

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1978

УДК 541.64 : 547.313 : 4 : 546.56

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АДДУКТОВ СЕРНОКИСЛОЙ МЕДИ С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

*Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Худайбердина З. И.,
Ильягэва Э. М., Минскер К. С.*

Хлористый водород, для которого характерно преимущественное присоединение к катионоактивным мономерам, приобретает свойства инициатора электрофильной полимеризации изобутилена при комплексообразовании с CuSO_4 . Инициирующая активность аддуктов $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{HCl}$ с $n \leq 2$ зависит от содержания HCl, температуры реакции, природы растворителя и носит бренстедовский характер. Сравнительно невысокая эффективность инициирования олигомеризации изобутилена связана с гетерогенным характером $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{HCl}$ — нового типа кислотного инициатора, в котором соль-носитель активирует молекулы HCl, принципиально изменяя их реакционноспособность.

В противоположность сильным минеральным кислотам (H_2SO_4 , H_3PO_4) хлористый водород отличается меньшей склонностью к инициированию полимеризации олефиновых мономеров. Например, изобутилен с HCl при $+25 - 78^\circ$ в отсутствие растворителя или в среде гептана либо нитрометана давал исключительно трет.хлористый бутил [1], а пропилен при $0 - 20^\circ$ — смесь изопропил- и гексилхлоридов [2]. В случае стирола полимеризация, инициируемая HCl, и гидрохлорирование двойной связи мономера протекают одновременно [3]. В зависимости от природы растворителя наблюдается различное поведение систем: быстрая полимеризация в полярных CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , преимущественное присоединение HCl к стиролу (с незначительной полимеризацией последнего) или исключительно присоединение в неполярных CHCl_3 , CCl_4 , три- и тетрахлорэтilenе и других растворителях [3]. Хотя нет строгого соответствия между полярностью растворителя и направлением превращения стирола, стабилизация первичной ионной пары за счет сольватации растворителем, в противовес рекомбинации иона карбения с анионом хлора, является непременным условием проявления хлористым водородом свойств инициатора процесса полимеризации олефинов.

Существует иной (чем использование сольватационных свойств растворителя) путь, по которому могут быть реализованы инициирующие свойства HCl. «Разрыхление» связи H—Cl за счет комплексообразования с сульфатами тяжелых металлов (Cu, Sn, Sb, Tl и т. д.) [4] позволяет применять его для возбуждения полимеризации α -олефинов. В настоящей статье приведены данные по олигомеризации изобутилена в присутствии аддуктов $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{HCl}$ ($n \leq 2$), физико-химические свойства которых изучены в работе [4] и указывают на проявление кислотных свойств.

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ синтезировали взаимодействием HCl, осущенного над AlCl_3 , с обезвоженным (250° , вакум) сульфатом меди. Аддукты с меньшим количеством HCl получали при изотермическом (40°) нагреве $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$ в токе азота. Количество HCl в образцах определяли титрованием ионов Cl AgNO_3 в водном растворе. Аналогично получен аддукт $\text{CuSO}_4 \cdot 1,75 \text{ DCl}$. Удельную поверхность з аддуктов измеряли по адсорбции воздуха [5], стандарт — силохром-1 с $s = 32 \text{ m}^2/\text{g}$.

Полимеризацию винилбутилового эфира и стирола проводили в среде очищенных и осущенных растворителей согласно [6]; молекулярные массы полимерных про-

дуктов определяли, как указано в [7, 8]. Олигомеризацию осущененного с помощью KOH и CaH₂ изобутилена осуществляли в барботажном режиме, растворители (40 мл) очищали и сушили по методу [6]. Скорость подачи мономера обеспечивала проведение реакции в кинетической области. Накопление продуктов во времени изучали методом ГЖХ (прибор УХ-2, длина колонки 4 м, 10% апизон *L* на хромосорбе *W*, 170°, скорость газа-носителя – 3,64 час⁻¹). Олигомеризат анализировали на Cl⁻ и SO₄²⁻.

Полученные олигоизобутилены характеризовали по молекулярным массам (эбулиоскопически, растворитель – толуол), а фракция C₁₂ олигомеров (т. кип. 170–180°) также и изомерным составом методами ИК- (прибор UR-20, жидккая пленка) и ПМР-спектроскопии (прибор BS487B, 80 MHz, внутренний стандарт – гексаметилдицилоксан). Эффективность инициирования *f* олигомеризации изобутилена аддуктом определяли из масс-спектров (на спектрометре MX-1306) по соотношению пиков молекулярных ионов с *m/e* 169 и 168 для олигомеров C₁₂, полученных с CuSO₄·1,75 HCl (*I*₁₆₉/*I*₁₆₈=0,245). Для оценки вклада ¹³C-изомера в значение *I*₁₆₉ параллельно определяли соотношение пиков (*I*₁₆₉/*I*₁₆₈=0,17) для олигомеров C₁₂, синтезированных с CuSO₄·1,75 HCl. Рассчитанное из масс-спектров содержание дейтерия в продуктах реакции сравнивали с общим содержанием его в аддукте.

Превращение катионактивных мономеров в присутствии CuSO₄·1,7 HCl

Таблица 1

| Мономер | Содержание, г | Растворитель | Содержание, г | CuSO ₄ ·1,7HCl, г | T, °C | Время, мин. | Выход, вес. % | <i>P_n</i> |
|---------------------|---------------|--------------|---------------|------------------------------|-------|-------------|---------------|----------------------|
| Винилбутиловый эфир | 2,34 | Бензол | 17,58 | 0,02 | 0 | 15 | 34 | 315 |
| Стирол | 4,54 | » | 8,79 | 0,22 | 20 | 30 | 90 | 27 |
| » | 4,54 | Толуол | 5,3 | 0,22 | -78 | 35 | 24 | — |
| Изобутилен * | 2,95 | — | — | 0,28 | 20 | 60 | 87 | 2–6 |
| » | 2,95 | — | — | 0,28 | 0 | 60 | — | — |

* Полимеризация в ампулах.

Аддукты CuSO₄ с HCl проявляют типичную для кислотных агентов активность в полимеризации катионактивных мономеров.

Как видно из табл. 1, получены полимерные и олигомерные продукты на основе винилбутилового эфира, стирола и изобутилена. Пропилен и другие α -олефины были инертны в условиях эксперимента.

CuSO₄·*n*HCl практически не отщепляет хлористый водород при 20–30° [4], а в присутствии инертного растворителя и при более высокой температуре (до 50°). Следовательно, инициирование полимеризации осуществляется твердой кислотой (CuSO₄·*n*HCl), а не свободным HCl, выделяющимся из него. Иллюстрацией сказанному служит зависимость выхода олигомеров от температуры реакции (рис. 1, кривая 1), имеющая вид кривой с максимумом при ~40°. В области максимальной скорости дегидрохлорирования аддукта (выше 80° [4]) выход олигоизобутиленов резко падает. Практическое отсутствие в реакционном растворе ионов Cl⁻ и SO₄²⁻ также подтверждает инициирование с помощью аддукта.

Гетерогенное инициирование может протекать с поверхности либо в объеме твердой фазы. С целью выяснения типа инициирующей реакции был получен ряд образцов аддуктов с различным содержанием HCl и оценена их активность в олигомеризации изобутилена. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по изменению удельной поверхности соли в процессе аддуктообразования и результаты расчета суммарной эффективной поверхности, занимаемой молекулами HCl (аддукта).

Из табл. 2 следует, что поверхность соли уменьшается с увеличением количества связанного HCl, что предполагает изменение ее структуры, отмечавшееся в [4]. Подтверждением является и тот факт, что значения *S*_{HCl} для аддуктов с *n*>1 намного превышают не только *s_a*, но и *s_c*. Следовательно, молекулы HCl находятся как на поверхности, так и в объеме

частиц аддукта, т. е. они качественно различны, что было показано ранее дериватографическими измерениями распада аддукта [4].

В процессе олигомеризации изобутилена большую активность проявляли аддукты с высоким содержанием HCl (рис. 1, кривая 2). Аддукты с $n=0,1-0,3$ HCl, поверхность которых мало отличается от поверхности исходной соли (табл. 2), а дегидрохлорирование происходит только при высоких температурах [4], были инертны в отношении изобутилена. Это свидетельствует о том, что поверхность аддукта не играет решающей роли.

С другой стороны, выбор между двумя вышеуказанными случаями реакции инициирования не может быть сделан, исходя из общей теории

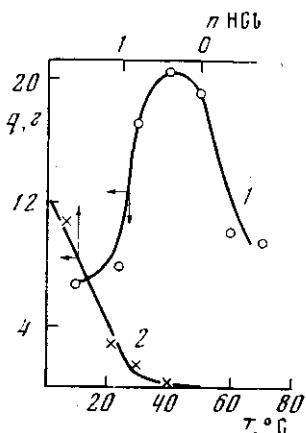


Рис. 1

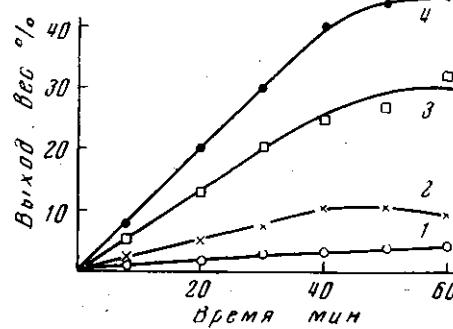


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода олигомеров изобутилена от температуры реакции ($CuSO_4 \cdot 1,7HCl - 1,1$ г, 1 час) (1) и содержания HCl в аддукте ($CuSO_4 - 1$ г, 22° , 1 час) (2). Растворитель — гептан

Рис. 2. Накопление продуктов олигомеризации изобутилена во времени:
1 — $(C_4H_8)_2$, 2 — $(C_4H_8)_{n>3}$, 3 — $(C_4H_8)_n$, 4 — $\Sigma(C_4H_8)_n$; $CuSO_4 \cdot 1,7HCl - 4,2$ г, пентан, 22°

гетерофазной полимеризации [9, 10] (при условии возбуждения процесса HCl, находящимся либо в объеме частиц, либо на их поверхности), так как точное определение скорости олигомеризации затруднено. Поэтому можно предположить, что в реакции инициирования участвует только часть молекул HCl аддукта.

Опыты по олигомеризации изобутилена в присутствии $CuSO_4 \cdot 1,75DCl$ действительно показали, что эффективность инициирования ($f=0,24$) сравнительно невысока, и кажущиеся высокие выходы олигомеров на моль кислоты (табл. 3) связаны с эффективной передачей цепи на мономер (~100 актов передачи цепи на 7 актов инициирования для $CuSO_4 \cdot 1,75DCl$).

Таким образом, за инициирующую активность $CuSO_4 \cdot nHCl$ ответственна сравнительно невысокая концентрация кислотных центров, пропорциональная общему содержанию HCl при значениях $n > 0,5$. Эти центры характеризуются приблизительно одинаковой активностью, о чем свидетельствуют простые кинетические зависимости накопления олигомеров изобутилена (рис. 2).

Инициирование олигомеризации протонами аддукта HCl, доказанное введением дейтериевой метки (появление молекулярных ионов с массовым числом 169 в масс-спектрах олигомеров, полос поглощения с ν_{C-D} при 2150 и 2190 cm^{-1} в ИК-спектрах), и передача цепи на мономер без участия аддукта объясняют влияние природы растворителя в этом процессе.

Таблица 2

Экспериментальные значения поверхности соли s_c и аддуктов s_a и расчетные значения эффективной суммарной поверхности HCl-аддуктов S_{HCl}

| Соль и аддукт на ее основе | Вес соли и аддукта, г | Вес HCl, г | s_c и s_a , $\text{м}^2/\text{г}$ | s_c/s_a | S_{HCl}^* , $\text{м}^2/\text{г}$ |
|----------------------------|-----------------------|------------|---------------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| CuSO ₄ | 0,078 | 0,004 | 280 | 1,1 | 61 |
| CuSO ₄ ·0,23HCl | 0,082 | — | 261 | — | — |
| CuSO ₄ | 0,071 | 0,027 | 285 | 6 | 488 |
| CuSO ₄ ·1,69HCl | 0,098 | — | 48 | — | — |
| CuSO ₄ | 0,0524 | — | 268 | — | — |
| CuSO ₄ ·1,81HCl | 0,0740 | 0,0216 | 25 | 11 | 508 |
| CuSO ₄ | 0,0357 | — | 286 | — | — |
| CuSO ₄ ·1,96HCl | 0,0517 | 0,016 | 9 | 32 | 530 |

* При расчете молекула HCl представлена плоской проекцией сферы с радиусом 1,81 Å (вандерваальсов радиус Cl⁻).

Таблица 3

Влияние растворителя на выход продуктов и содержание триизобутиленов
(CuSO₄·1,7HCl=1,2 г, 22°, 1 час)

| Растворитель | Выход, г | (C ₄ H ₉) ₃ , вес.% * | Выход (C ₄ H ₉) ₃ , моль/моль HCl |
|----------------------|----------|---|---|
| Гептан | 9,9 | 73 | 4,1 |
| Нитрометан | 6,7 | 62 | 2,3 |
| Трет.бутилхлорид | 6,6 | 68 | 2,5 |
| Бензол | 3,0 | 32,6 (9,2) | 0,6 |
| Толуол | 8,8 | 15 (48) | 0,8 |
| 1,2,3-Триметилбензол | 3,3 | 26,5 | 0,5 |
| Диэтиловый эфир | — | — | — |

* В скобках приведено содержаниеmonoалкилпроизводных растворителей, идентифицированных по УФ- и ПМР-спектрам.

Из табл. 3 следует, что по мере увеличения основности растворителя выход продуктов реакции и содержание триизобутиленов падают вплоть до полного ингибирования процесса в диэтиловом эфире. Исключение составляет толуол, для которого высокий выход продуктов связан с активным участием растворителя в реакции алкилирования. Вышеуказанные факты свидетельствуют об электрофильной природе олигомеризации изобутилена под действием аддуктов CuSO₄ с HCl.

Следует отметить, что применение полярного растворителя (нитрометан) не позволяет увеличить активность инициирующей системы (табл. 3), как это наблюдалось при полимеризации стирола в нитрометане в присутствии HCl [3]. По-видимому, в этом проявляется специфическое влияние поверхности аддукта в процессе олигомеризации изобутилена.

Состав продуктов реакции (олигомеры с 8–24 атомами углерода) типичен для олигомеризации изобутилена на кислых катализаторах (H₂SO₄, H₃PO₄) [1]. В частности, как видно из табл. 4, изомерный состав олигомеров C₁₂ указывает на наличие разветвленных структур: 2-неопентил-4,4-диметилпентена-1 (I), 2,2,4,6,6-пентаметилгептена-3 (II) и 2,4,4,6,6-пентаметилгептена-2 (III) (в соотношении 2:2:1) при отсутствии α -изомера.

Трет.хлористый бутил, появляющийся в начальной стадии олигомеризации в количестве ~2%, образуется, вероятно, в результате побочной реакции отщепления аддукта HCl в раствор. Его концентрация несколько растет при повышении температуры олигомеризации.

Таблица 4

Изомерный состав олигомеров C₁₂

| Соединение, № | Изомеры C ₁₂ H ₂₄ | Данные ПМР-спектров | | | Количество протонов | Характеристика частоты в ИК-спектрах, см ⁻¹ |
|---------------|--|---|---------------------------|----------------|---------------------|--|
| | | группа | δ _{эксп.} , м.д. | δ, м.д. по [1] | | |
| I | $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | (CH ₃) ₃ C | 0,85 | 0,97 | 18 | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 3084 |
| | | CH ₂ -C=C | 1,88 | 1,97 | 4 | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ 898 |
| II | $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | CH ₂ =C | 4,72 | 4,8 | 2 | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1643 |
| | | (CH ₃) ₃ C-CH ₂ | 0,88 | 0,9 | 9 | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1675 |
| III | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{C} \\ & & \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$ | (CH ₃) ₃ C-CH | 1,06 | 1,1 | 9 | (пл.) |
| | | CH ₃ -C=C | 1,77 | 1,8 | 3 | $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 860 |
| | | CH ₂ | — | 1,85 | 2 | |
| | | HC=C | 5,05 | 5,1 | 1 | |
| | | CH ₂ | 1,45 | — | 2 | $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 1675 |
| | | C=C-CH ₂ | 1,70 | — | 6 | $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 860 |
| | | HC=C | 5,05 | — | 1 | |

Полученные данные позволяют высказать общие соображения о механизме олигомеризации изобутилена в присутствии CuSO₄·nHCl. Центры олигомеризации представляют собой метастабильные структуры, состоящие из HCl и связанных с ним координационно-ненасыщенных атомов Cu, аналогичные структурам не полностью дегидратированных сульфатов меди, никеля и др. металлов [12]. Поляризация связей H-Cl при координации ($\Delta\nu_{\text{H}-\text{Cl}}$ на 380 см⁻¹ в длинноволновую область по сравнению с газообразным HCl [4]) облегчает взаимодействие атомов водорода с изобутиленом. Поверхность аддукта приобретает при этом отрицательный заряд (за счет Cl⁻) и выполняет роль электростатического стабилизатора ионов карбения аналогично полярному растворителю при полимеризации в растворе. Одновременное сочетание в аддукте свойств кислотной поверхности и отрицательно заряженной полярной среды (может затруднять доступ мономера к кислотным центрам) объясняет инициирующую активность аддукта и характер влияния полярного растворителя.

Таким образом, активация молекул HCl при образовании аддуктов с CuSO₄ (индивидуальная соль инертна к изобутилену в условиях эксперимента) сообщает им способность к инициированию олигомеризации изобутилена, которая наряду с общими признаками кислотно-возбуждаемых процессов имеет и некоторые специфические отличия, связанные с гетерогенностью системы. Аддукты CuSO₄·nHCl представляют собой новый тип кислотных инициаторов, твердый носитель которых принципиально изменяет свойства координированной с ним кислоты.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

Литература

- Ф. Азингер, Химия и технология моноолефинов, Гостонтехиздат, 1960.
- B. T. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1998, 1934.
- Cationic polymerisation and related complexes, ed. by P. N. Plesh, Cambridge, 1953.
- Ю. Б. Ясман, Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер, Ж. общ. химии, 46, 1665, 1976.
- А. Л. Клячко-Гуревич, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1884.
- Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
- М. Ф. Шостаковский, В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, Р. Г. Мирков, А. И. Июткин, Высокомолек. соед., A13, 753, 1971.
- А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, А. А. Правилова, Практическое руководство по определению молекулярных весов и МВР полимеров, «Химия», 1964.
- Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.

10. H. S. Mickley, A. C. Michaels, A. Z. Moore, J. Polymer Sci., 60, 121, 1962.
 11. J. P. Kennedy, S. Rengachary, Advances in Polymer Science, Berlin — Heidelberg — New York, 1974, p. 13.
 12. J. Coing-Boyat, G. Bassi, Compt. Rend., 256, 1482, 1963.
-

ISOBUTHELENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF ADDUCTS OF COPPER SULPHATE WITH HYDROGEN CHLORIDE

Sangalov Yu. A., Yasman Yu. B., Khudajberdina S. I.,
Itkaeva E. M., Minsk K. S.

Summary

Hydrogen chloride usually being characterized by 1 : 1 addition to cationic-type monomers is capable to initiate the isobuthelene electrophilic polymerization when being in complex with CuSO₄. The initiator activity of adducts CuSO₄·nHCl with n≤2 depends on the HCl content, reaction temperature and the solvent nature having typically Brönsted character. Relatively low efficiency of the initiation of isobuthylene oligomerization depends on the heterogeneity of CuSO₄·nHCl — the acidic initiator of new type in which the reactivity of HCl is changed being activated by CuSO₄.