

в процессе кислотной обработки наибольшая степень замещения достигается при 5°. При щелочной обработке повышение температуры до 40° приводит к увеличению степени замещения. Выше 40° происходит уменьшение степени замещения.

Увеличение продолжительности кислотной обработки (рис. 2) отрицательно влияет на образование эфира, а увеличение времени щелочной обработки до 180 мин. способствует возрастанию степени замещения. Дальнейшее увеличение времени щелочной обработки приводит к снижению степени замещения.

Изучали также влияние на ход этерификации концентрации щелочи и соотношения целлюлоза : кислота. Из рис. 3 видно, что наилучшая концентрация щелочи 36% и модуль ванны 1 : 2. В таблице приведены данные, показывающие, что различные растворители не оказывают существенного влияния на степень замещения. Поэтому дальнейшие опыты проводили в среде воды.

ИК-спектры исходной целлюлозы и полученного эфира (рис. 4) идентичны, но в ИК-спектре α -хлоркарбоксизтилцеллюлозы появляется полоса поглощения в области 1740 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе.

Выводы

1. Прямым хлорированием акриловой кислоты в присутствии небольших количеств диметилформамида с выходом 76—78% получена α,β -дихлорпропионовая кислота.

2. Взаимодействием целлюлозы с α,β -дихлорпропионовой кислотой в присутствии концентрированного раствора едкого натра впервые получен α -хлоркарбоксизтиловый эфир целлюлозы.

Найдены оптимальные условия этерификации целлюлозы α,β -дихлорпропионовой кислотой.

3. Показано, что при взаимодействии целлюлозы с α,β -дихлорпропионовой кислотой предварительное смачивание этерифицирующим реагентом до воздействия щелочью уменьшает расход кислоты и заметно ускоряет процесс этерификации.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию
8 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Reid, G. C. Daul, Text Res. J., 17, 554, 1947.
2. J. N. Grant, A. W. Donald, Text. Res. J., 28, 60, 1958.
3. G. C. Daul, R. M. Reinhard, J. D. Reid, Text Res. J., 22, 787, 1952.
4. И. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Х. У. Усманов, Р. В. Перлина. Узб. хим. ж., 1961, № 4, 22.

УДК 66.095.26:678.762

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ДОБАВОК НА МИКРОСТРУКТУРУ ЦЕПИ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА π -КРОТИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ

*Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова,
В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск*

Ранее было показано, что различные соли металлов, кислоты Льюиса и другие соединения ускоряют полимеризацию бутадиена в присутствии π -кротилникельхлорида [1].

В ряде случаев наблюдалось усиление стереоспецифичности действия каталитических систем — содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене по-

вышалось до 98%. В работе [1] было высказано предположение, что активирующее действие вводимых соединений обусловлено повышением положительного заряда на атоме никеля в результате оттягивания хлора от кротилникельхлорида к MeX_n . Следствием этого является повышение координирующей способности переходного металла по отношению к молекуле мономера.

В противоположность электроакцепторным соединениям и кислотам Льюиса электронодонорные соединения понижают эффективный положительный заряд на переходном металле [2], уменьшая степень его окисления.

В литературе имеется ряд сообщений, посвященных изучению действия электронодонорных соединений на процесс координационно-ионной полимеризации.

При полимеризации бутадиена под влиянием каталитической системы $\text{TiI}_4 + \text{AlR}_3$ электронодонорные соединения вызывают увеличение содержания 1,4-*транс*-звеньев в полимерной цепи [3], а в системе $\text{CoCl}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$ — увеличение содержания 1,2-звеньев [4].

Однако в системах, содержащих, помимо соединений переходного металла, триалкилалюминий и алкилалюминийгалогениды, трудно изучить непосредственное влияние электронодонорных добавок, так как последние координируются не только с каталитическим комплексом, но и с алюминийорганическими соединениями.

В наиболее чистом виде действие электронодонорных соединений проявляется при полимеризации в присутствии одного π -кротилникельхлорида, так как в этих случаях в системе присутствует лишь один компонент.

Нами изучено влияние ряда электронодонорных добавок на процесс полимеризации бутадиена, катализируемый π -кротильным комплексом никеля.

π -Кротилникельхлорид синтезировали по методу Фишера [5] из тетракарбониланикла и кротилхлорида в среде бензола.

Бутадиен-ректификат, содержащий 99,2% C_4H_6 и 0,8% бутенов, выдерживали в запаянных ампулах над свежепрокаленной окисью алюминия.

Бензол обрабатывали концентрированной серной кислотой, раствором щелочи, промывали водой, сушили хлористым кальцием, окисью алюминия, натрием и перегоняли над натрием в токе аргона.

Тиофен последовательно промывали разбавленной соляной кислотой, раствором едкого натра и дистиллированной водой, после чего сушили хлористым кальцием, окисью алюминия и перегоняли над натрием в токе аргона.

Тетрагидрофуран промывали насыщенным раствором щелочи, кипятили над твердой щелочью и перегоняли над натрием в токе аргона.

Дибутылсульфид (х.ч.) перегоняли над натрием в токе аргона.

Трифенилфосфин получали по [6] из металлического Mg, бромбензола и треххлористого фосфора.

Применяли растворы электронодоноров в бензоле.

Загрузку компонентов в реакционную ампулу проводили в условиях, исключающих попадание кислорода и влаги в систему. При полимеризации на каталитической системе $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl} + \text{NiCl}_2$ порядок введения компонентов был следующий: в «оттрепированной» ампуле сначала нагревали NiCl_2 в вакууме при 180°. Затем в ампулу вводили бензольный раствор никелькротилхлорида. Смесь периодически встряхивали в течение 1 часа, затем вводили бензол, бутадиен и в последнюю очередь — раствор электронодонорной добавки в бензоле.

Экспериментальные данные приведены в таблице.

Введение тиофена, и особенно тетрагидрофурана, приводит к увеличению содержания 1,4-*транс*-звеньев при соответствующем понижении доли 1,4-*цис*-звеньев; доля 1,2-звеньев не меняется. Эффективность действия электронодоноров возрастает с увеличением их концентрации.

При полимеризации бутадиена под влиянием π -кротилникельхлорида с хлористым никелем (см. раздел II таблицы) электронодонорные добавки действуют в том же направлении, но необходимый эффект достигается при более высоких концентрациях электронодонорного соединения. Ска-

Влияние электронодонорных соединений на процесс полимеризации бутадиена под действием π -кrotильных соединений никеля. Концентрация катализатора 0,3 мол. % к бутадиену, 50°

Электронодонорные добавки (А)	Мольные отношения $\frac{A}{NiRX}$	I $[\pi-C_4H_7NiCl]_2$					II $\pi-C_4H_7NiCl + NiCl_2$					III $Ni(C_4H_7)_2 + NiCl_2$				
		время полимеризации, часы	выход полимера, %	содержание звеньев, %			время полимеризации, часы	выход полимера, %	содержание звеньев, %			время полимеризации, часы	выход полимера, %	содержание звеньев, %		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2-			1,4-цис	1,4-транс	1,2-			1,4-цис	1,4-транс	1,2-
—	—	40	12	92,0	7,0	1,0	12	56	95	4,0	1,0	8	78	95,3	3,0	4,7
							7	40	91,5	0,0	2,5					
Тиофен	0,5	40	2,5	72,5	25,5	2,0										
	1,0	40	2,5	76,0	21,5	2,5	12	54	93,0	5,0	2,0	—	—	—	—	—
Тetraгидрофуран	0,5	40	1,4	73	23,5	3,5										
	1,0	40	1,5	54,5	41,5	4,0	12	42	95,0	5,0	1,0	37	17,2	90,0	8,5	1,5
	10,0						12	10	88,0	10,5	1,5	39	16,5	71,0	24,0	5,0
Дибутилсульфид	1,0	—	—	—	—	—	12	11	89,0	9,5	1,5	—	—	—	—	—
	10,0						11	9,7	71,0	27,5	1,5	—	—	—	—	—
Трифенилфосфин	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37	10,1	72,0	23,0	5,0
Вода	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38	0,2	0,0	95,5	4,5

занное относится также к системе *бис-π*-кротилникель — хлористый никель (раздел III таблицы), в которой первичный акт взаимодействия приводит к образованию *π*-кротилникельхлорида [7].

На примере бинарных систем видно также, что электронодонорные соединения существенно уменьшают выход полимера. Введение воды, как это показано на примере каталитической системы $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni} + \text{NiCl}_2$ приводит почти к полному ингибированию процесса и к обращению стереоспецифичности ее действия — полученный полимер содержит 95% *1,4-транс*-звеньев. Более сильные электронодонорные соединения, такие как пиридин, диэтиловый эфир этиленгликоля и триэтиламин, полностью ингибируют полимеризацию бутадиена под влиянием никелькротильных комплексов.

В соответствии с высказанными нами соображениями о механизме стереорегулирования при полимеризации диенов [8] наблюдаемые изменения в микроструктуре цепи под влиянием электронодонорных соединений могут быть связаны с уменьшением положительного заряда на атоме переходного металла. Повышение доли *транс*-структур в полимере обусловлено уменьшением вероятности участия обеих двойных связей диена в образовании промежуточного комплекса.

Выводы

1. Изучено влияние различных электронодонорных добавок на микроструктуру цепи при полимеризации бутадиена под влиянием *π*-кротильных комплексов никеля.

2. Установлено, что все добавки приводят к уменьшению скорости полимеризации и к увеличению количества *1,4-транс*-звеньев за счет соответствующего уменьшения содержания *цис*-звеньев.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
20 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрин, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, Докл. АН СССР, **170**, 344, 1966.
2. Я. К. Сыркин, Успехи химии, **31**, 397, 1962.
3. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгопоск, С. И. Костина, Докл. АН СССР, **151**, 1118, 1963.
4. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгопоск, С. И. Костина, П. П. Касторский, Докл. АН СССР, **155**, 874, 1964.
5. E. O. Fischer, G. Bünger, Z. Naturforsch., **B1**, 77, 1961.
6. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2002.
7. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгопоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, **161**, 583, 1965.
8. Б. А. Долгопоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, **173**, 1087, 1967.