

УДК 541.64+678.86.82

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
АЛЛИЛОКСИТИТАНОЦЕН*В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Луева,
А. С. Гиринович*

Непредельные титанорганические соединения и эфиры ортотитановой кислоты лишь в последние годы привлекли внимание исследователей в качестве мономеров [1, 2]. Производные титаноцена, содержащие непредельные радикалы, связанные с атомом титана, вообще до последнего времени не были получены [3].

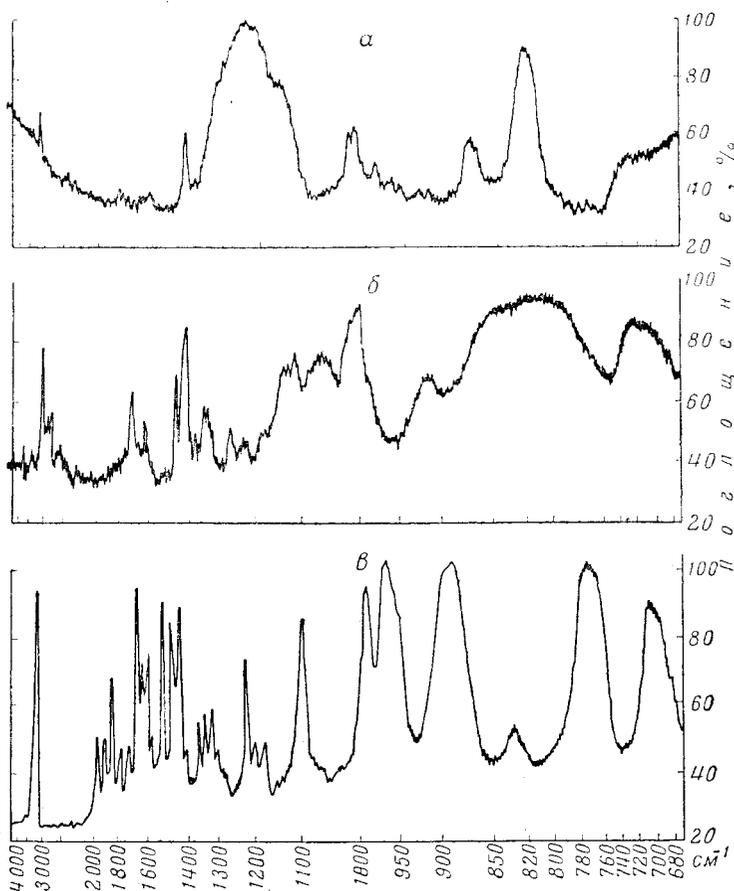
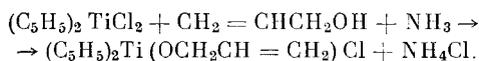


Рис. 1. ИК спектры: *a* — титаноцена (снято в среде полифторированных углеводородов); *б* — аллилоксититаноцена; *в* — полистирола

В статье описано получение аллилоксититаноцена, полимеризация этого продукта и его сополимеризация со стиролом и метилметакрилатом.

Попытка получения *бис*-аллилоксититаноцена из 1 моля титаноцена и 2 молей аллилового спирта привела к разрушению титаноценовой структуры с элиминированием циклопентадиена. Моноаллилоксипроизводное было легко получено из стехиометрических количеств титаноцена и аллилового спирта в присутствии аммиака, являющегося акцептором хлористого водорода, по реакции:



ИК-спектр полученного таким образом аллилоксититаноцена показал, что основная структура титаноцена (полосы поглощения в области 3200, 1450, 1030 и 830 см^{-1}) сохранена в этом соединении. Кроме этих полос поглощения, обнаружена полоса 1624 см^{-1} , характерная для валентных колебаний С-С-связи у радикала $\geq \text{C} = \text{CH}_2$ (см. рис. 1, *a* и *б*), а также полосы около 1000 и 930 см^{-1} , характерные для неплоских деформационных колебаний С-Н у винильного радикала.

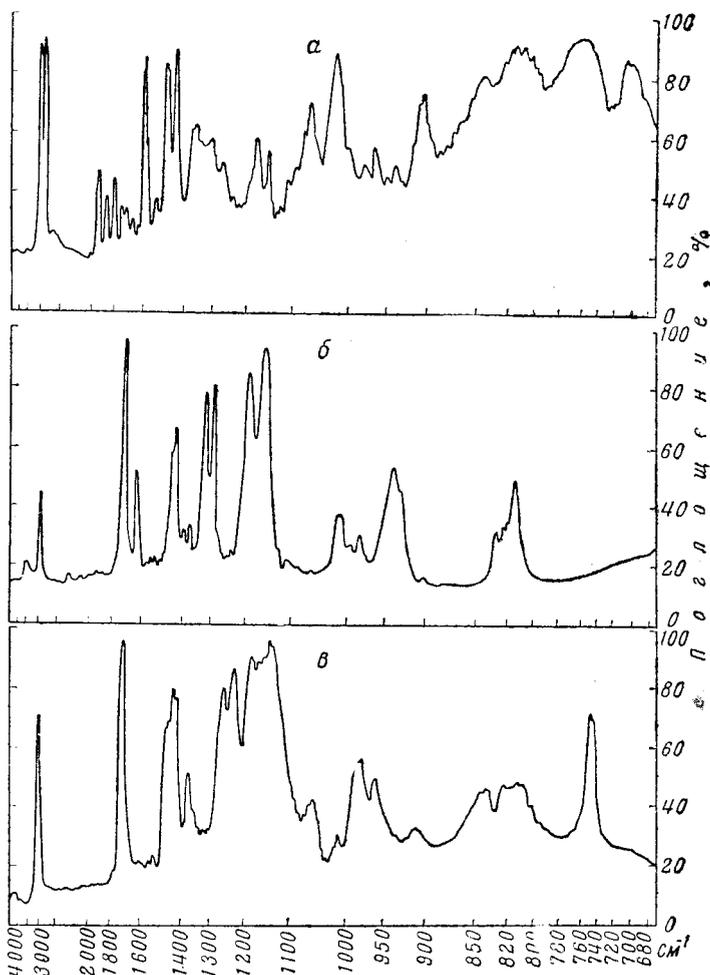


Рис. 2. ИК-спектры: *a* — сополимера аллилоксититаноцена со стиролом; *б* — полиметилметакрилата; *в* — сополимера аллилоксититаноцена с метилметакрилатом

При попытке полимеризации полученного аллилоксититаноцена нагреванием его в бензольном растворе был получен продукт, имеющий молекулярный вес 770, что соответствует тримеру исходного вещества. ИК-спектр тримера был очень схож с ИК-спектром мономера, отличаясь от него лишь меньшей интенсивностью полосы поглощения 1624 см^{-1} . Элементарный состав был идентичен составу аллилоксититаноцена.

Из аллилоксититаноцена были получены сополимеры со стиролом и метилметакрилатом при молярном соотношении мономеров 1 : 10. Полимеризацию проводили при 120° в присутствии 0,5% перекиси бензоила. Одновременно в этих же условиях были получены полимеры стирола и метилметакрилата. Молекулярный вес сополимера со стиролом, определенным осмотическим методом, равен 22 100, мол. вес полистирола, полученного в этих же условиях, около 50 000. Молекулярный вес сополимера аллилоксититаноцена с метилметакрилатом равен 70 000, полиметилметакрилата — около 90 000. Сравнение ИК-спектров полученных сополимеров с исходными мономерами и полимерами стирола и метилметакрилата показало наличие титаноценовой группировки в боковой цепи сополимеров и отличие основной цепи сополимеров от цепи полистирола и полиметилметакрилата (см. рис. 1, в и 2, а, б и в).

Сравнение термомеханических кривых полимера стирола и его сополимера с аллилоксититаноценом показало, что сополимер имеет более высокую температуру размягчения (120°), чем полистирол (100°).

Экспериментальная часть

Дициклопентадиенилтитандихлорид (титаноцен) был получен через натрийциклопентадиенил [4] (выход 12,5%) и через магнийдициклопентадиенил [5] (выход 35%). Продукт имел т. пл. 287° ; по литературным данным т. пл. $286-287^\circ$ [4, 5].

Аллилоксититаноцен. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 2 мл (0,03 моля) безводного аллилового спирта, насыщенного сухим аммиаком, и 50 мл толуола. При энергичном перемешивании в токе азота и при комнатной температуре прибавляли 5 г (0,02 моля) титаноцена. После этого продолжали перемешивание в течение 2 час. при комнатной температуре, затем 1 час при $30-40^\circ$. В процессе реакции цвет раствора изменялся от ярко-красного до светло-желтого и наблюдалось обильное выделение хлористого аммония. Раствор был отделен от осадка, затем при пониженном давлении был удален толуол. Было получено 3,5 г аллилоксититаноцена с т. пл. $57-58^\circ$.

Найдено, %: С 57,27; Н 5,59; Cl 12,85; Ti 17,75.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{OClTi}$. Вычислено, %: С 57,90; Н 5,55; Cl 13,00; Ti 17,85.

Полимеризация аллилоксититаноцена. При нагревании толуольного раствора аллилоксититаноцена в присутствии 0,1 вес. % перекиси бензоила в течение 10 час. при 100° был получен темно-оранжевый продукт, не плавящийся до 160° и разлагающийся выше этой температуры, растворимый в бензоле. Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом, равен 770, что соответствует тримеру аллилоксититаноцена.

Получение сополимеров аллилоксититаноцена. Полимеризацию со стиролом и метилметакрилатом проводили в ампулах. Для получения сополимеров исходили из 10%-ных растворов аллилоксититаноцена в стироле и метилметакрилате с 0,5 вес. % перекиси бензоила. Ампулы были запаены в атмосфере азота, затем их нагревали в течение 10 час. на кипящей водяной бане и в течение 3 час. при 120° . Были получены твердые, прозрачные сополимеры оранжевого цвета. Молекулярный вес сополимера аллилоксититаноцена со стиролом равен 22100, с метилметакрилатом — 50000 (осмометрическое определение).

Выводы

1. Из аллилового спирта и титаноцена получен аллилоксититаноцен и его тример.
2. Получены и исследованы сополимеры аллилоксититаноцена со стиролом и метилметакрилатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Суворов, С. С. Спасский, Успехи химии, 28, 1267, 1959.
2. А. Л. Суворов, С. С. Спасский, Докл. АН СССР, 127, 805, 1959.
3. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, А. М. Берлин, А. С. Гиршович, Г. В. Шаповалов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2146.
4. G. Wilkinson, J. Birmingham, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4281, 1954.
5. G. Wilkinson, J. Birmingham, P. Pauson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1011, 1953.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ALLYLOXYTITANOCENE-CONTAINING POLYMERS

V. V. Korshak, A. M. Stadkov, L. K. Luneva, A. S. Girshovich

Summary

Allyloxytitanocene has been synthesized from titanocene and allyl alcohol. Copolymers of allyloxytitanocene with methyl methacrylate and styrene have been prepared.