

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЭТИЛТИТАНТРИХЛОРИДА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ**

Бузина Н. А., Бреслер Л. С., Иконицкий И. В.

Образование алкилгалогенидов титана при получении катализаторов Циглера и их участие в формировании активного катализитического комплекса установлено еще в 1959 г. [1]. Однако вследствие сложности процесса взаимодействия компонентов катализатора и малой концентрации активных центров природа последних неясна до настоящего времени. В частности, нельзя считать решенным вопрос о наличии титанорганического соединения с активной связью $Ti-C$ в составе биметаллического комплекса, а также о степени окисления титана в этом соединении [2]. Если принять, что внедрение мономера происходит по связи $Ti-C$ в индивидуальном алкильном производном четырехвалентного титана, то этилтитантрихлорид является удачной моделью для изучения взаимодействия с диеновыми углеводородами, поскольку для полимеризации изопрена и бутадиена используются катализаторы, получаемые из $TiHal_4$ и $AlEt_3$ или $Al(iso-Bu)_3$, [2].

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии изучены реакции $EtTiCl_3$ с мономерами (1,3-бутадиеном, изопреном и изобутиленом). ИК-спектры поглощения $EtTiCl_3$ исследованы и интерпретированы нами ранее [3].

Этилтрихлорид титана получали по способу, описанному в работах [1, 4]. Учитывая термическую нестабильность $EtTiCl_3$, исследование осуществляли при $-50 - -20^\circ$ с использованием методики, основанной на сублимировании $EtTiCl_3$ на охлаждающую пластинку CsI низкотемпературной вакуумной ИК-кюветы. В этих условиях $EtTiCl_3$ представлял собой слой темно-фиолетового кристаллического вещества. На полученный таким способом $EtTiCl_3$ адсорбировали углеводороды из газовой фазы. Условия эксперимента и конструкция ИК-кюветы приведены в работе [3]. ИК-спектры поглощения регистрировали в области $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре «Perkin - Elmer» модели 577.

На рис. 1, а представлен ИК-спектр поглощения $EtTiCl_3$ в области $600 - 200 \text{ см}^{-1}$ в кристаллическом состоянии при -50° . Спектр содержит следующие полосы: $483, 422, 362$ и 308 см^{-1} . Согласно проведенному нами ранее отнесению [3], полоса 483 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям $Ti-C$, а полосы $422, 362, 308 \text{ см}^{-1}$ — $Ti-Cl$. Адсорбция паров 1,3-бутадиена на $EtTiCl_3$ приводит к заметным изменениям в ИК-спектре этилтитантрихлорида (рис. 1, б), которые проявляются в уменьшении интенсивности полос, относящихся к валентным колебаниям $Ti-Cl$ и в увеличении интенсивности полосы 483 см^{-1} . Дальнейшая адсорбция (рис. 1, в) вызывает полное исчезновение полос $422, 362, 308 \text{ см}^{-1}$, появление широкой очень интенсивной полосы в области 500 см^{-1} , обладающей сложным контуром, и новых полос при $440, 380 \text{ см}^{-1}$.

Наряду с этилтитантрихлоридом существенные превращения в процессе адсорбции претерпевают молекулы паров 1,3-бутадиена. Удаление из ИК-кюветы избыточного количества паров адсорбата путем вымораживания жидким азотом позволяет обнаружить на пластинке CsI соединение, ИК-спектр которого заметно отличается от спектра 1,3-бутадиена (рис. 2). Имевшиеся в спектре 1,3-бутадиена полосы $1830, 1810 \text{ см}^{-1}$, несколько полос в области 1000 и 900 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям CH в $-CH_2=CH-$ -группах, а также полосы 1600 и 1590 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $-C=C-$, в спектре образующегося соединения отсутствуют. Это свидетельствует о взаимодействии этилтитантрихлорида с мономером, приводящем к раскрытию связей $-C=C-$ 1,3-бу-

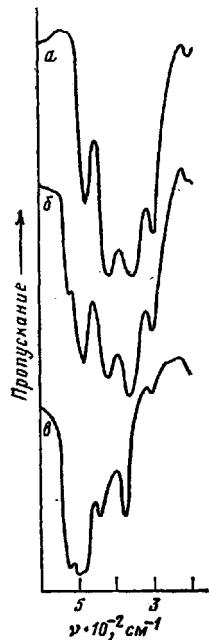


Рис. 1

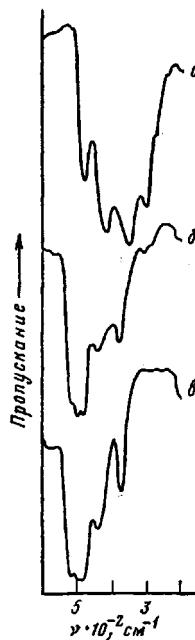


Рис. 3

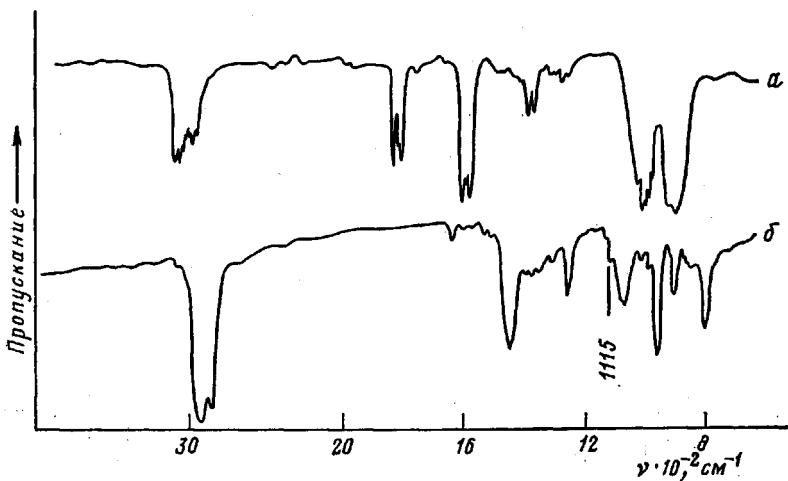


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения: *a* – EtTiCl_3 на пластинке CsI при -50° , *b* – $\text{EtTiCl}_3 +$ пары 1,3-бутадиена, *c* – то же, через 30 мин

Рис. 2. ИК-спектры поглощения: *a* – пары 1,3-бутадиена, *b* – продукт взаимодействия EtTiCl_3 с парами 1,3-бутадиена

Рис. 3. ИК-спектры поглощения: *a* – EtTiCl_3 на пластинке CsI при -50° , *b* – $\text{EtTiCl}_3 +$ пары изопрена, *c* – $\text{EtTiCl}_3 +$ пары изобутилена

тадиена при адсорбции. Из рассмотрения ИК-спектра (рис. 2, б) следует, что полученный продукт содержит незначительное количество двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ (полосы 1640 , 967 , 910 см^{-1}). Откачивание кюветы до $6,6 \text{ Па}$ в течение 4 ч не влияет на вид спектра. Отсюда можно заключить, что при взаимодействии бутадиена с EtTiCl_3 образуется в основном циклизованный полимер. Действительно, полученный нами полимер имеет спектр, близкий к спектру циклизованного полибутадиена, содержащего очень мало линейных структур [5, 6].

Введение паров изопрена в кювету, где находится слой кристалличе-

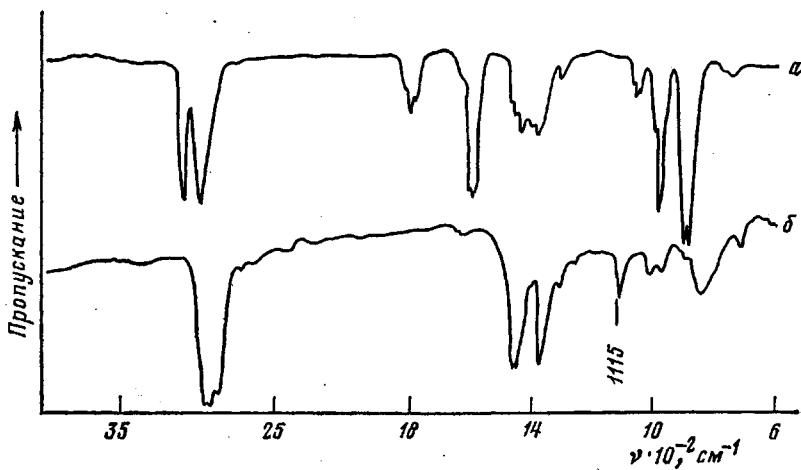


Рис. 4. ИК-спектры поглощения: *а* – пары изопрена, *б* – продукт взаимодействия EtTiCl_3 с парами изопрена

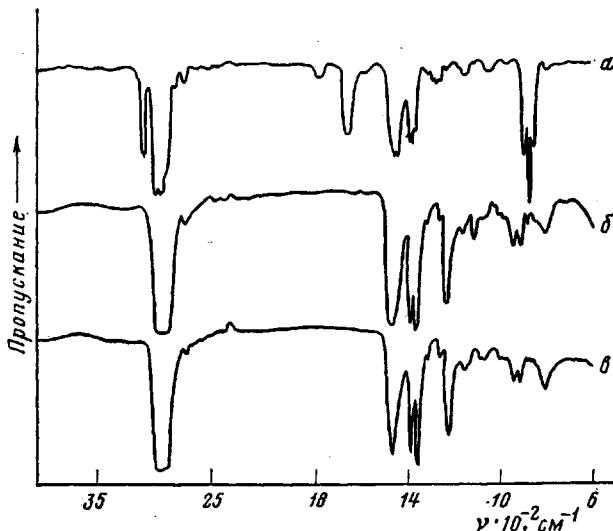


Рис. 5. ИК-спектры поглощения: *а* – пары изобутилена, *б* – продукты взаимодействия изобутилена с EtTiCl_3 , *в* – с TiCl_4

ского EtTiCl_3 , вызывает те же изменения в ИК-спектре титанорганического соединения (рис. 3), что и бутадиен; исчезают полосы колебаний $\nu_{(\text{Ti}-\text{Cl})}$, появляется интенсивная полоса в области 500 см^{-1} , а также полосы при 420 и 380 см^{-1} . Изопрен превращается в полимер, спектр которого (рис. 4) отвечает спектру циклизованного полизопрена [6, 7].

Образование циклизованных полимеров под влиянием EtTiCl_3 может указывать на катионный механизм полимеризации. С целью подтверждения возможности присутствия катионактивных центров в системе EtTiCl_3 – мономер нами было изучено взаимодействие EtTiCl_3 с изобутиленом, который, как известно, полимеризуется лишь по катионному, а не по координационно-анионному механизму [8]. На рис. 5 приведены ИК-спектры поглощения соединения, образовавшегося при адсорбции изобутилена на EtTiCl_3 , и полимера, полученного в результате адсорбции изобутилена при -30° на типичном катионном катализаторе TiCl_4 . Сравнение спектров показывает их полную идентичность.

Следует отметить, что при полимеризации изобутилена под влиянием EtTiCl_3 ИК-спектр самого катализатора (рис. 3, *в*) претерпевает измене-

ния, которые в точности повторяют картину, наблюдавшуюся в случае 1,3-бутадиена (рис. 1) и изопрена (рис. 3, б). В то же время в отличие от этилтитантихлорида ИК-спектр $TiCl_4$ при взаимодействии с мономером не подвергается каким-либо заметным изменениям.

Таким образом, изменения в спектре этилтитантихлорида, по-видимому, непосредственно не связаны с возникновением активных центров катионной полимеризации, а вызваны превращениями самого титанорганического соединения, происходящими одновременно с полимеризацией мономера. Изменения в спектре $EtTiCl_3$ (рис. 1, 3) заставляют прежде всего предположить, что часть $EtTiCl_3$ переходит в $TiCl_4$ (появление интенсивной полосы при 500 см^{-1}). Полоса валентных колебаний $\nu_{(t_1-c_1)} TiCl_3$ ($\sim 289 \text{ см}^{-1}$) [9] на этой стадии реакции не наблюдается, т. е. зарегистрированные нами превращения не есть просто распад связи $Ti-C$ с образованием $TiCl_3$. Кроме того, косвенным подтверждением сохранения связи $Ti-C$ в титанорганическом соединении является наличие в ИК-спектре системы $EtTiCl_3$ — мономер полосы 1115 см^{-1} (рис. 2, 4, 5), которая, как отмечалось нами ранее [3], принадлежит к валентным колебаниям $C-C$ в этильной группе $EtTiCl_3$, связанной с атомом титана. Эта полоса отсутствует в спектре полизобутилена, синтезированного на кристаллической поверхности $TiCl_4$ (рис. 5, в).

Вместе с тем сложность контура полосы (рис. 1, 3) 500 см^{-1} и присутствие полос при 440 и 380 см^{-1} указывает на существование в системе еще одного соединения наряду с $TiCl_4$. Наличие полос поглощения в областях 550 , 462 , 427 и 396 см^{-1} в спектре $(CH_3)_2TiCl_2$ [10] позволяет предположить, что второе соединение, образующееся из $EtTiCl_3$ — это Et_2TiCl_2 , т. е. в нашем случае, возможно, имеет место диспропорционирование по схеме



Вероятно, эта реакция проходит за счет отвода тепла полимеризации по кристаллической решетке. Следует отметить, что в растворе до сих пор не удавалось получить Et_2TiCl_2 из-за его чрезвычайно низкой стабильности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beerman C., Bestian H. Angew. Chemie, 1959, v. 71, № 19, p. 618.
2. Boor J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. N. Y.: Academic Press, 1979, p. 262.
3. Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бреслер Л. С. Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т. 35, № 6, с. 1005.
4. Иванова В. П., Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2742.
5. Gaylord N. G., Kössler I., Stolka M., Vodehnal J. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 9, p. 3969.
6. Kössler I., Vodehnal J., Stolka M. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 17, № 16, p. 1311.
7. Штолка М., Воденал Г., Кесслер И. Химия и технология полимеров, 1965, № 8, с. 80.
8. Bacskai R., Laporte S. J. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 6, p. 2225.
9. Clark R. J. H. Spectrochim. acta, 1965, v. 21, № 5, p. 955.
10. Gray A. P., Callear A. B., Edgecombe F. H. C. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, № 6, p. 1511.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
3.XI.1981

УДК 541.64:547.759.32

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СОСТАВ — СВОЙСТВО СМЕСИ ЖЕЛАТИНА — ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Хомутов Л. И., Лашек Н. А., Микульский Г. Ф.

Фазовые диаграммы смеси полимеров получены для ограниченного числа систем, причем имеющиеся диаграммы относятся в основном к смеси жидкость — жидкость, т. е. к диаграммам взаимной растворимости