирования комплекса на эффективность системы π -кротильникельхлорид — хлоранил при полимеризации бутадиена: $[\text{Ni}] = 0,288 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2,88$ мол/л; $[\text{Ni}] : [\text{хлоранил}] = 1 : 1$ (мол.); $T_{\text{компл}} = 6^\circ$ (а); 20° (б); 50°C (с); $T_{\text{полим}} = 25^\circ\text{C}$; растворитель — толуол