

Список литературы

1. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Варакина Ю.Б. // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.319.– №3 – С.157–161.
2. Бондалетов В.Г., Троян А.А., Кухленкова Н.О., Огородников В.Д. // Ползуновский вестник, 2013.– №1 – С.33–37.
3. Кухленкова Н.О., Троян А.А., Бондалетов В.Г. // Сборник материалов XVII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 7–11 Апреля 2014.– С.49–51.

Полимеризация дициклопентадиена под действием многокомпонентных комплексов на основе титаноцена

Ж.Б. Базарова, Е.Р. Кислицкая, К.А. Анюшина,
А.С. Меховникова, Д.А. Курская

Научные руководители – к.х.н., доцент А.А. Ляпков;
к.х.н., старший преподаватель Л.С. Сорока

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, zhargunia@mail.ru*

Пиролиз углеводородного сырья является одним из наиболее распространенных способов получения низших олефинов. Процессы получения низших олефинов сопровождаются образованием порядка 20 % побочных продуктов, в том числе жидких продуктов пиролиза.

Дициклопентадиен (далее ДЦПД) – это один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза, его содержание в различных фракциях может достигать 50 % [1]. Из наиболее последних направлений использования ДЦПД является его полимеризация, в результате которой получается полидициклопентадиен (далее ПДЦПД) [2].

В данной работе исследована возможность применения бис(циклопентадиенил)титан дихлорида (далее Cp_2TiCl_2) совместно с диэтилалюминий хлоридом (далее AlEt_2Cl) и TiCl_4 в гомогенных каталитических системах ионной полимеризации ДЦПД.

Для изучения полимеризации ДЦПД использовали термометрический метод [3]. ИК-спектры полученных полимеров снимали на ИК-Фурье спектрометре СИМЕКС ФТ-801.

В качестве растворителя использовали абсолютированный толуол. ДЦПД фирмы Hangzhou Uniwise International Co. Ltd. с содержанием основного вещества 99% очищали перегонкой под давлением ~6,6 кПа от стабилизатора. Cp_2TiCl_2 фирмы Merck Schuchardt OHG с содержанием основного вещества 99% использовали без дополнительной очист-

ки. AlEt_2Cl использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией $0,232 \text{ г/см}^3$. TiCl_4 с плотностью $1,727 \text{ г/см}^3$ и содержанием основного вещества $99,9\%$ использовали без дополнительной очистки. Все рабочие растворы готовили до необходимой концентрации разбавлением основного сухим растворителем.

Катионную полимеризацию ДЦПД с использованием гомогенного каталитического комплекса состоящего из Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl проводили добавлением к раствору мономера в толуоле компонентов каталитической системы.

Исходя из предположения, что стадия роста цепи протекает как реакция псевдопервого порядка, для каждого опыта рассчитывали наблюдаемую константу реакции, строя график экспериментальной кривой в полулогарифмических координатах [3]. В результате значение наблюдаемой константы скорости полимеризации ДЦПД в растворе толуола под действием каталитической системы Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl , получилось равным $0,0056 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$.

Полимеризацию ДЦПД с использованием гомогенного каталитического комплекса состоящего из Cr_2TiCl_2 , AlEt_2Cl и TiCl_4 проводили двумя способами, отличающимися порядком добавления каталитического комплекса.

В первом случае добавляли приготовленный каталитический комплекс, состоящий из Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl к раствору мономера в толуоле. После стабилизации температурного режима в системе добавляли необходимое количество TiCl_4 .

Во втором случае добавляли к раствору мономера в толуоле свежеприготовленный раствор каталитического комплекса, содержащий из Cr_2TiCl_2 , AlEt_2Cl и TiCl_4 .

Значения константы скорости полимеризации ДЦПД в растворе толуола под действием каталитической системы Cr_2TiCl_2 , AlEt_2Cl и TiCl_4 , соответственно равны $0,0079$ и $0,0097 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ для первого случая и $0,011 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ для второго случая.

Полученные полимеры ПДЦПД были выделены переосаждением в этиловом спирте, высушены и исследованы с использованием ИК-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров показал, что продукты полимеризации ДЦПД с использованием данных каталитических систем близки по составу с ПДЦПД. В ИК-спектрах особенно показательна в этом смысле область длин волн $690\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, в которой проявляются внеплоскостные деформационные колебания C-H связи, позволяющая оценить количество звеньев с различным замещением в кольце.

Список литературы

1. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Борисов Г. В. // Фундаментальные исследования, 2013.– №8–3. С.655–659.
2. Седова С.Н. Автореф. дис... канд. техн.– Наук: Казань, 2011.– 27 с.
3. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Огородников В.Д. // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.105–111.

Исследование комплексообразования титаноцена с диэтилалюминийхлоридом

Ж.Б. Базарова

Научные руководители – к.х.н., старший преподаватель Л.С. Сорока;
к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, zhargunia@mail.ru*

В настоящее время большой интерес вызывает процесс катионной полимеризации дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе титана. Дициклопентадиен (ДЦПД) – побочный продукт производства этилена и пропилена, используется в качестве мономера для получения полимера с характерными свойствами – полидициклопентадиена [1]. Наибольшую известность получили каталитические системы на основе хлоридов титана и алюминийорганических соединений. На этих системах было проведено ряд работ по исследованию полимеризации ДЦПД [2–3]. Активность металлоценовых катализаторов в 2–5 раз превышает активность типичных катализаторов Циглера-Натта [4].

Известно, что каталитическая активность системы Cr_2TiCl_2 с алюминийорганическими соединениями определяется мольным соотношением компонентов каталитического комплекса. Скорость превращения в системе зависит не только от мольного соотношения $\text{Al}:\text{Ti}$, но также и от температуры. При соотношениях $\text{Al}:\text{Ti} < 1$ восстановление титана в трехвалентное состояние протекает медленно и не до конца [5]. По изменению спектров толуольных растворов Cr_2TiCl_2 и AlEt_2Cl в видимой области при комнатной температуре показано, что в течение первой минуты взаимодействия, образуется промежуточное соединение, которое постепенно распадается с образованием голубого комплекса. Образование комплексов алюминийорганических соединений с Cr_2TiRCl подтверждено методом ПМР.

Целью данной работы является исследование взаимодействия ти-