

УДК 541.64 : 547.315.2 : 546.842

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ БЕНЗИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

*И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Н. Н. Чигир,
Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск*

Изучена стереоспецифичность действия тетрабензилтитана и его галоидопроизводных при полимеризации бутадиена. В получаемом полибутадиене в ряду $(C_6H_5CH_2)_4Ti$, $(C_6H_5CH_2)_3TiCl$, $(C_6H_5CH_2)_3TiBr$, $(C_6H_5CH_2)_3TiI$ уменьшается содержание 1,2-звеньев и увеличивается содержание 1,4-*цис*-звеньев. Трибензилтитаниодид проявляет высокую стереоспецифичность для формирования 1,4-*цис*-звеньев, содержание которых достигает 94–97%. На основе определения числа бензильных групп, связанных с титаном, на разных глубинах полимеризации показано, что активный центр, возникающий из тетрабензилтитана, содержит три бензильные группы и одну полимерную цепь. В случае трибензилтитаниодида в активном центре при атоме титана находятся две бензильные группы, атом иода и полимерная цепь. Электронодоноры резко изменяют стереоспецифичность действия трибензилтитаниодида: содержание 1,2-звеньев в полимере возрастает до 68%.

На примере π -аллильных комплексов никеля, хрома и некоторых других металлов ранее было показано, что применение индивидуальных металлоорганических соединений в качестве катализаторов полимеризации диенов открывает возможность изучения природы активных центров, различающихся по стереоспецифичности действия [1–4].

Настоящее исследование посвящено изучению полимеризации бутадиена под влиянием бензильных производных четырехвалентного титана общей формулы $(C_6H_5CH_2)_nTiX_{4-n}$, где $n=2–4$, а $X=Cl$, Br , I .

Тетрабензилтитан и его моногалоидопроизводные вызывают полимеризацию бутадиена в ароматических и алифатических растворителях с образованием высокомолекулярных продуктов. В табл. 1 приведены данные, характеризующие стереоспецифичность действия бензильных производных титана в ароматических растворителях.

В ряду R_4Ti , R_3TiCl , R_3TiBr , R_3TiI уменьшается содержание 1,2-звеньев и увеличивается содержание 1,4-*цис*-звеньев. В последнем случае система становится высокостереоспецифической для формирования 1,4-*цис*-звеньев, содержание которых достигает 94–97%.

Дибензилтитандиодид практически не активен в процессе полимеризации. Образующийся с незначительным выходом полибутадиен содержит преимущественно 1,4-*транс*-звенья. Стереоспецифичность действия R_3TiI уменьшается в алифатических растворителях: в полибутадиене падает содержание 1,4-*цис*-звеньев за счет увеличения количества 1,4-*транс*-звеньев (табл. 2). Не исключена возможность, что повышение стереоспецифичности действия в ароматических растворителях связано с образованием аренных комплексов переходного металла.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые полимеризации бутадиена в растворе *o*-ксилола и декана под влиянием тетрабензилтитана и трибензилтитаниодида. Эффективность трибензилтитаниодида при 25° существенно выше эффективности тетрабензилтитана при 50°. Процесс характеризуется индукционным периодом, продолжительность которого возрастает в алифатическом растворителе.

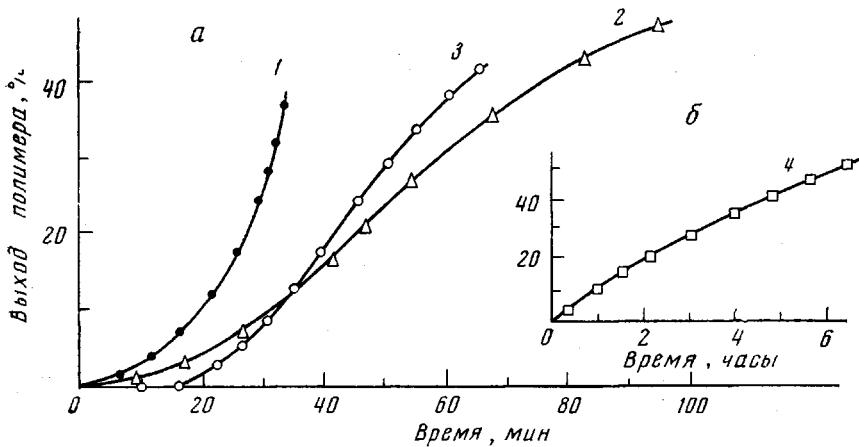


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена под влиянием трибензилтитаниодида при 25° (а) и тетрабензилтитана при 50° (б)
[C₄H₆], моль/л: 3 (1, 3, 4), 5 (2); [Ti], г-атом/л: 5·10⁻³ (1, 3), 3·10⁻³ (2), 7,5 (4); растворитель: *o*-ксилол (1, 2, 4), *n*-декан (3)

Для выяснения скорости инициирования и природы активных центров, ведущих процесс роста цепи, был изучен расход бензильных групп, связанных с титаном, в зависимости от глубины полимеризации. С этой целью в реакционную смесь на разных стадиях полимеризации вводили освобожденный от кислорода 20%-ный водный раствор серной кислоты. Количество

Таблица 1

Влияние природы заместителя в R₃TiX на стереоспецифичность действия при полимеризации бутадиена в ароматических растворителях [5]

Катализатор	Микроструктура полибутадиена, % звеньев		
	1,4-чис-	1,4-транс-	1,2-
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₄ Ti	26	15	59
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ TiCl	35	19	46
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ TiBr	66	13	21
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ TiI	96	2	2

во толуола, выделяющегося при гидролизе связей Ti—CH₂C₆H₅, определяли хроматографически (жидкая фаза — апиезон L (10% на сферахроме), внутренний стандарт — изооктан или *n*-декан).

Гидролиз исходных бензильных производных титана протекает с количественным выделением толуола: в случае тетрабензилтитана и трибензилтитаниодида выделяется соответственно 4 и 3 моля толуола на 1 г-атом титана. Полимеризацию бутадиена проводили в растворе *o*-ксилола при различных мольных соотношениях мономер : титан.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что в ходе процесса соотношение толуол : титан постепенно уменьшается. При

полимеризации, инициированной тетрабензилтитаном (кривые 1 и 2), количество бензильных групп, остающихся связанными с титаном, в ходе процесса уменьшается от четырех в исходном соединении до трех. В дальнейшем в ходе роста полимерной цепи активный центр сохраняет все три бензильные группы. В случае трибензилтитаниода (кривые 3 и 4) число бензильных групп, связанных с титаном, в стадии инициирования уменьшается от трех до двух и далее до глубоких конверсий мономера остается без изменений.

Наличие индукционного периода и возрастание скорости от времени связано, как это видно из приведенных выше данных, с медленным протеканием инициирования. Скорость полимеризации бутадиена под влиянием R_3TiI (рис. 2, кривая 1) в условиях, когда инициирование не завершено (рис. 1, кривая 6), значительно превышает скорость полимеризации на R_4Ti (рис. 1, кривая 4) в условиях завершенного инициирования (рис. 2, кривая 1), несмотря на большую исходную концентрацию R_4Ti и более высокую температуру процесса. Это позволяет приписать большую эффективность системы с R_3TiI более высокой скорости роста полимерной цепи.

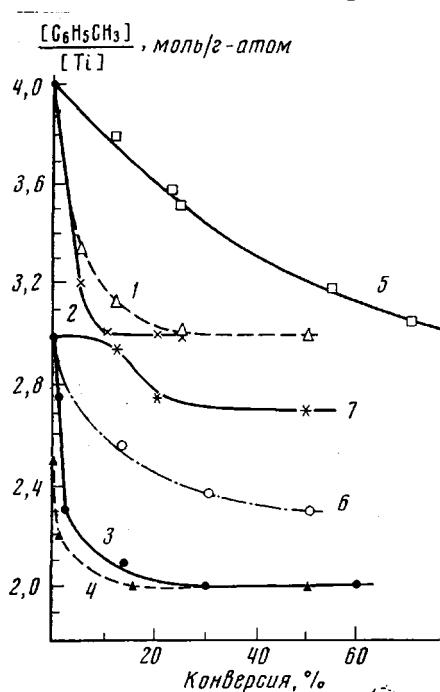
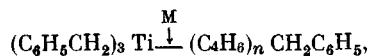


Рис. 2. Изменение числа бензильных групп, связанных с титаном, в процессе полимеризации бутадиена под влиянием тетрабензилтитана (1, 2, 5) и трибензилтитаниода (3, 4, 6, 7)

$[C_6H_5]$, моль/л: 3 (1, 2, 6, 7), 4 (5), 5 (3, 4); $[Ti]$, г-атом/л: $7,5 \cdot 10^{-3}$ (1), $5 \cdot 10^{-3}$ (2, 6, 7), $3 \cdot 10^{-3}$ (3), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (4), $4 \cdot 10^{-2}$ (5); растворитель: о-ксилол (1—6), *n*-декан (7); температура полимеризации: 50° (1, 2, 5) и 25° (3, 4, 6, 7)

титан остается в четырехвалентном состоянии и что полимеризация протекает по σ -связи углерод — титан.

Активным центром растущей цепи при полимеризации под влиянием тетрабензилтитана является соединение I



где стрелкой указано место вхождения мономера M.

Вовлечение в полимеризацию только одной бензильной группы может быть связано с неравноценностью связей Ti—C в тетрабензилтитане. Это предположение подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [6], где показано, что в тетрабензилтитане расположение одной из бензильных групп неравноценно положению остальных.

Таблица 2

Влияние природы растворителя на стереоспецифичность действия бензильных производных титана при полимеризации бутадиена

Катализатор	Растворитель	T, °C	Содержание звеньев в полимере, %		
			1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
$(C_6H_5CH_2)_4Ti$	Толуол	50	24–26	15–26	56–59
	Пентан	50	20–27	16–19	57–63
	<i>o</i> -Ксиол	50	20	19	61
$(C_6H_5CH_2)_3TiI$	Толуол	25	97	0,5	2,5
	<i>o</i> -Ксиол	25	96	1	3
	Гексан	25	81	15	4
	Декан	25	80	15	5
	Пентан + <i>o</i> -ксиол, 10:1 (объемн.)	25	91	4	5
	Гексан + <i>o</i> -ксиол, 2 : 1 (объемн.)	25	94	2	4

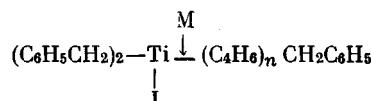
Таблица 3

Влияние электронодонорных соединений на стереоспецифичность действия бензильных производных титана
(Температура полимеризации 25–40°)

Катализатор	Донор (D)	[D]/[Ti], моль/2-атом	Содержание звеньев, %		
			1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
$(C_6H_5CH_2)_4Ti$	—	—	20–26	15–26	56–63
	ТГФ	100:1	10	22	68
	$(C_6H_5)_2O$	100:1	20	18	62
$(C_6H_5CH_2)_3TiI$	Дурол	1:1	17,5	19,5	63
	—	—	97	0,5	2,5
	P(C_6H_5) ₃	2:1	21	15	64
	Пиридин	1:1	24	15	61
	ТГФ	10:1	27	14	59
	»	750:1	17	15	68
	$(C_2H_5)_2O$	10:1	79	17	4
	»	В эфире	21	20	59
	» *		18	9	73

* Температура полимеризации 0°.

Активным центром растущей цепи при полимеризации под влиянием трибензилтитаниода является соединение II



Присутствие атома иода в реакционном центре определяет *цис*-формирование входящего в цепь бутадиенового звена. Активные центры I и II представляют собой обычные металлоорганические соединения с σ -связью C — металл, и в этом смысле характер процесса не отличается от полимеризации под влиянием металлоорганических соединений щелочных и щелочноземельных металлов.

Активные центры на основе бензильных производных титана характеризуются высокой стабильностью. Проведенные исследования показали, что после окончания полимеризации под влиянием трибензилтитаниода

полимерный металлоорганический активный центр через 24 часа при 25° полностью сохраняет активность при введении новой порции мономера.

Была определена эффективная энергия активации полимеризации бутадиена под влиянием трибензилтитаниода при начальной концентрации мономера 5 моль/л и $[Ti] = 3 \cdot 10^{-3}$ г-атом/л, т. е. в условиях, когда инициирование заканчивается при конверсии ~15%. Полимеризацию проводили до конверсий ~40–80%. Скорость процесса рассчитывали по стационарным участкам кинетических кривых. В температурном интервале 15–35° эффективная энергия активации оказалась равной 8 ± 1 ккал/моль.

Хорошо известно влияние электронодонорных соединений на стереоспецифичность действия металлоорганических соединений лития и циглеровских катализаторов при полимеризации диенов.

Из представленных в табл. 3 данных видно, что ТГФ и диэтиловый эфир в количестве до 100 молей на 1 г-атом титана не изменяют стереоспецифичность действия тетрабензилтитана, несколько уменьшая скорость полимеризации.

В случае трибензилтитаниода трифенилфосфин, пиридин и ТГФ, введенные в количестве 1–10 молей на 1 г-атом титана, вызывают резкое уменьшение содержания 1,4-*цик*-звеньев при одновременном возрастании содержания 1,2-звеньев (до 68%). В присутствии небольших количеств диэтилового эфира (10 молей на 1 моль R₃TiI) содержание 1,2-звеньев в полимере практически остается неизменным; несколько увеличивается содержание 1,4-*транс*-звеньев. Полное обращение стереоспецифичности действия R₃TiI имеет место лишь при использовании диэтилового эфира в качестве растворителя.

Таким образом, в присутствии электронодонорных компонентов стереоспецифичность действия R₃TiI становится аналогичной R₄Ti.

Подобные изменения в характере стереорегулирования под влиянием электронодонорных компонентов, как известно, наблюдаются при полимеризации диенов под влиянием RLi в углеводородных средах. Эта аналогия недостаточна для вывода о тождественности механизма, так как для изучаемой системы еще предстоит выяснить вопрос о возможности протекания реакции диспропорционирования R₃TiI под влиянием электронодоноров



Тетрабензилтитан получали по реакции бензилмагнийхлорида с четыреххлористым титаном. Синтез проводили по методике, описанной в [7], при избытке C₆H₅CH₂MgCl * (10–20% относительно стехиометрии). В эфирный раствор бензилмагнийхлорида медленно при интенсивном перемешивании вводили раствор TiCl₄ в гексане. Температуру реакционной смеси поддерживали в пределах –23––25°. После введения всего TiCl₄ реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа, затем эфирно-гексановый раствор фильтрованием отделяли от осадка. Осадок экстрагировали несколькими порциями эфира, которые объединялись с фильтратом. Из фильтрата растворитель удаляли в вакууме. Образовавшийся Ti(CH₂C₆H₅)₄ извлекали гексаном и перекристаллизовывали. Полученный Ti(CH₂C₆H₅)₄ представлял собой кристаллы темно-красного цвета. Выход тетрабензилтитана 70–75% от теоретич.

Трибензилтитаниодид, согласно литературным данным [7], получается из тетрабензилтитана и эквимольного количества газообразного HI в толуольном растворе. Выход конечного продукта – 10% от теоретич. Нами разработана препаративная методика синтеза трибензилтитаниода по реакции толуольного раствора (C₆H₅CH₂)₄Ti с бензольным раствором иода при –20°. К охлажденному до –20° раствору тетрабензилтитана медленно прибавляли раствор иода в бензоле при мольном соотношении (C₆H₅CH₂)₄Ti : I₂ = 1 : 1. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре еще 1 час, после чего растворитель удаляли в вакууме. Трибензилтитаниодид перекристаллизовывали из гексана при –78°. Выход (C₆H₅CH₂)₃TiI – 70–75% от теоретич.

(C₆H₅CH₂)₂TiI₂ получали аналогичным образом при мольном соотношении (C₆H₅CH₂)₄Ti : I₂ = 1 : 2.

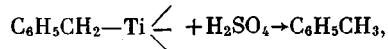
(C₆H₅CH₂)₃TiBr получали из Ti(CH₂C₆H₅)₄ (в толуоле) и брома (в бензоле) при –20°.

* В работе [7] синтез проводили при соотношении C₆H₅CH₂MgX : TiCl₄ = 4 : 1. Выход R₄Ti составлял 40%.

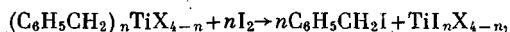
В связи с высокой чувствительностью титанорганических соединений к влаге и кислороду все операции по получению и выделению титанорганических соединений проводили в атмосфере аргона.

Полученные титанорганические соединения использовали в виде углеводородных растворов. Концентрацию титанорганических соединений в растворе определяли по содержанию титана и числу связей Ti—С. Для определения содержания титана определенный объем раствора титанорганического соединения разлагали водным раствором щелочи, после чего подкисляли водным раствором азотной кислоты. Титан определяли трилонометрически по методу обратного титрования нитратом свинца в присутствии уротропина с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Галогениды-ионы определяли аргентометрически по Фольгарду.

Число связей Ti—С в титанорганических соединениях определяли двумя независимыми методами: хроматографически по количеству толуола, выделяющемуся при гидролизе бензильного производного водным раствором кислоты



и по расходу иода. Нами установлено, что тетрабензилтитан и его галоидопроизводные в среде ароматических углеводородов реагируют с молекулярным иодом в соответствии с уравнением



где $n=2-4$, т. е. на каждую связь Ti—С расходуется 2 г-экв иода. В алифатических углеводородах эта реакция не протекает.

К толуольному раствору бензильного производного титана в атмосфере аргона приливали раствор иода в бензоле. Смесь выдерживали 20 мин. при -20° и 20 мин.—при 20° , после чего непроеагировавший иод оттитровывали тиосульфатом натрия.

Полимеризацию проводили в ампулах или дилатометрах, заполнявшихся на вакуумной установке.

Растворители и мономер очищали по методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями.

При изучении расхода бензильных групп, связанных с титаном, в ходе полимеризации реакционную смесь готовили в одном реакторе типа «паука», из которого ее разливали по отдельным ампулам. Отпаянные ампулы помещали в термостат, выдерживали при требуемой температуре, после чего охлаждали, вскрывали и присоединяли к вакуумной установке. Из ампулы в вакууме отгоняли незаполимеризовавшийся мономер, после чего вводили освобожденный от кислорода водный раствор серной кислоты. Содержимое ампулы перемешивали до полного обесцвечивания раствора. В углеводородный раствор вводили стандарт и проводили хроматографический анализ.

По окончании анализа определяли выход полимера.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
10 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.
2. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 344.
3. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
4. Е. И. Тинякова, А. В. Алферов, Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, О. К. Шараев, В. А. Яковлев, J. Polymer Sci., C 16, 2625, 1967.
5. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 661; Докл. АН СССР, 202, 1329, 1972; 208, 856, 1973.
6. G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, Chem. Commun., 1971, № 23, 1511.
7. U. Zucchiini, E. Albizzati, U. Giannini, J. Organomet. Chem., 26, 357, 1971.