

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочервинский В. В., Загайнов Б. М., Соколов В. Г., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 794.
2. Загайнов Б. М., Кочервинский В. В. В кн.: Тезисы докладов республиканской конференции «Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве». Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1976, вып. 3, с. 122.
3. Феррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье - спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 51.
4. Загайнов В. М., Емельянов М. И. В кн.: Некоторые вопросы физики жидкости. Казань: Казанский гос. ун-т, 1979, сб. 7, с. 93.
5. Антокольский Г. Л., Михайлов И. Г., Шутилов В. А. Высокомолек. соед. Б., 1969, т. 11, № 3, с. 229.
6. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Николаев Б. П., Павлов А. Д., Фоканов В. П. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1971, вып. 4, с. 90.
7. DeWitt T. W., Markovitz H., Padden F. J., Lapas L. J. J. Colloid Sci., 1955, v. 10, № 1, p. 174.
8. Диброва А. К., Прозорова Г. Е., Щетинин А. М., Папков С. П. Хим. волокна, 1973, № 2, с. 9.
9. Прозорова Г. Е., Диброва А. К., Калашник А. Т., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. Хим. волокна, 1976, № 5, с. 38.
10. Папков С. П., Диброва А. К. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1962.
11. Дериновский В. С., Маклаков А. И., Зоммер М. М., Косточки А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1306.
12. Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михеleva Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1516.
13. Азанчев Н. М., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1574.
14. Douglass D. C., McBrierty V. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 9, p. 4085.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
21.V.1981

УДК 541(64+49):547.313.3

КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ С ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Комарова О. И., Плужнов С. К., Давыдова С. Л.,
Сметаник В. И., Кабанов В. А.

В последние годы катализ комплексными соединениями переходных металлов, закрепленных на полимерных лигандах, привлекает все большее внимание исследователей.

Известно [1, 2], что комплексы солей никеля с поли-4-винилпиридином (**П-4-ВП**) и поли-2-винилпиридином (**П-2-ВП**) в сочетании с алюминийорганическими соединениями являются достаточно активными катализаторами димеризации олефинов. Эти комплексы выполняют функцию активных центров в никелевых гель-иммобилизованных катализитических системах [3]. В работах [4, 5] описано получение и состав комплексов П-4-ВП и П-2-ВП с солями переходных металлов, в том числе и с солями никеля. Однако в литературе отсутствуют сведения о получении комплексов солей никеля с поли-2-метил-5-винилпиридином (**ПМВП**) и об их катализитических свойствах. В то же время использование в вышеуказанных целях наиболее доступного из поливинилпиридинов безусловно представляет большой практический и научный интерес.

Настоящая работа посвящена получению никелевых комплексов на основе ПМВП, определению их состава, изучению некоторых свойств и оценке их катализитической активности в реакции димеризации пропилена.

Таблица 1

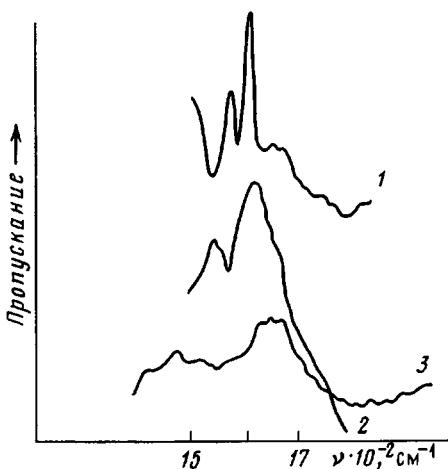
Синтез комплексов солей никеля с ПМВП

полимер-носитель	Состав исходной смеси				молекулярное соотношение N : Ni	Состав полученных комплексов								
	молекулярное соотношение N : Ni	$M \cdot 10^{-4}$	соль никеля			элементный состав								
						вычислено, %				найдено, %				
						C	H	N	Ni	C	H	N	Ni	
ПМВП	1 : 2	10	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2 : 1	47,56	5,45	6,94	13,53	48,64	5,25	7,01	13,30		
	1 : 1		$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	2 : 1	63,07	6,47	5,66	11,87	62,51	6,74	5,35	11,46		
ПМВП – ПС-14	1 : 2	5	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2 : 1	49,61	5,65	6,33	13,88	49,08	6,02	6,38	14,59		
ПМВП – ПС-32	1 : 1	9	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2 : 1	57,28	5,94	5,42	11,58	57,78	5,94	5,00	12,00		
			$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	2 : 1	68,00	6,69	4,45	9,67	64,90	6,94	3,70	9,15		

ПМВП получали радикальной полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина (т. кип. 75°/2 кПа, n_D^{20} 1,5452) в метаноле при 20%-ной концентрации мономера в присутствии $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л инициатора ДАК при 60° в течение 40 ч в отсутствие воздуха. Полимер осаждали в эфир, переосаждение проводили из дioxсана в дистиллированную воду, сушили в вакуумном экскаторе над CaCl_2 и NaOH .

ММ определяли вискозиметрически в метаноле по методике [6].

Сополимеры МВП со стиролом получали радикальной сополимеризацией двух мономеров [7]. Были использованы сополимеры, содержащие 14 (ПМВП – ПС-14)



ИК-спектры поглощения ПМВП (1) и его комплексов с ацетилацетонатом (2) и хлоридом никеля (3)

и 32 вес. % (ПМВП – ПС-32) стирола, содержание которого в сополимерах определяли методом ЯМР.

Синтез комплексов с ацетилацетонатом никеля проводили в толуоле (исходные концентрации компонентов 2%) прибавлением раствора полимера к раствору соли при комнатной температуре. Выпавшие осадки центрифугировали, затем экстрагировали в аппарате Сокслетта толуолом, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. Для получения комплекса с $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ готовили 2%-ные растворы исходных реагентов в метаноле. Осаждением смеси этих растворов в диэтиловый эфир получали осадок, который тщательно промывали смесью метанола с диэтиловым эфиром (1 : 4), затем эфиrom и сушили также в вакууме. В случае сополимеров комплексы получали непосредственно из растворов исходных реагентов в вышеуказанной смеси метанола и диэтилового эфира, в которой образующиеся комплексы выпадают; последующее выделение проводили идентично предыдущему. Комплексы идентифицировали методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Синтезированные комплексы представляли собой порошки сине-серого (комплексы с NiCl_2) или светло-зеленого цвета (комплексы с ацетилацетонатом никеля). В отличие от комплексов с П-4-ВП они растворяются в метаноле.

В табл. 1 приведены условия получения этих комплексов и их состав, определенный элементным анализом. Во всех полученных комплексах мольное соотношение $\text{N} : \text{Ni} = 2 : 1$, т. е. каждый атом никеля комплексно связан с двумя пиридиновыми кольцами. В ИК-спектрах комплексов (рис. 1) наблюдалось смещение полосы 1600 см^{-1} , соответствующей колебаниям $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ свободного пиридинового кольца, на 20 см^{-1} , что свидетельствует об образовании комплексной связи $\text{N}-\text{Ni}$ [4].

Димеризацию пропилена в присутствии никелевых комплексов ПМВП проводили в стеклянных реакторах периодического действия, снабженных механической мешалкой, в среде гептана по методике [3]. В качестве сокатализатора использовали растворы диизобутилалюминийхлорида (ДИБАХ) или этилалюминийхлорида (ЭАДХ) в гептане.

Таблица 2

Сравнение катализитической активности различных комплексов никеля
в димеризации пропилена
(Растворитель гептан, $p=0,17 \text{ МПа}, 30^\circ$)

Катализатор		Сокатализатор	Мольное соотношение $\text{Al} : \text{Ni}$	$v_{\text{ст}}, \text{г пропи-лен}/\text{г Ni}\cdot\text{ч}$
полимер-носитель	соль никеля			
ПМВП	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	ЭАДХ ДИБАХ	25 15	1800 2000
ПМВП – ПС-14	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЭАДХ	25	3086
ПМВП – ПС-32	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	ЭАДХ ДИБАХ	25 15	1800 2400
П-4-ВП	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	ДИБАХ	10	2200
П-2-ВП	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЭАДХ	10	1600

В табл. 2 представлены данные о стационарной скорости димеризации пропилена $v_{\text{ст}}$ в присутствии указанных полимерных комплексов. Для сравнения приводятся данные об активности никелевых комплексов П-4-ВП и П-2-ВП. Из таблицы следует, что активность никелевых комплексов ПМВП и ПМВП – ПС близка к активности комплексов П-4-ВП и П-2-ВП. Продукты, полученные при димеризации пропилена на изученных никелевых комплексах, содержат 70–72% метилпентенов, что соответствует составу продуктов димеризации, полученных на никелевых комплексах П-4-ВП.

Таким образом, из приведенных результатов видно, что полимерные лиганды на основе ПМВП могут быть эффективно использованы для создания металлокомплексных полимерных катализитических систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Рэгг П. Л. Пат. 315348 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1971, № 28.
- Дани Г. Ф. Пат. 37337474 (США).—Опубл. в РЖХим., 1974, 7Н16.
- Кабанов В. А., Мартынова М. А., Плужнов С. К., Сметанюк В. И., Чедия Р. В. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 4, с. 1042.
- Biedermann H. G., Obwander J., Wichtmann K. Z. Naturforsch., 1972, B. 27, S. 1332.
- Biedermann H. G., Griessl E., Wichtmann K. Die Makromolek. Chem., 1973, B. 172, S. 49.
- Miura M., Kulota Y., Masurukawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, № 2, p. 316.
- Кабанов В. А., Кирш Ю. Э., Комарова О. П., Динабург В. А., Никанчикова Е. А., Сулакова Л. И., Богачева В. П. А. с. 547711 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 7.

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

Поступила в редакцию
27.V.1981