

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ Rh И Pd

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Л. И. САГРАДЯН, Т. С. ЭЛБАКЯН и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Ереванской политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 II 1983

Несмотря на трудности полимеризации галогидсодержащих мономеров на катализаторах типа Циглера-Натта, к настоящему времени описан ряд металлоорганических катализаторов их полимеризации. Соединения Ti, Ni, Sn с σ - или π -алильной связью M-C полимеризуют хлоропрен, 2,3-дихлорбутадиев, а также винилхлорид в среде ароматических, алифатических и хлорированных углеводородов [1, 2]. Однако эти катализаторы неустойчивы, применять их необходимо непосредственно после приготовления в углеводородной среде, в атмосфере инертных газов, поскольку они весьма чувствительны к действию кислорода и влаги. В последнее время в гомогенном катализе появились новые водорастворимые металлоорганические комплексы переходных металлов [3]. Они имеют высокую каталитическую активность и стереоспецифичность, что создает возможность осуществлять стереополимеризацию диенов и олефинов в водной среде.

В качестве диенового мономера нами был выбран хлоропрен, т. к. в ряду промышленных диеновых мономеров, в плане стереополимеризации он является самым «неподдающимся».

Экспериментальные данные показывают, что комплексы Rh и Pd с сульфированными фосфинами $\text{ClRh}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{ClRh}(\text{dpm})_2$ и $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{dpm})_2$ (лигандом является $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ -dpm, дифенилфосфинбензол-*m*-сульфонат), устойчивые при хранении на воздухе, полимеризуют хлоропрен в водной среде при комнатной температуре, в атмосфере воздуха (табл.).

Таблица

Полимеризация хлоропрена в водной среде в присутствии водорастворимых комплексов Rh и Pd. Условия реакции; 10 г хлоропрена, 1 г эмульгатора Е-30, $t=40^\circ$, вода 10 мл

Катализатор, г	Регулятор (RSH)*, мл	Время, ч	Конверсия, %	Растворимость полимера в C_2H_5 , CHCl_3 , CCl_4
$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{dpm})_2$ 0,05	1,0	0,5	90	растворим
$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{dpm})_2$ 0,05	1,0	2	96	растворим
$\text{ClRh}(\text{dpm})_2$ 0,01	—	2	100	нерастворим
$\text{ClRh}(\text{dpm})_2$ 0,05	1,0	2	90	растворим

* $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$.

Использование регулятора роста цепи позволило получить растворимые полимеры с молекулярной массой 150000—250000, содержание хлора 35%. Понижение содержания хлора в полимере (вместо теоретического 40%) обусловлено тем, что в структуру реального полимера включаются молекулы регулятора, одновременно не исключается возможность дегидрохлорирования. Характерные полосы ИК спектров полихлоропрена, см^{-1} : 1660 (валент. $\text{C}=\text{C}$), 1430—1440 (*транс*-гош конформ. CH_2), 825 (деформац. CH в плоскости $\perp \text{C}=\text{C}$), 780 (деформац. маятниковые CH_2), 650—670 (CCl) показывают, что полимер имеет *транс*-1,4-строение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. СССР № 471024, Бюлл. изобр. № 23 (1978).
2. И. Ш. Гузман, Э. Н. Зябдовская, Н. Н. Чигир, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, ВМС, А-19 2793 (1977).
3. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.*, 2, 137 (1978).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 479—480 (1983 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.138.2.247

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПИРАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Ранее нами было показано, что электрохимическим методом можно синтезировать пиразольные полихелаты цинка и кобальта, а также 3(5)-метилпиразолат ановалентной меди в органических растворителях (метанол, этанол, ДМФА, ацетонитрил) [1, 2].

В настоящем сообщении приводятся данные электрохимического синтеза пиразольных полихелатов цинка, кобальта и меди в водной среде, что намного упрощает технологию процесса, исключает применение дорогих и токсичных органических соединений, сохраняя чистоту и количественные выходы конечных продуктов.

В ходе электролиза происходит анодное растворение металла с образованием катионов, входящих в реакцию с лигандом. В результате получают полихелаты.

