

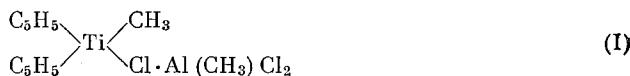
УДК 66.095.264

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$$
 МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

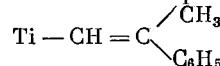
Ф. С. Дьячковский, П. А. Яровицкий, В. Ф. Быстров

Недавно [1] методом ядерного магнитного резонанса был подтвержден факт алкилирования титана в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$ и $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_3$. Авторы обнаружили в спектрах ЯМР системы линию поглощения протонов группы $Ti - CH_3$ ($\tau = 9,0$) в комплексе:



При изучении этих систем спектрофотометрически в ходе полимеризации этилена [2] была обнаружена замена группы $Ti - CH_3$ группой $Ti - CH_2 - CH_2 - CH_3$, которая образуется после «внедрения» этилена по связи $Ti - CH_3$.

Представляло интерес изучить систему $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$ и $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_3$ методом ядерного магнитного резонанса в процессе полимеризации. В качестве мономера нами был выбран фенилацетилен, так как его внедрение по связи $Ti - CH_3$ должно было приводить к исчезновению линии поглощения протонов метильной группы титана в результате того, что в образующейся новой группе



химические сдвиги всех протонов отличны от химического сдвига протонов группы $Ti - CH_3$.

Опыты проводили при соотношении компонентов катализатора $Al : Ti = 1 : 1$ и $2 : 1$ в октадецилтербутиловом масле при концентрации реагентов 1 моль/л. Спектры ЯМР снимали на спектрометрах Varian-60 и ЯМР-УС-2. Для образцов с $Al(CH_3)_3$ значения химических сдвигов измеряли относительно сигнала от тетраметилсилина ($\tau = 10,0$), как внутреннего эталона, и для образцов с $Al(CH_3)_2Cl$ — относительно линии бензольного кольца толуола ($\tau = 2,83$). Интенсивности сигналов измеряли по их площади. После смешения компонентов катализатора в спектре ЯМР наблюдались три линии поглощения, относящиеся к протонам следующих групп: $Al - CH_3$ ($\tau = 10,3$), $Ti - CH_3$ ($\tau = 9,0$), C_5H_5 ($\tau = 4,0$). Во всех случаях отношение интенсивностей линий протонов групп $Ti - CH_3 / (C_5H_5)_2 \approx 0,33$, что согласуется со строением комплекса I. Интересно отметить, что химический сдвиг линий протонов группы $Ti - CH_3$ в присутствии алкилатиоминия не отличается в пределах ошибки измерений от химического сдвига протонов этой же группы в чистом $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)Cl$, спектр ЯМР которого был снят в работе [1]. Из этого факта следует, что наблюдаемая ме-

тильная группа титана не связана в данной системе мостиковой связью с атомом алюминия, так как известно, что образование мостиковой метильной группы ...CH₃..., например, в триметилалюминии, приводит к изменению химического сдвига ее протонов [3].

В отсутствие мономера спектры ЯМР системы оставались постоянными в течение долгого времени. После добавки в ампулу фенилацетиlena наблюдалось резкое уменьшение интенсивности линии протонов группы Ti—CH₃ и постепенное расширение всех линий спектра.

Значения интенсивностей сигналов системы (C₅H₅)₂TiCl₂ + Al(CH₃)₂Cl + C₆H₅C≡CH приведены в таблице.

Как видно из таблицы, линии протонов метильной группы титана исчезают в первые три минуты, тогда как интенсивность линий протонов метильной группы алюминия остается при этом постоянной. Аналогичные результаты нами были получены при изучении системы (C₅H₅)₂TiCl₂ + Al(CH₃)₃ в присутствии фенилацетиlena.

В этом случае также наблюдалось быстрое исчезновение линии поглощения протонов группы Ti—CH₃. Однако, кроме этого, наблюдалось некоторое уменьшение интенсивности линии протонов группы Al—CH₃, которое, по-видимому, связано с процессом вторичного алкилирования титана, как это предполагалось в работе [4].

Таким образом, из настоящего исследования можно сделать вывод, что взаимодействие мономера в данных катализитических системах происходит по связи титан — алкил.

Естественно, полученные нами данные не противоречат результатам работ [4, 5], где предполагается, что взаимодействие олефина по связи Ti—R осуществляется не в самом комплексе I, а с активными ионами, находящимися с ним в равновесии.

Работа была начата в Бруклинском политехническом институте США, в лаборатории проф. Ч. Г. Овебергера. Авторы выражают благодарность Герберту Талтсу за снятие части спектров ЯМР на спектрометре Varian-60.

Выводы

В системе (C₅H₅)₂TiCl₂ + Al(CH₃)₂Cl + C₆H₅C≡CH методом ядерного магнитного резонанса показано, что взаимодействие мономера происходит с Ti—CH₃ связью.

Бруклинский политехнический
институт, США
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. M. Bartelink, H. Bos, J. Smidt, Congres Ampere, Leipzig, 13—16, Sept., 1961.
2. А. П. Степовик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 148, 122, 1963.
3. M. P. Grooteweg, J. Smidt, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4426, 1960.
4. А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 136, 599, 1961.
5. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., 4, 1688, 1962.

NMR RESONANCE STUDY OF THE CATALYTIC SYSTEM
 $(C_6H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$

F. S. Dyachkovskii, P. A. Yarovitskii, V. F. Bystrov

S u m m a r y

The catalytic system $(C_6H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$ in the presence of phenylacetylene was studied in octadeuterotoluene solution at room temperature by means of NMR spectroscopy. The addition of phenylacetylene to the catalytic system was found to cause disappearance of the $Ti - CH_3$ proton line during the first three minutes. This has been ascribed to insertion of the monomer at the $Ti - CH_3$ bond, because the

chemical shifts of all protons in the new $Ti - CH = C \begin{cases} CH_3 \\ C_6H_6 \end{cases}$ grouping formed are different from the chemical shift of the $Ti - CH_3$ protons. The other lines of the spectrum are greatly broadened but do not change in intensity. A similar result was obtained for the system $(C_6H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_3 + C_6H_5 \equiv CH$. It has been concluded that the monomer interacts with the titanium — alkyl bond of this system.