

УДК 541.64 : 547 (315.2+258.2)

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ TiR_3

Гузман И.Ш., Смеркин С.П., Афиногенова Л.Л.,
Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А.

Изучена эффективность и стереоспецифичность действия бензильных и алкинильных производных трехвалентного титана при полимеризации бутадиена. Показано, что образующиеся полимеры состоят преимущественно из 1,2-звеньев. Установлено, что активные центры представляют собой комплекс бутадиена с *трис*- π -олигобутадиениллитаном. Осуществлен встречный синтез *трис*- π -олигобутадиениллитана и изучены некоторые кинетические закономерности полимеризации бутадиена под его влиянием.

Изучению циглеровских каталитических систем 1,2-полимеризации бутадиена посвящено большое число работ. Катализаторами полимеризации являются, например, системы $Ti(OR')_4 + AlR_3$ [1], $Ti(NR_2)_4 + AlR_3$ [2], $Ti(NR_2)_4 + AlH_2NR_2$ [2] и система на основе индениллитандихлорида [3]. Проведенные исследования позволили предположить, что титан в активных центрах находится в степени окисления 3^+ . Однако подробно природа активных центров не изучалась.

Первые сведения об использовании индивидуальных органических производных трехвалентного титана были опубликованы в работе [4], где показано образование 1,2-полибутадиена под действием *трис*-кротиллитана. В дальнейшем катализаторами полимеризации бутадиена служили π -чентинильные [5], бензильные [6] и силанеопентильные [7] производные трехвалентного титана. При этом установлено, что стереоспецифичность действия титанорганических соединений и каталитических систем циглеровского типа практически одинаковы.

Настоящая работа посвящена изучению природы активных центров и некоторых закономерностей полимеризации бутадиена под влиянием органических производных трехвалентного титана общей формулы TiR_3 (R — бензил, аллил и олигобутадиенил).

Трибензиллитан синтезировали согласно методике [8] из тетрабензиллитана и этиллита в среде толуола с последующей заменой растворителя на требуемый. *Трис*-аллиллитан получали из аллилмагнийбромида и β - $TiCl_3$ при мольном соотношении реагентов (1,5–2,0) : 1 и -78° в среде диэтилового эфира. По окончании реакции растворитель полностью удаляли в вакууме при той же температуре, и *трис*-аллиллитан экстрагировали из сухого остатка n -пентаном при температуре не выше -50° [9]. Выход соединения в пентановом растворе составлял до 20% от теоретического. *Трис*- π -олигобутадиениллитан получали двумя способами: из *трис*-аллиллитана и бутадиена при мольном соотношении реагентов 1 : 20 и температуре -78 – -50° в среде n -пентана или толуола (выход — количественный) и из олигобутадиениллитана и β - $TiCl_3$ в среде n -гексана [10]. Реакцию между олигобутадиениллитием и трихлоридом титана при мольном соотношении (2,0–2,8) : 1 проводили 2–3 ч при -78° , после чего температуру поднимали до комнатной и гексановый раствор *трис*- π -олигобутадиениллитана отделяли от нерастворимых продуктов реакции фильтрованием. Выход соединения составлял до 40% от теоретического.

Растворы синтезированных титанорганических соединений анализировали на содержание титана трилонометрически (общее содержание титана), $Ti(III)$ и $Ti(II)$ по методикам [11, 12], количество хлорид-ионов определяли аргентометрически по Фольгарду, ионов лития — атомно-абсорбционным методом.

Растворители и бутадиен очищали согласно методам, принятым при работе с питийорганическими инициаторами.

Полимеризация бутадиена под влиянием органических соединений Ti(III)

Опыт, №	Катализатор	Среда	$c_{\text{кат}}$	c_m	T°	Время, ч	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %			Литература
			моль/л					1,2-	1,4-чис-	1,4-транс-	
1	$(C_6H_5CH_2)_3Ti$	Бензол	0,010	5,0	50	5	30	60	25	15	[6]
2	$(C_6H_5CH_2)_3Ti$	Толуол	0,010	5,0	50	11	35	62	25	13	[6]
3	$(C_6H_5CH_2)_3Ti$	<i>o</i> -Ксилол	0,010	5,0	50	10	25	59	24	17	[6]
4	$(\pi-C_3H_5)_3Ti$	Толуол	0,010	5,0	30	0,5	20	60	15	25	[9]
5	$(\pi-C_4H_7)_3Ti$	»	0,005	2,7	50	12	11	83	0	17	[4]
6	$(\pi-C_5H_9)_3Ti$	»	0,010	3,0	50	3	16	60	20	20	[5]
7	$[C_4H_9(C_4H_6)_n]_3Ti$	Пентан	0,001	4,0	40	1	19	59	20	21	Данная работа
8	$[C_4H_9(C_4H_6)_n]_3Ti$	Пентан + толуол *	0,001	4,0	40	0,75	14	60	20	20	То же
9	$[(CH_3)_3SiCH_2]_3Ti$	Толуол	0,02	8,3	20	80	3	67	18	15	[7]
10	$[C_3H_5(CH_3)_2SiCH_2]_3Ti$	»	0,02	8,3	20	30	25	83	17	0	[7]

* Толуол : титан = 200 : 1 (моля).

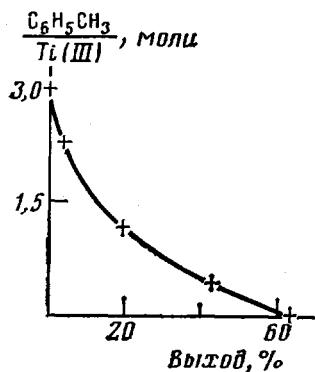


Рис. 1

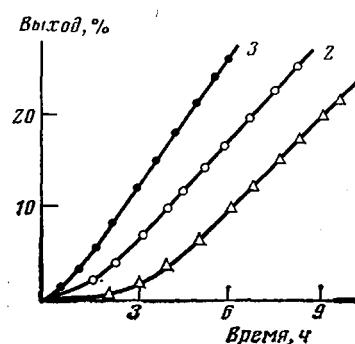


Рис. 2

Рис. 1. Расход бензильных групп при полимеризации бутадиена под действием трибензилтитана. Растворитель – *o*-ксилол, $c_m=5,0$, $c_{\text{кат}}=0,010$ моль/л; 50°

Рис. 2. Полимеризация бутадиена под действием трибензилтитана в среде *o*-ксилола (1), толуола (2) и бензола (3). $c_m=5,0$, $c_{\text{кат}}=0,010$ моль/л; 50°

Опыты ставили в стеклянной аппаратуре, которую после прогревания в высоком вакууме заполняли сухим очищенным аргоном. Изучение кинетических закономерностей проводили дилатометрическим методом.

Микроструктуру полибутадиенов определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 (ГДР). ЭПР-спектры титанорганических соединений регистрировали на приборе ERS-220 (ГДР)¹.

Бензильные и алкенильные производные трехвалентного титана инициируют полимеризацию бутадиена, приводя к образованию полимеров, содержащих ~60% 1,2- и 40% 1,4-звеньев (таблица). В таблице приведены также литературные данные по полимеризации бутадиена под действием других органических производных титана. Их сравнение свидетельствует о том, что природа органического заместителя при атоме трехвалентного титана практически не влияет на стереоспецифичность действия катализатора.

С целью выяснения состава активных центров, осуществляющих полимеризацию при инициировании ее трибензилтитаном, изучен расход бензильных групп в ходе процесса по методике [13]. Полимеризацию проводили в среде *o*-ксилола при 50° до определенной глубины, после чего процесс прекращали введением 1–2 н. водного раствора серной кислоты. Толуол, образовавшийся при ацидолизе связей титан – бензил, определяли хроматографически. Из данных рис. 1 видно, что соотношение толуол:титан, равное трем до полимеризации, в ходе процесса постепенно уменьшается и при конверсии мономера ~60% достигает нуля. Титан в ходе полимеризации остается в трехвалентном состоянии. Это подтверждают проведенные исследования ($Ti(II)$ отсутствует, а концентрация $Ti(III)$, определенная оксидиметрически, равна общему содержанию титана). Результаты хроматографического анализа полимеризационных смесей после ацидолиза свидетельствуют также о том, что бензильные группы не расходуются на побочные процессы, например на образование дibenзила или каких-либо других продуктов, содержащих два фенильных ядра. Следовательно, постепенное уменьшение числа связей титан – бензил при полимеризации связано с внедрением бутадиена по этим связям.

О постепенном росте числа активных центров говорит и увеличение скорости процесса во времени (рис. 2). Отсюда можно заключить, что лимитирующей стадией реакции является внедрение первой молекулы мономера по связи титан – бензил (стадия инициирования). При использовании различных ароматических растворителей скорость полимеризации возрастает в ряду *o*-ксилол < толуол < бензол в соответствии с уменьшением π-донорной способности этих углеводородов.

¹ Авторы благодарят Бондаренко Г. Н. и Шапиро А. М. за снятие и интерпретацию ИК- и ЭПР-спектров.

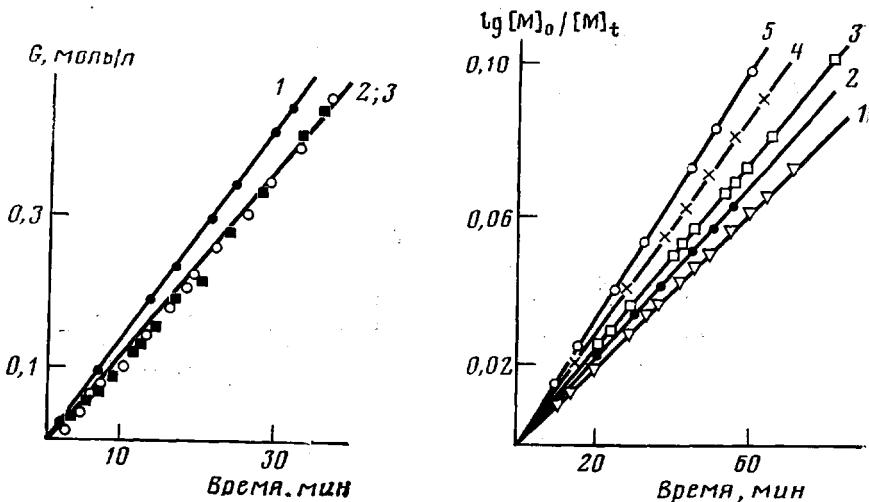


Рис. 3

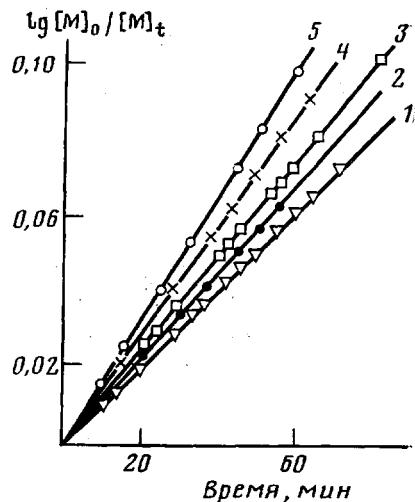


Рис. 4

Рис. 3. Полимеризация бутадиена под действием *тристолигобутадиенилтитана* в среде *n*-пентана (1) и в среде *n*-пентана с добавками бензола (2) и толуола (3). Добавка: Ti=200:1, моли $c_m=5,0$, $c_{\text{кат}}=0,001$ моль/л; 40°. G – расход мономера

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации при $c_m=1,5$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 моль/л (5), $c_{\text{кат}}=0,001$ моль/л, растворитель – *n*-пентан; 40°

Изучены ЭПР-спектры толуольных растворов трибензилтитана и его смесей с бутадиеном. Ранее в работе [14] показано, что концентрация парамагнитных частиц в растворах трибензилтитана невелика и составляет ~1% от общего содержания трехвалентного титана, что указывает на преимущественно ассоциированное состояние этого соединения. Нами установлено, что в ходе полимеризации бутадиена интенсивность сигнала ЭПР возрастает во времени симбатно расходу бензильных групп, связанных с атомом титана.

Из полученных данных следует, что активный центр полимеризации бутадиена под влиянием трибензилтитана является полимерным аналогом *тристолильтитана*, т. е. представляет собой *тристолигобутадиенилтитан*. Однако кротильные, как и аллильные, производные трехвалентного титана термически нестабильны в отсутствие диена.

Изучено взаимодействие *тристолилтитана* с бутадиеном в среде *n*-пентана и толуола. Результаты химических анализов и анализ ЭПР-спектров свидетельствуют о том, что в присутствии уже 20 молей бутадиена весь титан при комнатной температуре находится в растворе в виде Ti(III) (интенсивность сигнала ЭПР соответствует общему содержанию титана в растворе, при ацидолизе реакционной смеси отсутствует водород). Хроматографический анализ продуктов ацидолиза смесей *тристолилтитана* с бутадиеном показал, что уже на ранних стадиях взаимодействия отсутствует пропилен, что указывает на фронтальное присоединение бутадиена по всем трем связям титан – аллил. Следовательно, при взаимодействии *тристолилтитана* с бутадиеном также образуется *тристолигобутадиенилтитан*, обладающий высокой термической стабильностью.

Резкое повышение термической стабильности при переходе от полип-аллильных производных переходных металлов к их полидиенильным аналогам связано с уменьшением координационной ненасыщенности атома металла за счет его координации с изолированными двойными связями растущей полимерной цепи [10].

Встречный синтез *тристолигобутадиенилтитана* осуществлен из олигобутадиениллития и β - $TiCl_3$ в среде *n*-гексана или толуола. Согласно анализу ИК-спектра этого соединения [10], концевые звенья олигодиенильных цепей связаны с атомом титана π -аллильной связью.

Сигнал ЭПР *тристолигобутадиенилтитана* представляет собой одиночную линию с $g=1,991 \pm 0,001$ и $\Delta H=28,5 \pm 0,5$ Э в *n*-гексане. Интен-

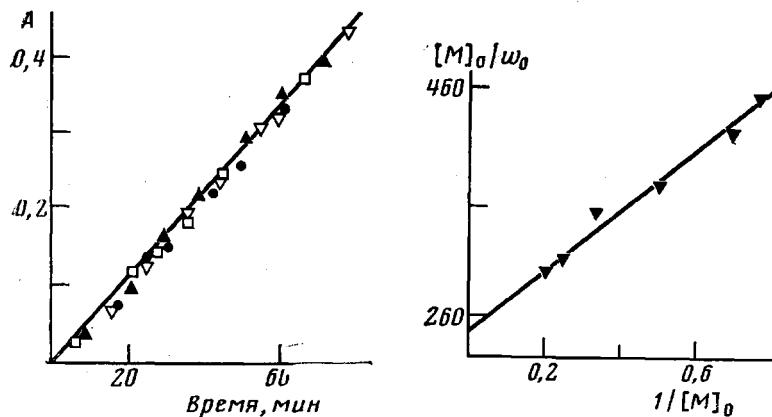


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Кинетика расхода бутадиена в координатах уравнения (1).

$$A = \ln \frac{[M]_0}{[M]_t} + \frac{K_e}{[M]_0} \left(\frac{[M]_0}{[M]_t} - 1 \right)$$

Рис. 6. Зависимость $[M]_0/w_0$ от начальной концентрации мономера

сивность сигнала постоянна в температурном интервале $-196\text{--}70^\circ$ и соответствует содержанию трехвалентного титана в растворе, определенному аналитически. В присутствии бутадиена ширина сигнала ЭПР в *трист-п-олигобутадиенилтитане* уменьшается на $3\pm0,5$ Гц, а интенсивность сигнала и его *g*-фактор при этом не меняются. Это говорит о комплексообразовании мономера с атомом титана.

Полимеризация бутадиена под влиянием *трист-п-олигобутадиенилтитана* протекает без индукционного периода и стационарно до больших степеней превращения мономера (рис. 3), причем проведение процесса в среде *n*-пентана (кривая 1) обеспечивает максимальную скорость полимеризации. Малые количества бензола или толуола снижают стационарную скорость процесса (кривые 2, 3).

Сравнение данных рис. 2 и 3 позволяет заключить, что органические производные трехвалентного титана общей формулы TiR_3 образуют с ароматическими углеводородами ареновые комплексы. На это указывает изменение формы сигнала ЭПР *трист-аллилтитана* при замене алифатического растворителя на ароматический [10] и изменение *g*-фактора *трист-п-олигобутадиенилтитана* от $1,991\pm0,001$ до $1,994\pm0,001$ при аналогичной процедуре.

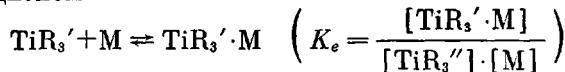
Изучены некоторые кинетические закономерности полимеризации бутадиена под влиянием *трист-п-олигобутадиенилтитана* — модели активных центров полимеризации бутадиена, инициируемой титанорганическими соединениями общей формулы TiR_3 .

На рис. 4 приведены данные, характеризующие полимеризацию бутадиена при его различных начальных концентрациях. Изменение концентрации мономера во времени в координатах $\lg[M]_0/[M]_t - t$ описывается прямой линией, что соответствует первому временному порядку по мономеру и постоянной концентрации активных центров. Однако, как видно из рис. 4, наклон полулогарифмических анаморфоз увеличивается с ростом $[M]_0$. Порядок скорости реакции по концентрации мономера в интервале концентраций $1,5\text{--}5$ моль/л, определенный из зависимости $\lg W$ от $\lg[M]_0$, оказался равным $1,33\pm0,02$. В соответствии с кинетической схемой, предложенной в работе [15], это свидетельствует о зависимости концентраций активных центров от начальной концентрации мономера.

Кинетика полимеризации бутадиена под действием *трист-п-олигобутадиенилтитана* удовлетворительно описывается уравнением безобрывного процесса (рис. 5)

$$\ln \frac{[M]_o}{[M]_t} + \frac{K_e}{[M]_o} \left(\frac{[M]_o}{[M]_t} - 1 \right) = k_p a_o t, \quad (1)$$

где K_e — константа нестойкости комплекса *трист-п-олигобутадиенилтитана* (TiR_3') с бутадиеном



где k_p — константа скорости роста и a_o — начальная суммарная концентрация активных центров.

Константа нестойкости комплекса TiR_3' с бутадиеном, определенная графически из уравнения (2) (рис. 6),

$$\frac{[M]_o}{w_o} = \frac{1}{k_p a_o} + \frac{K_e}{k_p a_o} \frac{1}{[M]_o} \quad (2)$$

равна $1,25 \pm 0,07$, т. е. константа образования комплекса $M \cdot TiR_3'$, представляющего собой активный центр, равна $0,8$ л/моль. Суммарная энергия активации процесса, определенная по начальным скоростям в интервале температур $20\text{--}50^\circ$, составляет $78,2 \pm 1,2$ кДж/моль.

На основании изложенного можно предположить, что активный центр полимеризации бутадиена под действием соединений общей формулы TiR_3 представляет собой *трист-п-алкенильное производное титана*, содержащее в координационной сфере молекулу бутадиена в качестве бидентатного лиганда. После полного израсходования бутадиена освободившиеся координационные места занимают изолированные двойные связи полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Porri A. *Macromolec. Chem.*, 1964, v. 77, p. 126.
2. Mazzei A., Cucinella S., Marconi W. *Chimica e industria*, 1963, v. 45, № 5, p. 528.
3. Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А., Иванова А. М., Миғтахов М. С., Камалетдинов Ш. С., Власова Н. М. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1975, № 7, с. 1615.
4. Орешкин И. А., Черненко Г. М., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН ССР, 1966, т. 169, № 5, с. 1102.
5. Яковлева О. Н., Шараев О. К., Мицсеров К. Г., Выдрина Т. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН ССР, 1974, т. 218, № 3, с. 593.
6. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН ССР, 1980, т. 251, № 2, с. 383.
7. Венедиктова Н. А., Кропачева Е. Н., Смирнова Л. В., Вышинская Л. И., Тимошенко С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 977.
8. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Guzman I. Sh., Afionogenova L. L. J. Organometal. Chem., 1983, v. 244, № 2, p. 137.
9. Афиногенова Л. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН ССР, 1981. 113 с.
10. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Гузман И. Ш., Смеркин С. П., Бондаренко Г. Н., Шапиров А. М. Докл. АН ССР, 1983, т. 272, № 2, с. 394.
11. Басов С. Ф., Иванова Д. Н. Заводск. лаб., 1956, № 12, с. 1415.
12. Табакова Е. Г., Соловьевич З. В. Заводск. лаб., 1956, № 12, с. 1417.
13. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Чигир Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1932.
14. Нестеров Г. А., Захаров В. А., Максимов Н. Г., Дудченко В. К., Гольштейн С. Б., Гузман И. Ш., Ермаков Ю. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 808.
15. Тинякова Е. И., Литманович А. Д., Рабовская Р. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2552.

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

Поступила в редакцию
30.IV.1984

NATURE OF ACTIVE CENTRES OF POLYMERIZATION OF BUTADIENE UNDER THE ACTION OF TiR_3 COMPOUNDS

Guzman I. Sh., Smerkin S. P., Afionogenova L. L.,
Tinyakova Ye. I., Dolgoplosk B. A.

Summary

The efficiency and stereoselectivity of action of benzyl and alkenyl derivatives of trivalent titanium during polymerization of butadiene have been studied. The formed polymers were shown to consist of 1,2-units presumably, the active centres being the complex of butadiene with titanium *tris-п-олигобутадиенил*. The counter-synthesis of titanium *tris-п-олигобутадиенил* was accomplished, and some kinetic regularities of polymerization of butadiene under its action were studied.