

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

На правах рукописи

УДК 541.64:66.095.26[921+936.4]:547.313.4:665.6/7(043.3)

Березяно
Иван Александрович

**ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ
СИНТЕЗА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОГО ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Минск, 2021

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и в Учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Научный руководитель: **Костюк Сергей Викторович**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Богданова Валентина Владимировна**
доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией огнетушащих материалов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Глоба Анастасия Ивановна
кандидат химических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Защита диссертации состоится «17» декабря 2021 г. на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402. e-mail: secr@ifoch.bas-net.by, тел./факс (+375-17) 272-16-79.

С диссертацией можно ознакомиться в Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» и на сайте <https://ifoch.by/avtoreferaty/>.

Автореферат разослан «16» ноября 2021 г.

Учёный секретарь
Совета по защите диссертаций,
кандидат химических наук



С.А. Праценко

ВВЕДЕНИЕ

Производство полиизобутилена (ПИБ) и материалов на его основе на сегодняшний день занимает значительный сегмент рынка полимеров. Это, в первую очередь, связано с набором уникальных свойств, которыми характеризуются полиизобутилен и его сополимеры, а именно: крайне низкая газопроницаемость, устойчивость к влаге и высокая химическая стабильность. При этом, среди многообразия производимых в промышленности полиизобутиленов особое место занимает низкомолекулярный полиизобутилен ($M_n \leq 5000$ г/моль) с высоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп (> 75 мол. %) (реакционноспособный полиизобутилен или РПИБ), который находит широкое применение в производстве беззольных присадок в моторные масла и топливо.

В настоящее время реакционноспособный полиизобутилен в промышленности получают с использованием каталитических систем на основе комплексов трифторида бора со спиртами в углеводородах при температуре -20°C , где в качестве мономера выступает изобутилен либо углеводородная фракция C_4 (содержание изобутилена – 46 масс. %). Однако, данный способ синтеза РПИБ характеризуется рядом недостатков: применение газообразного, токсичного и коррозионно-активного BF_3 , а также отрицательная температура процесса, что сопряжено с дополнительными экономическими затратами в производстве. Кроме того, функциональность (содержание экзо-олефиновых концевых групп) получаемого таким образом полиизобутилена не превышает 80 мол. %. В этой связи, поиск новых, более дешёвых и в то же время активных, региоселективных, а также экологически безопасных каталитических систем для получения РПИБ является актуальным направлением в современной полимерной химии.

Кислотные ионные жидкости, наряду с жидкими координационными комплексами, в последние десятилетия привлекают всё больше внимания в контексте их применения в качестве катализаторов в различных химических превращениях, в том числе и в процессах катионной олигомеризации и полимеризации. Основными преимуществами данных катализаторов являются их низкая токсичность, термическая стабильность, а также ярко выраженные кислотные свойства. Вместе с тем, ионные жидкости и жидкие координационные комплексы, являясь полярными соединениями, имеют большой потенциал для их использования в процессах полимеризации в неполярных средах в условиях гетерогенного катализа. Поскольку данные катализаторы легко отделимы от реакционной массы, реализация данного подхода открывает возможность их повторного использования в синтезе.

Таким образом, актуальность настоящего диссертационного исследования обусловлена необходимостью разработки новых эффективных гетерогенных каталитических систем для проведения катионной полимеризации изобутилена

(ИБ) и фракции C_4 в неполярных средах с целью получения низкомолекулярного полиизобутилена с высоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп и узким молекулярно-массовым распределением.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами. Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016-2020 годы “2. Химический синтез и продукты”, утверждённым постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 № 190, а также приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2021-2025 годы “2. Биологические, медицинские, фармацевтические и химические технологии и производства”, утверждённым указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156.

Работа проводилась в лаборатории катализа полимеризационных процессов Учреждения Белорусского государственного университета “Научно исследовательский институт физико-химических проблем”, а также на кафедре высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета в рамках проектов ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (задание 6.39 “Направленный синтез функциональных гомополимеров, блок-сополимеров и более сложных макромолекулярных структур на основе мономеров из нефтехимического и возобновляемого (растительного) сырья”, подпрограмма “Полимерные материалы и технологии”, 2016–2018, № г.р. 20161375); ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия“ (задание 2.1.01.03 “Разработка новых гомогенных и гетерогенных каталитических систем для получения функционализированных полиизобутиленов и его блок-сополимеров”, подпрограммы “Химические технологии, процессы и реагенты“, 2021-2025, № г.р. 20210512); проектов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Направленный синтез функциональных полиизобутиленов в неполярных средах» по договору X15M-013 (2015-2017, № г.р. 20150903) и “Жидкие координационные комплексы в качестве катализаторов синтеза реакционноспособного полиизобутилена” по договору X20M-012 (2020-2022, № г.р. 20201115); договора № 28/88-80/10 с компанией BASF SE (Германия) “Новые катализаторы полимеризации изобутилена” (дополнительные соглашения VI – 2016, VII – 2017, VIII – 2018, IX – 2019, X – 2020, XI – 2021).

Цель и задачи исследования. Целью данной работы являлась разработка новых гетерогенных каталитических систем на основе кислотных ионных жидкостей и жидких координационных комплексов для синтеза в неполярных средах реакционноспособного полиизобутилена, а также

установление механизма полимеризации изобутилена в присутствии исследуемых каталитических систем.

Реализация поставленной цели достигалась решением следующих задач:

- изучить закономерности протекания катионной полимеризации изобутилена в *n*-гексане в присутствии кислотной ионной жидкости на основе [C₂mim]Cl и AlCl₃;
- оценить активность ряда кислотных ионных жидкостей на основе солей 1,3-диалкил имидазолия и различных кислот Льюиса (AlBr₃, GaCl₃, FeCl₃, TiCl₄, VBr₃) в катионной полимеризации изобутилена в *n*-гексане, а также определить критерии для выбора наиболее активных и региоселективных катализаторов синтеза РПИБ;
- исследовать катионную полимеризацию фракции C₄ в *n*-гексане в присутствии каталитической системы [C₂mim]Cl–1,5FeCl₃/ⁱPr₂O и выявить её ключевые особенности;
- изучить влияние алкилгалогенидов (^tBuCl, CumCl), а также ароматических соединений (бензол, толуол, мезитилен) на катионную полимеризацию изобутилена в *n*-гексане в присутствии каталитической системы [C₂mim]Cl–1,5FeCl₃/ⁱPr₂O;
- разработать каталитические системы на основе жидких координационных комплексов, включающих в свой состав молекулу донора P(O)R₃ (R = октил, фенил), кислоту Льюиса, и простой эфир для получения реакционноспособного полиизобутилена в *n*-гексане, а также установить механизм полимеризации в данных условиях.

Объектами исследования были мономеры (изобутилен, фракция C₄), ионные жидкости (3-метил-1-этилимидазолий хлорид–1,5AlCl₃, 3-метил-1-этилимидазолий хлорид–1,5FeCl₃, 3-метил-1-этилимидазолий хлорид–1,5GaCl₃, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид–1,5TiCl₄, 3-метил-1-этилимидазолий хлорид–1,5VBr₃, жидкие координационные комплексы (три-*n*-октилфосфин оксид–1,5AlCl₃, три-*n*-октилфосфин оксид–1,5FeCl₃, три-*n*-октилфосфин оксид–1,5TiCl₄, три-*n*-фенилфосфин оксид–1,5AlCl₃), простые эфиры (диизопропиловый эфир, 2,2'-дихлорэтиловый эфир, 2-хлорэтилэтиловый эфир), инициаторы (2-хлор-2-метилпропан, 2-фенил 2-хлорпропан), *n*-гексан.

Предметом исследования являлись катионная полимеризация изобутилена и фракции C₄ в *n*-гексане, её механизм и кинетика, конверсия мономера, молекулярно-массовые характеристики и функциональность полученных полимеров, активность и региоселективность каталитических систем на основе ионных жидкостей и жидких координационных комплексов.

Выбор объектов исследования был связан с отсутствием эффективных каталитических систем, позволяющих проводить гетерогенную катионную полимеризацию изобутилена и фракции C₄ в *n*-гексане с образованием

низкомолекулярного полиизобутилена с высоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп и узким молекулярно-массовым распределением.

Научная новизна. Впервые систематически исследована катионная полимеризация изобутилена и фракции C_4 в *n*-гексане в присутствии кислотных ионных жидкостей на основе кислот Льюиса в качестве катализаторов. Установлена корреляция между природой кислоты Льюиса/эфира и конверсией мономера, а также региоселективностью соответствующей каталитической системы в полимеризации изобутилена. Показано, что обработка реакционной смеси ультразвуком и “старение” катализатора, а также введение алкилгалогенидов и ароматических соединений способствует существенному ускорению полимеризации. В результате были разработаны принципиально новые эффективные иницирующие системы на основе ионных жидкостей и простых эфиров, позволяющие получать реакционноспособный полиизобутилен в неполярных средах при температуре 0°C и высокой концентрации мономера ($[\text{ИБ}] = 5,2$ моль/л).

Был синтезирован ряд жидких координационных комплексов на основе фосфорсодержащих донорных молекул и кислот Льюиса. С использованием методов компьютерного моделирования доказано образование жидких координационных комплексов в результате взаимодействия три-*n*-октилфосфин оксида с хлоридами алюминия и железа (III). При этом комплекс три-*n*-октилфосфин оксид– $1,5\text{FeCl}_3$ был получен впервые. Среди синтезированных жидких координационных комплексов трифенилфосфин оксид– $1,5\text{AlCl}_3$, три-*n*-октилфосфин оксид– $1,5\text{AlCl}_3$, три-*n*-октилфосфин оксид– $1,5\text{FeCl}_3$ оказались наиболее активны в полимеризации изобутилена. На основе данных жидких координационных комплексов и простых эфиров разработаны новые каталитические системы для синтеза в неполярных средах реакционноспособного полиизобутилена в температурном диапазоне $0\text{--}20^\circ\text{C}$ и высокой концентрации мономера ($[\text{ИБ}] = 5,2$ моль/л).

Предложены механизмы катионной полимеризации изобутилена в *n*-гексане в присутствии иницирующих систем на основе кислотных ионных жидкостей, а также жидких координационных комплексов. Установлено, что при использовании обоих типов катализаторов реакции иницирования, роста и обрыва цепи в присутствии эфира протекают на границе раздела фаз, в результате чего образуется РПИБ с достаточно узким ММР, а разработанные катализаторы проявляют высокую региоселективность при низкой концентрации эфира в системе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый тип гетерогенных каталитических систем для синтеза реакционноспособного полиизобутилена в *n*-гексане на основе ионной жидкости 3-метил-1-этилимидазолий хлорид– $1,5\text{AlCl}_3$ и ${}^1\text{Pr}_2\text{O}$.

2. Закономерности катионной полимеризации изобутилена в *n*-гексане в присутствии ионных жидкостей на основе 3-метил-1-этилимидазолий хлорида и ряда кислот Льюиса (AlBr_3 , GaCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , VBr_3), состоящие в установлении влияния соотношения $[\text{Pr}_2\text{O}]/[\text{ИЖ}]$, а также воздействии ультразвука на конверсию мономера.

3. Предложенный метод полимеризации промышленной фракции C_4 на каталитической системе 3-метил-1-этилимидазолий хлорид– $1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$ и установление ключевых отличий процесса от полимеризации изобутилена.

4. Закономерности влияния третичных алкилгалогенидов и ароматических соединений на скорость катионной полимеризации изобутилена и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых на каталитической системе 3-метил-1-этилимидазолий хлорид– $1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$, которые позволили разработать эффективные иницирующие системы для получения РПИБ, характеризующегося низкой полидисперсностью, с высокой скоростью.

5. Метод синтеза РПИБ в неполярных средах с использованием каталитических систем нового типа на основе жидких координационных комплексов и простых эфиров.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных по теме диссертационной работы, проведении эксперимента, анализе полученных результатов и их интерпретации, подготовке публикаций и представлении результатов исследований на научных конференциях. Постановка задач, планирование экспериментальной работы, обсуждение полученных результатов, их обобщение и изложение в виде устных докладов и научных статей, осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях: 12th, 14th Saint-Petersburg young scientist conference “Modern problems of polymer science” (Saint-Petersburg, Russia, 2016, 2018), VII Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры-2017” (Москва, Россия, 2017), International symposium on ionic polymerization – IP 2017 (Durham, United Kingdom, 2017), International symposium on ionic polymerization – IP 2019 (Beijing, China, 2019), Baltic Polymer Symposium BPS-2017 (Tallinn, Estonia, 2017), Baltic Polymer Symposium BPS-2018 (Jurmala, Latvia, 2018), Baltic Polymer Symposium BPS-2019 (Vilnius, Lithuania, 2019).

Полученные в ходе выполнения диссертационного исследования результаты реализованы в лабораторном практикуме курса по выбору “Методы получения и исследования полимеров” для студентов 4-го курса химического факультета БГУ.

С использованием результатов диссертационной работы было выполнено 6 контрактов (2016-2021 гг.) с компанией BASF SE на общую сумму 210 000 евро, получен совместный патент.

Опубликование результатов диссертации. Основные результаты, полученные в ходе проведения диссертационного исследования, опубликованы в 14 научных работах, в том числе 5 статьях в рецензируемых международных научных журналах общим объёмом 5,5 авторских листа, 8 тезисах докладов и 1 международном патенте.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, перечня условных обозначений и сокращений, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 175 страницах, содержит 66 рисунков на 32 страницах, 49 таблиц на 22 страницах и 2 приложения на 2 страницах. Библиографический список включает 234 наименования цитируемой литературы и 14 публикаций соискателя на 50 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** рассмотрены основные закономерности, а также механизм катионной полимеризации. Обобщены и проанализированы литературные данные по основным подходам к синтезу реакционноспособного полиизобутилена (РПИБ) такие как: 1) методы с использованием “живой” катионной полимеризации; 2) применение комплексов металлов, ассоциированных со слабонуклеофильными противоионами для синтеза РПИБ; 3) использование каталитических систем на основе комплексов кислот Льюиса с электронодонорными соединениями для синтеза РПИБ. Также представлен краткий обзор таких классов соединений как кислотные ионные жидкости (ИЖ) и жидкие координационные комплексы (ЖКК), являющихся перспективными катализаторами для проведения электрофильных реакций в гетерогенных условиях.

Во **второй главе** содержится описание объектов исследования, вспомогательных веществ и способов их очистки. Подробно описаны методики синтеза инициаторов и катализаторов (ионных жидкостей и жидких координационных комплексов), а также РПИБ из изобутилена и углеводородной фракции C₄. В работе применялись следующие физико-химические методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), спектроскопия ЯМР ¹H, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), спектрофотометрия, рентгенофлуоресцентный анализ. Для установления химического состава синтезированных ЖКК проводили квантово-химические расчёты с использованием метода теории функционала плотности BP86/def2-SVP (геометрия молекул) и BP86/def2-TZVP (энергетические параметры).

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов по синтезу РПИБ в *n*-гексане в присутствии каталитических систем на основе кислотных ионных жидкостей и простых эфиров.

Полимеризация изобутилена, катализируемая [C₂mim]Cl–1,5AlCl₃. Полимеризацию изобутилена в присутствии ИЖ 3-метил-1-этилимидазолий хлорид–1,5AlCl₃ ([C₂mim]Cl–1,5AlCl₃) проводили в *n*-гексане при температуре 0°C и концентрации мономера [ИБ] = 5,2 моль/л. Показано, что каталитическая система [C₂mim]Cl–1,5AlCl₃ способствует синтезу ПИБ с широким молекулярно-массовым распределением (ММР) и низким содержанием экзо-олефиновых групп, тогда как введение простых эфиров в систему позволяет получать РПИБ (таблица 1). Среди исследованных эфиров использование диизопропилового эфира (ⁱPr₂O) является наиболее оптимальным, так как в этих условиях образуется РПИБ с относительно высокими выходом и содержанием концевых экзо-олефиновых групп (рисунок 1, рисунок 2).

Таблица 1. – Полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии [C₂mim]Cl–1,5AlCl₃ и простых эфиров¹⁾

Эфир	Конверсия, %	M _n (ГПХ), г/моль	M _w /M _n	Концевые группы, (мол. %)			
				экзо	эндо+три	тетра	PIBCl
–	100	1500	6,8	2	74	24	0
Bu ₂ O	12	9400	1,6	86	6	5	3
ⁱ Pr ₂ O	51	3900	2,0	92	4	3	1
^t BuOMe	90	2700	4,0	3	69	26	2

Примечания:

¹⁾ [[C₂mim]Cl–1,5AlCl₃] = 22 ммоль/л; [ИБ] = 5,2 моль/л; [эфир] = 11 ммоль/л; время – 30 минут; T = 0°C.

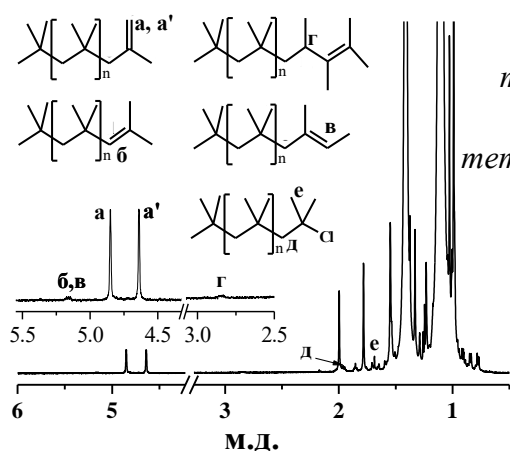


Рисунок 1. Спектр ЯМР ¹H полученного РПИБ

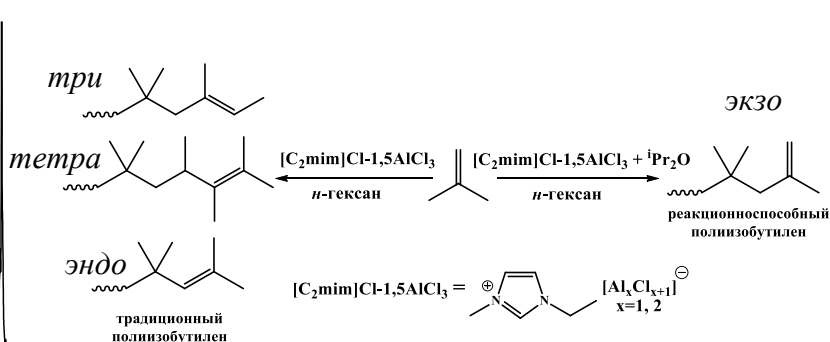


Рисунок 2. Катионная полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии [C₂mim]Cl–1,5AlCl₃

Кроме того, синтезируемый в данных условиях РПИБ характеризуется относительно узким и мономодальным ММР в отличие от полиизобутилена, полученного в условиях отсутствия эфира в системе (рисунок 3).

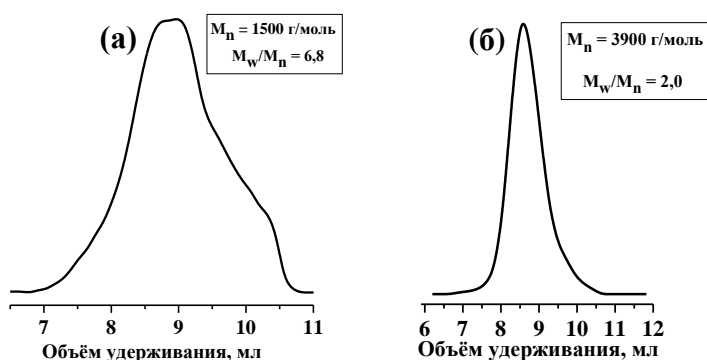


Рисунок 3. Гель-хроматограммы полиизобутиленов, синтезированных в присутствии $[C_2mim]Cl-1,5AlCl_3$ (а) и $[C_2mim]Cl-1,5AlCl_3/Pr_2O$ (б)

перед введением изобутилена способствует существенному увеличению скорости полимеризации ($> 90\%$ конверсии мономера за 120 минут) (рисунок 4 (а)). При этом содержание экзо-олефиновых концевых групп ($> 85\%$ мол. %) и молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n \leq 2,3$) синтезируемых полимеров практически не изменяется (рисунок 4 (б))

[1]. Следовательно, обработка ультразвуком приводит к уменьшению размера частиц ионной жидкости и, соответственно, увеличению удельной площади поверхности реакции, что в свою очередь способствует ускорению процесса полимеризации.

Полимеризация изобутилена в присутствии $[C_2mim]Cl-1,5MCl_3$ ($M = Ga, Fe$). С целью повышения скорости полимеризации и региоселективности гетерогенных катализаторов катионной полимеризации изобутилена был синтезирован ряд кислотных ионных жидкостей на основе солей 1,3-диалкил имидазолия и различных кислот Льюиса ($AlBr_3, GaCl_3, FeCl_3, TiCl_4, BBr_3$) [2]. Синтезированные ИЖ были протестированы в качестве катализаторов

Найдено, что, в отличие от полимеризации соинициируемой комплексами кислот Льюиса с простыми эфирами, катионная полимеризация изобутилена в присутствии $[C_2mim]Cl-1,5AlCl_3$ протекает гетерогенно на поверхности полярных частиц ионной жидкости. Ввиду этого, обработка реакционной смеси, содержащей *n*-гексан, iPr_2O и $[C_2mim]Cl-1,5AlCl_3$, ультразвуком в течение 3 минут

1 – реакционная смесь не обрабатывалась ультразвуком
2 – обработка ультразвуком в течение 3 минут

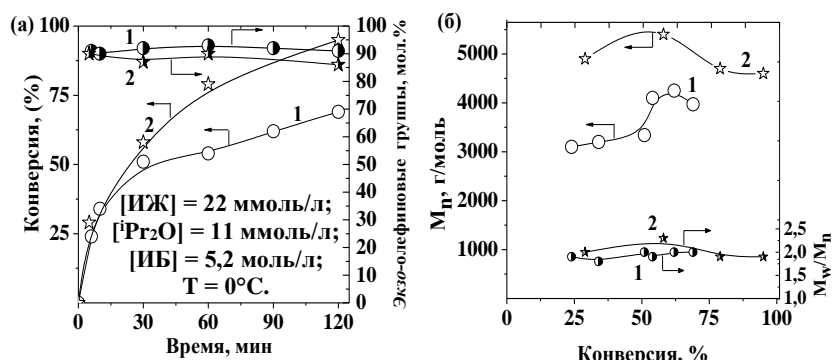


Рисунок 4. – Зависимость конверсии и содержания экзо-олефиновых концевых групп от времени (а) и зависимость M_n и M_w/M_n от конверсии (б) при полимеризации изобутилена в *n*-гексане в присутствии $[C_2mim]Cl-1,5AlCl_3/Pr_2O$

полимеризации изобутилена без введения в систему эфира. В результате было установлено, что ионные жидкости на основе AlBr_3 , FeCl_3 и GaCl_3 являются наиболее активными в полимеризации ИБ. Данные катализаторы далее были исследованы в сочетании с диизопропиловым эфиром для установления возможности получения РПИБ с узким ММР (таблица 2).

Таблица 2. – Полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии различных ионных жидкостей¹⁾

Ионная жидкость	Конв., %	M_n (ГПХ), г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, (мол. %)			
				<i>экзо</i>	<i>эндо+три</i>	<i>тетра</i>	PIVHal
$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{AlBr}_3$	18	5200	3,9	69	13	16	1 ²⁾
$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3$	18	1700	2,2	86	6	3	4 ²⁾
$[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{GaCl}_3$	21	2000	1,9	87	3	2	8

Примечания:

¹⁾ $[\text{ИЖ}] = 22$ ммоль/л; $[\text{Pr}_2\text{O}] = 11$ ммоль/л; $[\text{ИБ}] = 5,2$ моль/л; время – 30 минут; $T = 0^\circ\text{C}$;

²⁾ Образец содержит 1 мол. % “димерного” продукта.

Как следует из данных таблицы 2, ИЖ на основе GaCl_3 и FeCl_3 проявляют наибольшую региоселективность ($F_n(\text{экзо}) > 85$ мол. %), а также позволяют синтезировать РПИБ со среднечисловой молекулярной массой $M_n \leq 2000$ г/моль и относительно узким ММР ($M_w/M_n < 2,2$). Однако, скорость полимеризации ИБ в присутствии ИЖ на основе FeCl_3 и GaCl_3 оказалась существенно ниже, чем при использовании $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{AlCl}_3$. Для повышения скорости реакции было исследовано влияние соотношения $[\text{Pr}_2\text{O}]/[\text{ИЖ}]$ на процесс полимеризации. Так, уменьшение соотношения $[\text{Pr}_2\text{O}]/[\text{ИЖ}]$ за счёт снижения концентрации эфира или увеличения концентрации ИЖ, приводит к существенному росту конверсии мономера вплоть до количественной при $[\text{ИЖ}] = 44$ ммоль/л для обоих катализаторов. При этом уменьшение соотношения $[\text{Pr}_2\text{O}]/[\text{ИЖ}]$ для исследуемых каталитических систем до 0,25 существенно не влияет на функциональность и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых РПИБ (таблица 3).

Таблица 3. – Полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{MCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$) при различных соотношениях $[\text{Pr}_2\text{O}]/[\text{ИЖ}]$ ¹⁾

[ИЖ], ммоль/л	[эфир]/[ИЖ]	Конв., %	M_n (ГПХ), г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, (мол. %)			
					<i>экзо</i>	<i>эндо+три</i>	<i>тетра</i>	PIVCl
22 (Ga)	0,30	41	4300	1,9	80	6	3	11
44 (Ga)	0,25	100	2500	2,2	84	10	4	2
33 (Fe)	0,33	71	1600	2,6	85	8	6	1 ²⁾
44 (Fe)	0,25	95	1800	2,5	82	10	6	1 ²⁾

Примечания:

¹⁾ $[\text{ИБ}] = 5,2$ моль/л; время – 30 минут; $T = 0^\circ\text{C}$;

²⁾ Образец также содержит 1 мол. % “димерного” продукта.

Тем не менее, полная конверсия мономера достигается только за 30 минут. Такая невысокая скорость процесса связана с плохим диспергированием ИЖ (особенно в случае $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3$) в неполярном *n*-гексане (рисунок 5 (а, б)).

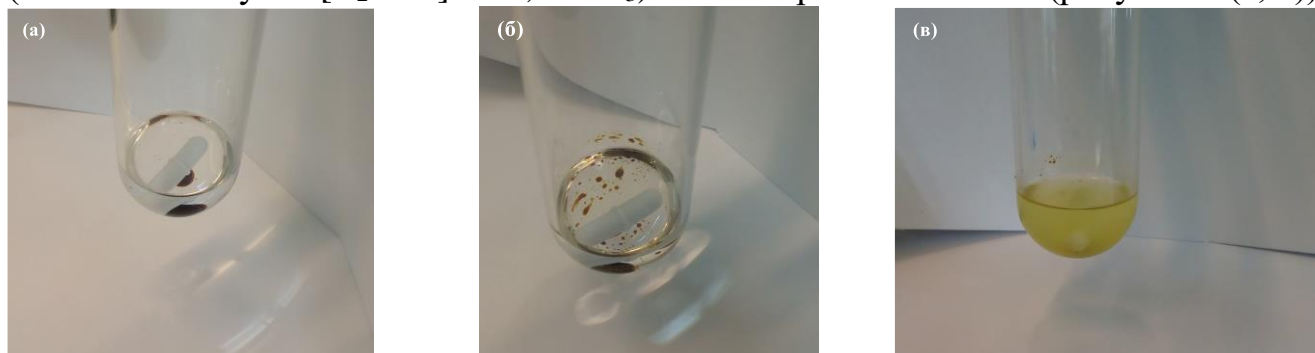


Рисунок 5. Фотографии смеси *n*-гексан/ $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$ сразу после добавления всех компонентов (а); после перемешивания в течение 3 минут (б); после обработки ультразвуком в течение 3 минут (в)

Для улучшения диспергирования ИЖ, как и в случае полимеризации ИБ в присутствии $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{AlCl}_3$, была применена обработка реакционной смеси ультразвуком в течение 3 минут. После данной процедуры наблюдалось образование относительно стабильной дисперсии частиц $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3$ в *n*-гексане (рисунок 5 (в)). В результате скорость полимеризации ИБ существенно увеличилась – высокая конверсия достигалась за 10-20 минут. Функциональность и молекулярно-массовые характеристики получаемого РПИБ при этом оставались практически идентичными (таблица 4).

Таблица 4. – Влияние обработки ультразвуком на полимеризацию изобутилена в *n*-гексане в присутствии $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3$ ¹⁾

Обработка ультразвуком	Время, мин	Конв., %	M_n (ГПХ), г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, (мол. %) ²⁾			
					экзо	эндо+три	тетра	PIBCl
нет	30	95	1800	2,5	87	8	3	1 ²⁾
да	10	76	2700	2,1	84	7	5	3 ²⁾
да	20	97	1900	2,3	82	8	8	1 ²⁾

Примечания:

¹⁾ $[\text{ИЖ}] = 44$ ммоль/л; $[\text{ИБ}] = 5,2$ моль/л; $[\text{Pr}_2\text{O}] = 11$ ммоль/л; $T = 0^\circ\text{C}$;

²⁾ Образец также содержит 1 мол. % “димерного” продукта.

Полимеризация фракции С₄ в присутствии $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$.

Учитывая высокую эффективность каталитической системы $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$ в синтезе РПИБ из чистого ИБ, актуальной задачей с промышленной точки зрения является также полимеризация фракции С₄, которая наряду с изобутиленом (45,7 масс. %) содержит также значительные количества бутена-1 (24,1 масс. %), а также смесь *цис*- и *транс*- изомеров бутена-2 (16,7 масс %). Полимеризация фракции С₄ проводилась в условиях, оптимальных для полимеризации ИБ (таблица 5).

Таблица 5. – Полимеризация изобутилена и фракции С₄ в *n*-гексане в присутствии [C₂mim]Cl–1,5FeCl₃/ⁱPr₂O¹⁾

Мономер, моль/л	Время, мин	Конверсия, %	M _n (ГПХ), г/моль	M _w /M _n	Концевые группы, (мол. %)			
					экзо	эндо+три	тетра	PIBCl
ИБ, 5,2	30	71	1600	2,6	84	8	6	1 ³⁾
ИБ, 5,2 ²⁾	30	93	1800	2,4	81	10	8	1
С ₄ , 3,8	30	24	2200	2,8	86	5	4	4 ³⁾
С ₄ , 3,8 ²⁾	30	51	2200	2,8	84	6	5	4 ³⁾
С ₄ , 3,8 ²⁾	60	78	2500	2,5	82	7	7	3 ³⁾

Примечания:

¹⁾ [ИЖ] = 33 ммоль/л; [ⁱPr₂O] = 11 ммоль/л; T = 0°C;

²⁾ Обработка ультразвуком в течение 3 минут до введения мономера;

³⁾ Образец также содержит 1 мол. % “димерного” продукта.

Согласно данным таблицы 5, [C₂mim]Cl–1,5FeCl₃ проявляет заметно меньшую активность в полимеризации фракции С₄ по сравнению с изобутиленом. Значительного увеличения скорости реакции удалось добиться при обработке реакционной смеси ультразвуком до введения мономера. Помимо увеличения скорости реакции, использование ультразвука также способствовало снижению среднечисловой молекулярной массы и сужению молекулярно-массового распределения синтезированных полиизобутиленов до значения M_w/M_n = 2,5. Важно подчеркнуть, что содержание экзо-олефиновых групп остаётся достаточно высоким (> 80 мол. %) даже в условиях обработки системы ультразвуком [3]. Интересно, что спектры ЯМР ¹H РПИБ, полученных из фракции С₄, содержат новые сигналы (в области 3,90 и 5,39 м.д.), ранее не наблюдаемые для полиизобутиленов, синтезированных из ИБ (рисунок 6). Сигнал при 5,39 м.д.

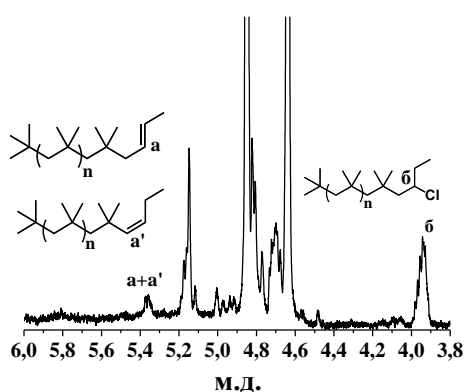


Рисунок 6. Фрагмент спектра ЯМР ¹H РПИБ, синтезированного из фракции С₄

соответствует олефиновой концевой группе, генерируемой в результате присоединения бутена-1 к макрокатиону полиизобутилена с последующим элиминированием протона. Сигнал при 3,90 м.д. был приписан метиновым протонам концевой СН-Cl группы, которая образуется в результате взаимодействия макрокатиона полиизобутилена с бутеном-1 с последующим необратимым обрывом цепи через коллапс ионной пары. Данные процессы приводят к снижению концентрации активных центров полимеризации, что позволяет объяснить некоторое снижение

активности [C₂mim]Cl–1,5FeCl₃ в полимеризации фракции С₄ по сравнению с ИБ.

В четвёртой главе была исследована катионная полимеризация изобутилена на иницирующих системах RCl/[C₂mim]Cl–1,5FeCl₃/ⁱPr₂O (R = ^tBu, Cum).

Установлено, что введение $t\text{BuCl}$ приводит к значительному росту конверсии изобутилена, уменьшению M_n и сужению ММР при сохранении высокой функциональности синтезируемых полимеров ($F_n(\text{экзо}) \geq 88$ мол. %) (таблица 6).

Таблица 6. – Влияние $t\text{BuCl}$ и CumCl на катионную полимеризацию изобутилена в n -гексане при 0°C в присутствии $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/i\text{Pr}_2\text{O}^1$

[RCI], ммоль/л	Время, мин	Конв., %	M_n (ГПХ), г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, (мол. %)			
					экзо	эндо+три	тетра	PIBC1
–	30	30	2500	2,6	87	6	3	3
$t\text{BuCl}$, 10	30	63	1100	1,7	90	5	3	2
$t\text{BuCl}$, 10^2	30	92	1300	2,0	88	7	4	1
CumCl , 10^2	3	5	1000	1,7	69	5	1	18 ³⁾
CumCl , 10^2	5	88	1300	3,0	69	9	22	0

Примечания:

¹⁾ [ИБ] = 5,2 моль/л; [ИЖ] = 22 ммоль/л; [$i\text{Pr}_2\text{O}$] = 11 ммоль/л; время – 30 минут; $t\text{BuCl}$ был добавлен в 1 М растворе n -гексана;

²⁾ Инициатор был добавлен в 1 М растворе толуола;

³⁾ Образец также содержит 7 мол. % “димерного” продукта.

Также показано, что использование раствора $t\text{BuCl}$ в толуоле способствовало существенному ускорению полимеризации по сравнению с экспериментами, где применялся раствор $t\text{BuCl}$ в n -гексане. При этом функциональность и молекулярно-массовые характеристики получаемого РПИБ не изменялись (рисунок 7). Применение CumCl в качестве инициатора в аналогичных условиях оказалось малоэффективным: несмотря на существенное ускорение реакции (конверсия ИБ составила 88% за 5 минут), наблюдалось снижение функциональности, а также уширение ММР синтезируемых полимеров.

Для установления влияния толуола на процесс полимеризации изобутилена на иницирующей системе

$t\text{BuCl}/[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/i\text{Pr}_2\text{O}$

была проведена серия экспериментов в присутствии других ароматических соединений таких как бензол и мезитилен (таблица 7).

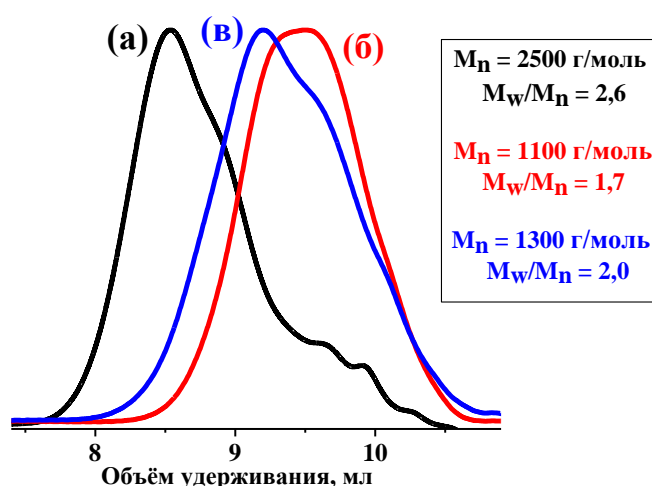


Рисунок 7. Кривые ГПХ РПИБ, полученных на иницирующей системе $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/i\text{Pr}_2\text{O}$ без введения $t\text{BuCl}$ (а) $t\text{BuCl}$ в 1 М растворе n -гексана (б) $t\text{BuCl}$ в 1 М растворе толуола (в)

Таблица 7. – Полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии ${}^t\text{BuCl}/[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/{}^i\text{Pr}_2\text{O}$ и различных ароматических соединений¹⁾

Добавка	Основность, кДж/моль ²⁾	Конв., %	M_n (ГПХ), г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, (мол. %)			
					экзо	эндо+три	тетра	PIBCl
бензол	7,3	77	800	1,9	86	9	4	0 ³⁾
толуол	7,9	92	1300	2,0	88	7	4	1
мезитилен	8,8	95	900	2,0	86	8	5	0

Примечания:

¹⁾ [ИБ] = 5,2 моль/л; [ИЖ] = 22 ммоль/л; [${}^i\text{Pr}_2\text{O}$] = 11 ммоль/л; [${}^t\text{BuCl}$] = 10 ммоль/л; T = 0°C; время – 30 минут; добавка ароматического соединения – 1 объёмн. %;

²⁾ Основность, рассчитанная исходя из энтальпии взаимодействия ароматического соединения с 4-фторфенолом;

³⁾ Образец также содержит 1 мол. % “димерного” продукта.

Как видно из данных, представленных в таблице 7, скорость полимеризации изобутилена в присутствии иницирующей системы ${}^t\text{BuCl}/[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-1,5\text{FeCl}_3/{}^i\text{Pr}_2\text{O}$ и изученных ароматических соединений увеличивалась в ряду бензол < толуол \approx мезитилен. Увеличение конверсии ИБ в данном ряду соответствует изменению основности данных ароматических соединений. Необходимо отметить, что их введение не влияло на функциональность и молекулярно-массовые характеристики получаемого РПИБ. Ускорение полимеризации ИБ в присутствии ароматических соединений в исследуемых условиях можно объяснить стабилизацией растущих макрокатионов, а также сольватацией катализатора, что облегчает процесс иницирования [4].

В пятой главе приведены результаты по синтезу РПИБ в присутствии каталитических систем на основе жидких координационных комплексов (ЖКК) и простых эфиров.

Полимеризация изобутилена в присутствии $\text{P}_{888}\text{O}-1,5\text{AlCl}_3$. Полимеризацию ИБ в присутствии ЖКК три-*n*-октилфосфин оксид- $1,5\text{AlCl}_3$ ($\text{P}_{888}\text{O}-1,5\text{AlCl}_3$) проводили в *n*-гексане при концентрации мономера [ИБ] = 5,2 моль/л. В результате было установлено, что аналогично катализаторам на основе ИЖ, введение простых эфиров в систему позволяет получать РПИБ (таблица 8). Наблюдаемая низкая активность $\text{P}_{888}\text{O}-1,5\text{AlCl}_3$ в присутствии ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ в катионной полимеризации изобутилена связана с образованием прочного комплекса $\text{P}_{888}\text{O}-1,5\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}{}^i\text{Pr}_2$ благодаря хорошо известной оксофильной природе AlCl_3 . Ввиду этого, для повышения скорости реакции были использованы более слабые основания в сравнении с ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ (2-хлорэтилэтиловый эфир (СЕЕ) и бис(2-хлорэтиловый) эфир (СЕ)). (таблица 8).

Таблица 8. – Полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии $P_{888}O-1,5AlCl_3$ и простых эфиров¹⁾

[R ₂ O]	Т, °С	Время, мин	Конв., %	M _n (ГПХ), г/моль	M _w /M _n	Концевые группы, (мол. %)			
						экзо	эндо+три	тетра	PIBCl
– ²⁾	0	30	72	5200	4,0	0	68	32	0
ⁱ Pr ₂ O	0	30	37	6500	3,1	48	25	13	14
СЕЕ	10	30	46	4200	2,9	68	25	13	14
СЕ	0	30	100	6900	2,2	81	0	0	19
СЕ	10	15	88	6600	2,0	81	5	8	6
СЕ	10	20	98	4500	2,1	60	25	12	3
СЕ	20	10	88	3700	2,0	75	4	9	12

Примечания:

¹⁾ [ЖКК] = 44 моль/л; [R₂O] = 11 моль/л; [ИБ] = 5,2 моль/л;

²⁾ [ЖКК] = 22 моль/л; без введения эфира.

Необходимо отметить, что повышение температуры полимеризации изобутилена с 0 до 20°C в присутствии $P_{888}O-1,5AlCl_3/CE$ приводит к снижению среднечисловой молекулярной массы, а также небольшому сужению ММР синтезируемых РПИБ (рисунок 8). Таким образом, было установлено, что

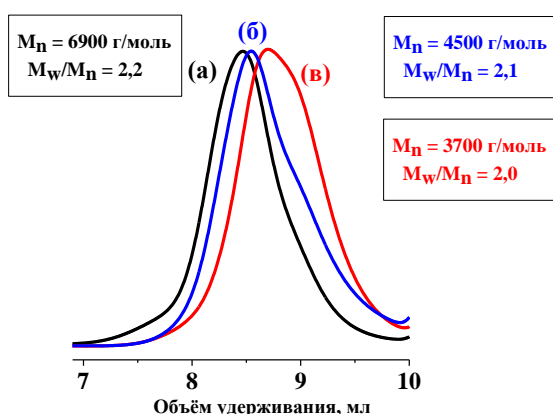


Рисунок 8. Кривые ГПХ РПИБ, полученных на каталитической системе $P_{888}O-1,5AlCl_3/CE$ в *n*-гексане при 0°C (а) 10°C (б) 20°C (в)

низкой M_n по сравнению с катализаторами на основе $AlCl_3$. Ввиду этого, следующим этапом исследований было изучение полимеризации ИБ в присутствии ЖКК три-*n*-октилфосфин оксид– $1,5FeCl_3$ ($P_{888}O-1,5FeCl_3$).

Полимеризация изобутилена в присутствии $P_{888}O-1,5FeCl_3$. Как и в случае $P_{888}O-1,5AlCl_3$, при полимеризации ИБ с использованием $P_{888}O-1,5FeCl_3$ образуется полиизобутилен с низким содержанием экзо-олефиновых концевых групп, а введение в реакционную смесь ⁱPr₂O способствует существенному улучшению как функциональности, так и молекулярно-массового распределения синтезируемых полимеров (таблица 9).

Таблица 9. – Полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии $P_{888}O-1,5FeCl_3$ и простых эфиров¹⁾

[R ₂ O]	Время, мин	Конв., %	M _n (ГПХ), г/моль	M _w /M _n	Концевые группы, (мол. %)			
					экзо	эндо+три	тетра	PIBCl
–	20	90	1800	7,0	25	35	36	0 ²⁾
ⁱ Pr ₂ O	20	100	1500	2,1	92	3	1	0 ²⁾
СЕЕ	15	100	1000	2,2	82	10	4	0 ²⁾
СЕ	10	100	1300	3,1	43	29	24	0 ²⁾

Примечания:

¹⁾ [ИБ] = 5,2 моль/л; [P₈₈₈O–1,5FeCl₃] = 22 ммоль/л; T = 0°C; [R₂O]/[ЖКК] = 0,5;

²⁾ Образец также содержит 4 мол. % “димерного” продукта.

При этом, оптимальной концентрацией ⁱPr₂O является 11 ммоль/л или 0,5 эквивалента по отношению к P₈₈₈O–1,5FeCl₃. При таком содержании простого эфира за 20 минут был получен РПИБ с количественным выходом и требуемой низкой среднечисловой молекулярной массой (M_n = 1500 г/моль), узким ММР (M_w/M_n = 2,1) и содержанием *экзо*-олефиновых концевых групп > 90 мол. % (таблица 9). Более слабые электронодоноры (СЕ и СЕЕ) при той же концентрации (11 ммоль/л) оказались менее эффективными в сочетании с P₈₈₈O–1,5FeCl₃. Данный факт объясняется хлорофильной природой FeCl₃, приводящей к слабому взаимодействию между P₈₈₈O–1,5FeCl₃ и эфирами.

Было показано, что катионная полимеризация изобутилена в *n*-гексане в присутствии жидких координационных комплексов, протекает гетерогенно, на границе частица ЖКК-органическая фаза. Инициатором полимеризации (также как и в случае катализа ионными жидкостями) выступает остаточная вода (рисунок 9).

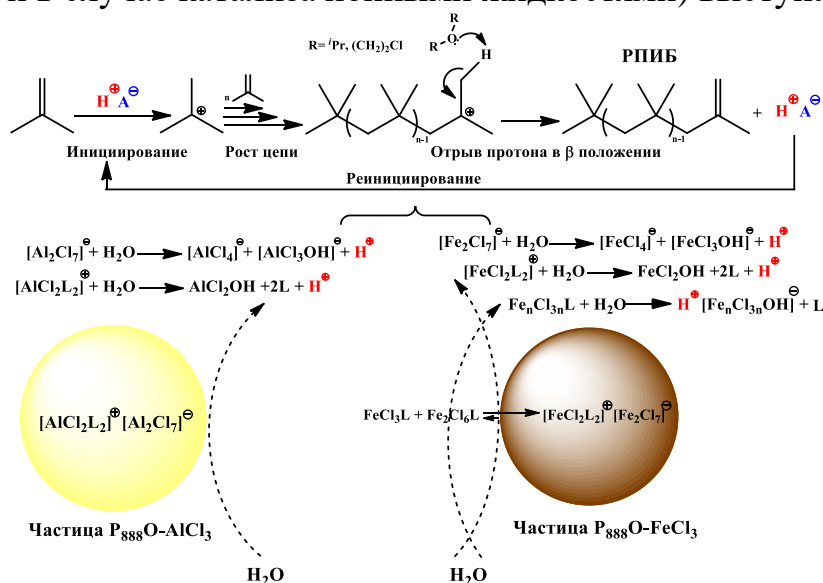


Рисунок 9. Предполагаемый механизм полимеризации ИБ в *n*-гексане в присутствии ЖКК P₈₈₈O–1,5AlCl₃ и P₈₈₈O–1,5FeCl₃ и простых эфиров

Однако, в отличие от кислотных ионных жидкостей, содержащих в своём составе

неракционноспособный катион имидазолия, в состав жидких координационных комплексов входит электронодефицитный центр, стабилизированный двумя лигандами [MCl₂L₂]⁺ (M = Al, Fe). Следовательно,

кислые протоны образуются как за счёт частичного гидролиза катионной, так и анионной составляющей катализатора (рисунок 9). Данное предположение хорошо

согласуется с большей активностью в полимеризации изобутилена жидких координационных комплексов (особенно на основе FeCl_3) в сравнении с соответствующими ионными жидкостями [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Установлено, что при полимеризации изобутилена в *n*-гексане в присутствии кислотной ионной жидкости на основе 3-метил-1-этилимидазолий хлорида и AlCl_3 в качестве катализатора при концентрации мономера 5,2 моль/л и температуре 0°C образуется полиизобутилен с широким молекулярно-массовым распределением, содержащий малоактивные *три*- и *тетра*-замещённые олефиновые концевые группы. Впервые показано, что введение в систему диизопропилового эфира позволяет получать низкомолекулярный полиизобутилен ($M_n < 5000$ г/моль) с высоким содержанием *экзо*-олефиновых концевых групп (≥ 90 мол. %) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 2,0$). Предложен механизм полимеризации, согласно которому реакции инициирования, роста цепи и обрыва цепи протекают на границе раздела органическая фаза-ионная жидкость в результате чего образуется РПИБ с достаточно узким ММР, а разработанные катализаторы проявляют высокую региоселективность при низкой концентрации эфира в системе [1, 6, 7, 9, 12, 14].

2. Найдено, что среди исследованных ионных жидкостей на основе 3-метил-1-этилимидазолий хлорида и ряда кислот Льюиса, каталитические системы 3-метил-1-этилимидазолий хлорид– $1,5\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) в сочетании с диизопропиловым эфиром являются наиболее эффективными в синтезе РПИБ со среднечисловой молекулярной массой $M_n < 2500$ г/моль, высоким содержанием *экзо*-олефиновых концевых групп (> 85 мол. %) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 2,5$). Установлено, что каталитическая система 3-метил-1-этилимидазолий хлорид– $1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$ является наиболее оптимальной так как характеризуется низкой чувствительностью к соотношению [эфир]/[катализатор] и следам влаги в системе. Показано, что обработка реакционной смеси ультразвуком в течение 3 минут до введения мономера позволяет увеличить скорость полимеризации (\approx в 2 раза), не оказывая существенного влияния на функциональность и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров [2, 8, 9, 10, 11, 12, 14].

3. Разработан эффективный метод получения реакционноспособного полиизобутилена ($M_n < 2500$ г/моль, $M_w/M_n < 2,8$, $F_n(\text{экзо}) > 80$ мол. %) из промышленной углеводородной фракции C_4 на каталитической системе 3-метил-1-этилимидазолий хлорид– $1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$. Установлено, что более низкая

в сравнении с изобутиленом скорость полимеризации связана с присутствием в составе фракции бутена-1, способного выступать в качестве агента обрыва цепи. Использование бóльших концентраций ИЖ, а также обработки реакционной смеси ультразвуком в течение 3 минут до введения мономера позволяет повысить скорость процесса в 2-3 раза [3, 13].

4. Установлено влияние алкилгалогенидов (2-хлор-2-метилпропан, 2-фенил 2-хлорпропан) и ароматических соединений (бензол, толуол, мезитилен) на катионную полимеризацию изобутилена на каталитической системе 3-метил-1-этилимидазолий хлорид– $1,5\text{FeCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$. Показано, что введение 2-хлор-2-метилпропана позволяет существенно увеличить активность катализатора (90% конверсии изобутилена за 15 минут), а также уменьшить показатель полидисперсности синтезируемых полиизобутиленов ($M_w/M_n \leq 2,0$), не влияя при этом на содержание экзо-олефиновых концевых групп ($F_n(\text{экзо}) \geq 88$ мол. %). Найдено, что введение ароматических соединений (1 объёмн. %) приводит к ускорению полимеризации изобутилена, а скорость полимеризации зависит от основности ароматического соединения и возрастает в ряду бензол < толуол \approx мезитилен [4].

5. Впервые проведена катионная полимеризация изобутилена в *n*-гексане, катализируемая жидкими координационными комплексами (ЖКК), представляющими собой эвтектическую смесь молекулы донора $\text{P}(\text{O})\text{R}_3$ (R = октил, фенил) и кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3). Показано, что жидкие координационные комплексы на основе FeCl_3 проявляют наибольшую активность и региоселективность в присутствии диизопропилового эфира, в то время как в случае AlCl_3 требуется использовать более слабый электронодонор (бис(2-хлорэтиловый) эфир). ЖКК на основе FeCl_3 позволяют получать РПИБ в диапазоне молекулярных масс от 1500 до 2500 г/моль с содержанием экзо-олефиновых концевых групп > 90 мол. % и показателем полидисперсности $M_w/M_n \leq 2,0$. Установлено, что разработанные ЖКК характеризуются более высокой активностью в катионной полимеризации изобутилена чем соответствующие ионные жидкости за счёт вовлечения в процесс инициирования как катионной, так и анионной составляющих катализатора [5].

Рекомендации к практическому применению результатов

Разработаны новые эффективные методы получения реакционноспособного полиизобутилена в гетерогенных условиях с использованием ионных жидкостей, а также жидких координационных комплексов в качестве катализаторов в неполярном *n*-гексане при высоких концентрациях мономера (до 5,2 моль/л).

С использованием результатов диссертационной работы, посвящённых исследованию полимеризации изобутилена на гетерогенных катализаторах, в

2016-2021 годах было выполнено 6 контрактов с фирмой BASF SE на общую сумму 210 000 евро.

Методическая разработка “Катионная полимеризация изобутилена в присутствии ионных жидкостей” внедрена в лабораторном практикуме курса по выбору “Методы получения и исследования полимеров” для студентов 4-го курса химического факультета БГУ (акт внедрения).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. New catalyst for the synthesis of highly reactive polyisobutylene: chloroaluminate imidazole-based ionic liquid in the presence of diisopropyl ether / I.V. Vasilenko, I.A. Berezianko, D.I. Shiman, S.V. Kostjuk // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7(36). – P. 5615–5619.

2. Acidic imidazole-based ionic liquid in the presence of diisopropyl ether as catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene: Effect of ionic liquid nature, catalyst aging, and sonication / I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // *Polymer.* – 2018. – V. 145. – P. 382–390.

3. Cationic polymerization of isobutylene and C₄ mixed feed using complexes of Lewis acids with ethers: A comparative study / D.I. Shiman, I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // *Chinese J. of Polym. Sci.* – 2019. – V. 37(9). – P. 891–897.

4. Cationic polymerization of isobutylene co-initiated by chloroferrate imidazole-based ionic liquid: The advantageous effect of initiator and aromatic compounds / I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // *Eur. Polym. J.* – 2019. – V. 121. – P. 109307–109314.

5. Liquid coordination complexes as a new class of catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene [Electronic resource] / I.A. Berezianko, P.A. Nikishau, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // *Polymer.* – 2021. – V. 226. – 123825 (P. 12) – Mode of access: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386121004481>. – Date of access 01.09.2021.

Тезисы докладов:

6. Highly reactive polyisobutylene via cationic polymerization of isobutylene using new catalysts: chloroaluminate imidazole-based ionic liquid in the presence of diisopropyl ether / I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, D.I. Shiman, S.V. Kostjuk // 12th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists, Saint-Petersburg, 14–17 Nov. 2016. – Russia, Saint-Petersburg, 2016. – P. 50.

7. Эффект воздействия ультразвука на активность иницирующей системы 3-метил-1-этилимидазолий хлорид/ $\text{AlCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$ в катионной полимеризации изобутилена / И.А. Березянюк, Д.И. Шиман, И.В. Василенко, С.В.

Костюк // VII Всероссийская Каргинская конференции «Полимеры-2017», Москва, 13–17 июня 2017. – Россия, Москва, 2017. – С. 82.

8. New catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene: Imidazole-based ionic liquid in the presence of ethers / S.V. Kostjuk, I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, D.I. Shiman // 12th International symposium on ionic polymerization – IP 2017, Durham, 18-22 Sept. 2017. – United Kingdom, Durham, 2017. – P. 49.

9. Chloroaluminate imidazole-based ionic liquids as catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene / I.A. Berezianko, D.I. Shiman, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // Baltic Polymer Symposium «BPS-2017», Tallinn, 20–22 Sept. 2017. – Estonia, Tallinn, 2017. – P. 97.

10. Cationic polymerization of isobutylene using ionic liquids as catalysts: Effect of ionic liquid nature, catalyst aging, and sonication / S.V. Kostjuk, I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, D.I. Shiman // Baltic Polymer Symposium «BPS-2018», Jurmala, 12–14 Sept. 2018. – Latvia, Jurmala, 2018. – P. 26.

11. Synthesis of highly reactive polyisobutylene using imidazole-based ionic liquids as catalysts: influence of ionic liquid nature, catalyst aging and sonication / I.A. Berezianko, D.I. Shiman, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk // 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists, Saint-Petersburg, 12–14 Nov. 2018. – Russia, Saint-Petersburg, 2018. – P. 29.

12-A. New catalysts for the synthesis of highly reactive polyisobutylene: Imidazole-based ionic liquid in the presence of ethers / S.V. Kostjuk, I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko // 13th International symposium on ionic polymerization – IP 2019, Beijing, 8-13 Sept. 2019. – China, Beijing, 2019. – P. 76.

13. Synthesis of highly reactive polyisobutylene from C₄ mixed feed using chloroferrate imidazole-based ionic liquids as catalyst / I.A. Berezianko, I.V. Vasilenko, D.I. Shiman, S.V. Kostjuk // Baltic Polymer Symposium «BPS-2019», Vilnius, 18–20 Sept. 2019. – Lithuania, Vilnius, 2018. – P. 84.

Патенты и заявки на изобретения:

14. Process for preparing high-reactivity isobutene homo- or copolymers [Electronic resource]: pat. WO/2018/015306 / R. Corberan Roc, K. Muehlbach, T. Wettlings, S.V. Kostjuk, I.V. Vasilenko, D.I. Shiman, I.A. Berazianka. – Publ. date: 25.01.2018.

РЕЗЮМЕ

Березянюк Иван Александрович

Гетерогенные каталитические системы для синтеза реакционноспособного полиизобутилена

Ключевые слова: катионная полимеризация, изобутилен, углеводородная фракция C₄, реакционноспособный полиизобутилен, ионные жидкости, жидкие координационные комплексы.

Цель работы: разработка новых гетерогенных каталитических систем на основе кислотных ионных жидкостей и жидких координационных комплексов для синтеза реакционноспособного полиизобутилена в неполярных средах, а также установление механизма полимеризации изобутилена в присутствии исследуемых каталитических систем.

Методы исследования: гель-проникающая хроматография, спектроскопия ЯМР ¹H, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектрофотометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, теория функционала плотности DFT/BP86.

Полученные результаты и их новизна: систематически исследована катионная полимеризация изобутилена и фракции C₄ в *n*-гексане в присутствии кислотных ионных жидкостей на основе кислот Льюиса в качестве катализаторов. Установлена корреляция между природой кислоты Льюиса/эфира и конверсией мономера, а также региоселективностью соответствующей ионной жидкости в полимеризации изобутилена. В результате были разработаны принципиально новые эффективные иницирующие системы на основе ионных жидкостей и простых эфиров, позволяющие получать реакционноспособный полиизобутилен в неполярных средах при температуре 0°C и высокой концентрации мономера ([ИБ] = 5,2 моль/л).

Синтезирован ряд жидких координационных комплексов на основе фосфорсодержащих донорных молекул и кислот Льюиса, образование которых впервые было доказано с использованием методов компьютерного моделирования. На основе данных жидких координационных комплексов и простых эфиров разработаны новые каталитические системы для синтеза реакционноспособного полиизобутилена в неполярных средах в температурном диапазоне 0–20°C и концентрации мономера ([ИБ] = 5,2 моль/л).

Рекомендации по использованию: разработанные способы синтеза реакционноспособного полиизобутилена помогут как расширить фундаментальную базу методик для его получения, так и будут представлять интерес для промышленности как альтернатива каталитическим системам на основе BF₃.

РЭЗІЮМЭ

Беразьянка Іван Аляксандравіч

Гетэрагенныя каталітычныя сістэмы для сінтэзу рэакцыённаздольнага поліізабутылену

Ключавыя словы: катыённая палімерызацыя, ізабутылен, вуглевадародная фракцыя C_4 , рэакцыённаздольны поліізабутылен, іённыя вадкасці, вадкія каардынацыйныя комплексы.

Мэта работы: распрацоўка новых гетэрагенных каталітычных сістэм на аснове кіслотных іённых вадкасцяў і вадкіх каардынацыйных комплексаў для сінтэзу рэакцыённаздольнага поліізабутылену ў непалярным асяроддзі, а таксама ўстанаўленне механізму палімерызацыі ізабутылену ў прысутнасці вывучаемых каталітычных сістэм.

Метады даследавання: гель-пранікаючая храматаграфія, спектраскапія ЯМР 1H , дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя, спектрафотаметрыя, рэнтгенафлуарысцэнтны аналіз, тэорыя функцыяналу шчыльнасці DFT/VP86.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: сістэматычна даследавана катыённая палімерызацыя ізабутылена і фракцыі C_4 у *n*-гексане ў прысутнасці кіслотных іённых вадкасцяў на аснове кіслот Льюіса ў якасці каталізатараў. Усталявана ўзаемасувязь паміж прыродай кіслаты Льюіса/эфіру і канверсіяй манамеру, а таксама рэгіясэлектыўнасцю адпаведнай іённай вадкасці пры палімерызацыі ізабутылену. У выніку былі распрацаваны прынцыпова новыя эфектыўныя ініцыруючыя сістэмы на аснове іённых вадкасцяў і простых эфіраў, якія дазваляюць атрымліваць рэакцыённаздольны поліізабутылен у непалярным асяроддзі пры тэмпературы $0^\circ C$ і высокай канцэнтрацыі манамера ($[IB] = 5,2$ моль/л).

Сінтэзаваны шэраг вадкіх каардынацыйных комплексаў на аснове фосфарзмяшчальных донарных малекул і кіслот Льюіса, фарміраванне якіх упершыню было даказана з выкарыстаннем метадаў камп'ютэрнага мадэлявання. На аснове сінтэзаваных вадкіх каардынацыйных комплексаў і простых эфіраў распрацаваны новыя каталітычныя сістэмы для сінтэзу рэакцыённаздольнага поліізабутылена ў непалярным асяроддзі ў тэмпературным дыяпазоне $0-20^\circ C$ і канцэнтрацыі манамера ($[IB] = 5,2$ моль/л).

Рэкамендацыі па выкарыстанні: распрацаваныя спосабы сінтэзу рэакцыённаздольнага поліізабутылена дапамогуць пашырыць фундаментальную базу метадык для яго атрымання. Таксама такія спосабы сінтэзу прадстаўляюць цікавасць для прамысловасці як альтэрнатыва каталітычным сістэмам на аснове BF_3 .

SUMMARY

Berezianko Ivan Aliaksandravich

Heterogeneous catalytic systems for the synthesis of highly reactive polyisobutylene

Keywords: cationic polymerization, isobutylene, C₄ mixed feed, highly reactive polyisobutylene, ionic liquids, liquid coordination complexes.

Aim of the work: development of new heterogeneous catalytic systems based on ionic liquids and liquid coordination complexes for the synthesis of highly reactive polyisobutylene in non-polar media; determination of isobutylene polymerization mechanism in the presence of these heterogeneous catalytic systems.

Methods: gel permeation chromatography, ¹H NMR spectroscopy, differential scanning calorimetry, spectrophotometry, X-ray fluorescence analysis, density functional theory DFT/BP86.

Obtained results and their novelty: cationic polymerization of isobutylene and C₄ mixed feed in *n*-hexane in the presence of acidic ionic liquids based on Lewis acids as catalysts was systematically studied. Correlation between Lewis acid/ether nature and monomer conversion and regioselectivity of corresponding ionic liquids on isobutylene polymerization has been determined. As a result, novel efficient initiating systems for the synthesis of highly reactive polyisobutylene in non-polar media at high monomer concentration ([IB] = 5,2 mol/l) at 0°C have been developed.

A number of liquid coordination complexes based on phosphorous containing donor molecules and Lewis acids has been synthesized. Using DFT calculation the formation of corresponding complexes was proved. Novel catalytic systems for the synthesis of highly reactive polyisobutylene in non-polar media at the temperature range from 0 to 20°C at high monomer concentration ([IB] = 5.2 mol/l) based on liquid coordination complexes and ethers has been developed.

Recommendations for application: developed methods of highly reactive polyisobutylene synthesis will promote both to expand fundamental base of its production techniques and to be in the area of interest for industry as alternative for BF₃ based catalytic systems.



Лист исправлений

в текст автореферата диссертации Березянку Ивана Александровича
«Гетерогенные каталитические системы для синтеза реакционноспособного
полиизобутилена»

на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Написано	Следует читать
Защита диссертации состоится «17» декабря 2021 г. на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402. e-mail: secr@ifoch.bas-net.by, тел./факс (+375-17) 272-16-79.	Защита диссертации состоится «17» декабря 2021 г. в 14.00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402. e-mail: secr@ifoch.bas-net.by, тел./факс (+375-17) 272-16-79.

Ученый секретарь Совета
по защите диссертаций, к. х. н.



С.А. Праценко