

УДК 541.64:543.422.4

**ОКИСЬ УГЛЕРОДА КАК ИНДИКАТОР КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ СВЯЗИ Ti—C В КАТАЛИЗАТОРЕ
ЦИГЛЕРА — НАТТА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

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

Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие окиси углерода с этилтитантихлоридом в интервале температур $-50 - +30^\circ$. Обнаружено внедрение окиси углерода по связи Ti—C индивидуального титанорганического соединения, включающее стадии диспропорционирования EtTiCl_3 до TiCl_4 и Et_2TiCl_2 и последовательного ацилирования с образованиемmono- и биацильных соединений титана. В случае системы $\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$ установлено наличие в системе двух типов связей Ti—C: активной и неактивной в координационной полимеризации пропилена- d_6 .

Реакцию окиси углерода ^{14}CO с катализаторами Циглера — Натта применяют для определения числа каталитически активных центров, измеряя радиоактивность полученного полимера [1—4]. Между тем при введении этого способа в практику не было проверено на известных титанорганических соединениях, происходит ли количественно внедрение CO по связи Ti—C [1]. Более тщательные исследования [3—6] показали, что в условиях проведения полимеризации ингибирование процесса введением окиси углерода дает неоднозначные результаты. В настоящее время изучено взаимодействие с окисью углерода целого ряда бис-цикlopентадиенильных производных Ti(IV) [7, 8] и Ti(III) [9, 10], содержащих алкильные группы, и во всех случаях обнаружено, что реакция внедрения по связи Ti—алкил сопровождается побочными процессами.

В настоящей работе приведены результаты изучения методом ИК-спектроскопии реакции окиси углерода с наиболее типичными катализаторами Циглера — Натта системами $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_4$ и $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 - \text{TiCl}_4$, а также с этилтитантихлоридом, первичным продуктом взаимодействия AlEt_3 и TiCl_4 . В отличие от всех ранее использованных в этой реакции алкильных производных титана этилтитантихлорид не содержит стабилизирующих лигандов.

Все эксперименты проводили в атмосфере чистого сухого аргона или в вакууме. Подготовка приборов, TiCl_4 , EtTiCl_3 , AlEt_3 , $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ и пропилена- d_6 описаны ранее [11—13]. Диметилтитандихлорид синтезировали по [14]. Окись углерода получали из муравьиной кислоты [15] с последующей тщательной осушкой. Взаимодействие реагентов происходило непосредственно в высоковакуумной низкотемпературной ИК-кувете [12, 13] путем их выведения из газовой фазы. Применяемая методика [12, 13] не позволяла осуществлять количественную дозировку; соотношение компонентов катализатора, близкое к $\text{Al} : \text{Ti} = 1 : 1$, контролировали по интенсивности полос поглощения $\nu_{(\text{Al}-\text{C})}$ и $\nu_{(\text{Ti}-\text{Cl})}$. ИК-спектры поглощения регистрировали в области $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре «Perkin — Elmer» (модель 577).

Взаимодействие этилтитантихлорида с окисью углерода в интервале температур $-50 - +30^\circ$ представляет собой сложный процесс, ИК-спектральные проявления которого представлены на рис. 1. В то время как при -50° (рис. 1, спектр 1) ИК-спектр является лишь аддитивным наложением полос поглощения EtTiCl_3 и полос $2150, 2100 \text{ см}^{-1}$ газообразной окиси углерода, повышение температуры в ИК-кувете до -20° вызывает первые существенные изменения в спектре EtTiCl_3 . Под действием CO (рис. 1, спектр 2) исчезают полосы $483, 422, 362, 308 \text{ см}^{-1}$ этилтитантихлорида (за исключением 1115 см^{-1}) и появляются полосы $523, 503, 490, 440$ и

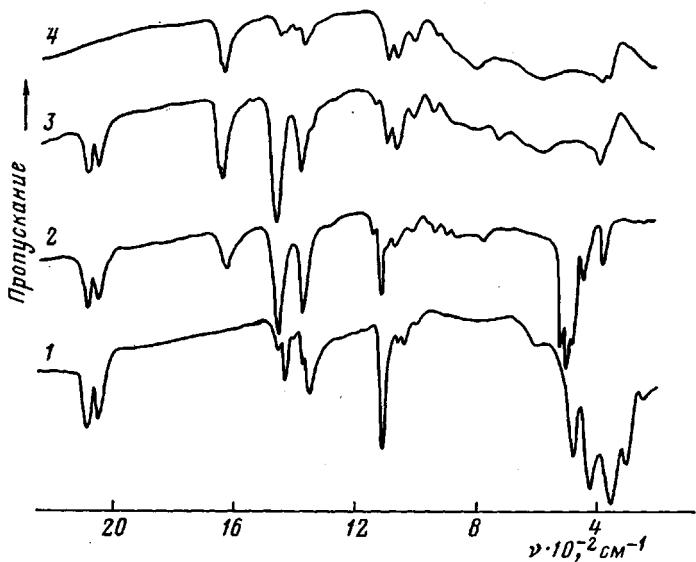
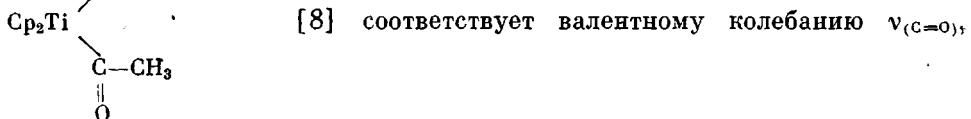


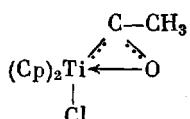
Рис. 1. ИК-спектры поглощения EtTiCl_3 на пластинке CsI в атмосфере CO (1) при -50° , -20° (2), 0° (3) и после вакуумирования CO при 30° (4)

380 cm^{-1} . Такое изменение ИК-спектра EtTiCl_3 отмечали ранее при изучении взаимодействия EtTiCl_3 с π -донорами — непредельными соединениями и объясняли образованием Et_2TiCl [13]. После превращения EtTiCl_3 в Et_2TiCl_2 наблюдаются дальнейшие изменения, связанные с исчезновением полос Et_2TiCl_2 и появлением новых полос $1620, 1060, 1015 \text{ cm}^{-1}$, которые можно приписать ацильному производству хлорида титана, т. е. соединению, образующемуся в результате внедрения окиси углерода по связи $\text{Ti}-\text{C}$. При этом полоса 1620 cm^{-1} по аналогии с $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{COMe})\text{Cl}$ [7] и



а полосы 1060 и 1015 cm^{-1} , по-видимому, следует отнести к $\nu_{(\text{C}-\text{C})}$, во

фрагменте $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$. Как показали данные рентгеноструктурного анализа $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{COMe})\text{Cl}$ [7], в моноацильном титановом производном ацильная группа, по-видимому, выступает как трехэлектронный лиганд



При дальнейшем увеличении температуры внутри кюветы до 0° (рис. 1, спектр 3) в присутствии окиси углерода интенсивность полос в области 500 и 1115 cm^{-1} постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения, вместо полосы 1620 cm^{-1} появляются полосы 1640 и 1090 cm^{-1} , а интенсивность полос 1060 и 1015 cm^{-1} растет. Полосу ν_{CO} с частотой 1640 cm^{-1} наблюдали ранее [16] в случае биацильного производного титана

$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)_2\text{Ti}(-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Естественно предположить, что последовательное появление карбонильных полос при 1620 и 1640 cm^{-1} в процессе реакции между EtTiCl_3 и CO указывает на образование сначала моноацильного, а затем биацильного производного. Дополнительным подтверж-

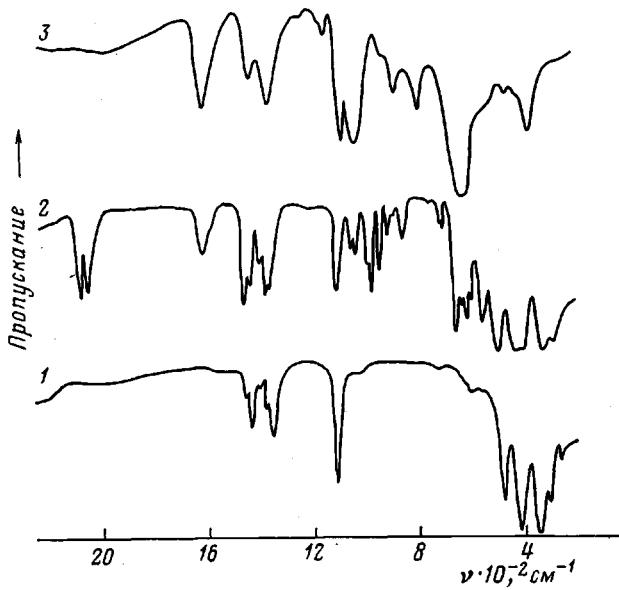


Рис. 2. ИК-спектры поглощения EtTiCl_3 при -50° (1), $\text{EtTiCl}_3 + \text{AlEt}_3$ при 0° в атмосфере CO на пластинке CsI (2) и после вакуумирования CO при 30° (3)

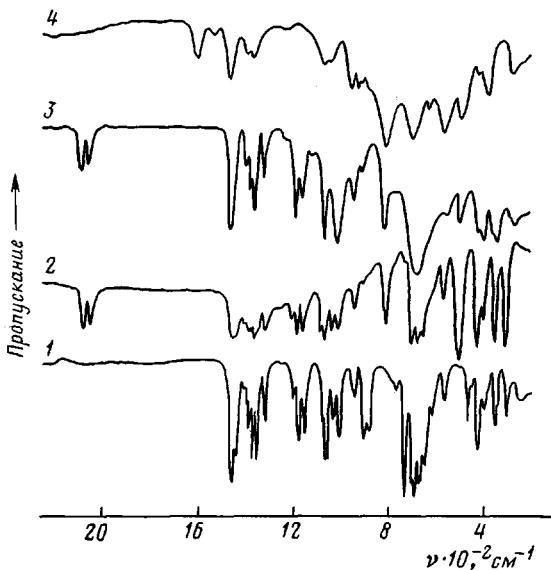
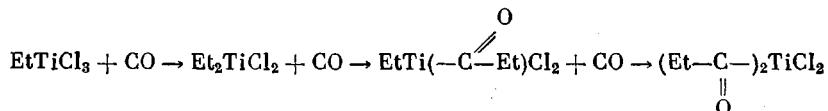


Рис. 3. ИК-спектры поглощения $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ при -5° (1); $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 + \text{TiCl}_4$ при -50° (2), -30° в атмосфере CO на пластинке CsI (3) и после вакуумирования CO (4)

дением такого вывода явилось наблюдаемое нами образование какmono-, так и биацильного производного с $\nu_{\text{CO}} = 1630$ и 1650 см^{-1} соответственно при взаимодействии окиси углерода с диметилтитантихлоридом. Таким образом, по ИК-спектрам удается проследить последовательность превращений этилтитантихлорида под действием окиси углерода



При 30° и удалении окиси углерода вакуумированием ИК-спектр продуктов реакции не изменяется в течение нескольких часов (рис. 1,

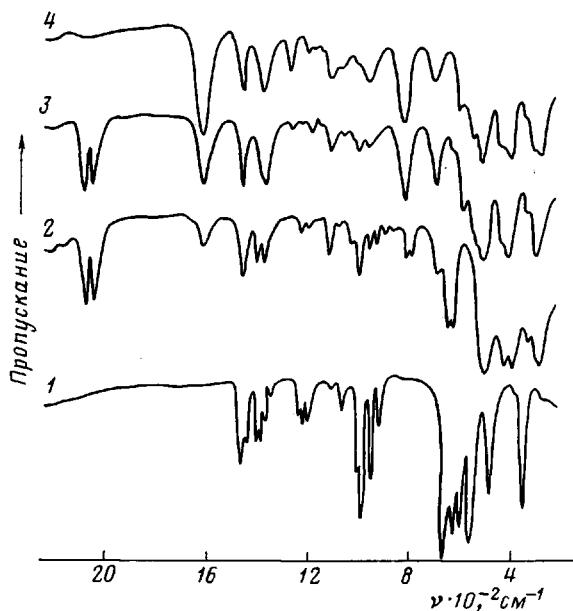


Рис. 4. ИК-спектры поглощения AlEt_3 при -50° (1); $\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4$ при -50° (2), -30° в атмосфере СО на пластинке CsI (3) и после вакуумирования СО при 30° (4)

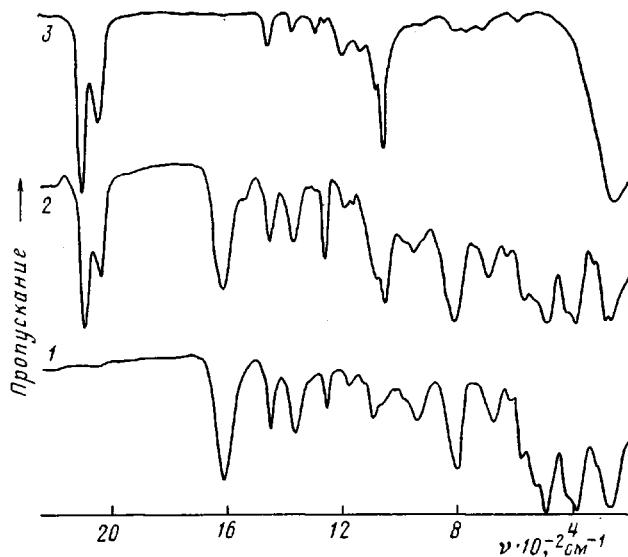


Рис. 5. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия $\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4 + \text{CO}$ на пластинке CsI (1); $\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4 + \text{CO} + \text{C}_3\text{D}_6$ с последующим вакуумированием (2) и полипропилена- d_6 (3)

спектр 4). Следует отметить постоянство значения частоты ν_{CO} в моноацильных (1620 см^{-1}) и биацильных (1640 см^{-1}) производных титана вне зависимости от других заместителей (Cl, Cr, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). Поэтому можно ожидать, что по аналогии с известными моноацильными производными трехвалентного титана [9, 10] внедрение СО в связь $\text{Et}-\text{Ti}(\text{III})$ должно обнаруживаться по появлению полосы ν_{CO} около $1580-1470 \text{ см}^{-1}$. Все эти данные позволили нам перейти к попытке обнаружить с помощью СО связи $\text{Ti}-\text{C}$, входящей в активные центры стереоспецифического катализатора на основе AlR_3 и TiCl_4 , поскольку предполагается, что активные центры могут содержать связи $\text{Ti}(\text{III})-\text{алкил}$. Специальными опытами было установлено, что в условиях наших экспериментов ни TiCl_4 , ни алю-

минийорганические соединения не реагируют с CO, а полученное ацильное соединение не вызывает не только стереоспецифическую, но и отличие от EtTiCl₃, даже катионную полимеризацию 1,3-бутадиена.

Ранее мы показали [13], что катализитические системы AlEt₃—EtTiCl₃ и AlEt₃—TiCl₄ проявляют себя как стереоспецифические катализаторы полимеризации пропилена только, когда реакции в системе завершаются образованием TiCl₃. Поэтому в настоящей работе мы исследовали взаимодействие окиси углерода с катализитическими системами AlEt₃—EtTiCl₃, AlEt₃—TiCl₄ и Al(i-Bu)₃—TiCl₄ как на стадии взаимодействия исходных компонентов, так и после окончания реакции. Если реакция между исходными компонентами катализатора завершается стадией образования TiCl₃, то последующее введение CO в кювету не вызывает изменений в спектре катализитической системы: поглощение в области ν_{CO} , характерное для ацильных производных отсутствует. При проведении реакции алюминий-органического соединения с EtTiCl₃ в присутствии CO (рис. 2) в ИК-спектре продукта наблюдается появление полосы 1620 см⁻¹ — ν_{CO} , указывающее на образование в отличие от системы EtTiCl₃—CO (рис. 1) только моноацильного соединения. В случае AlEt₃—TiCl₄—CO (рис. 3) и Al(i-Bu)₃—TiCl₄—CO (рис. 4) наряду с образованием титанорганических соединений и алкилгалогенида алюминия (что отмечали ранее при проведении реакции в отсутствие CO [17]), также фиксируются продукты ацилирования — полоса 1620 см⁻¹. Следует отметить более высокую интенсивность полосы ν_{CO} ацильного соединения в случае AlEt₃, что свидетельствует о преобладании реакции ацилирования при взаимодействии AlEt₃ с TiCl₄ в атмосфере CO. Алкилирование TiCl₄ алюминийорганическими соединениями наблюдается по исчезновению полос Al(i-Bu)₃ при 1030, 1072, 565 и 310 см⁻¹ (рис. 4) или AlEt₃ при 345 см⁻¹ (рис. 3) и появлению новых полос титанорганических соединений вблизи 1125 см⁻¹ и в области 500–200 см⁻¹. Дальнейшее взаимодействие приводит к образованию наряду с ацильными соединениями треххлористого титана ($\nu_{Ti-Cl}=390$ и 265 см⁻¹ [18]).

Продукты реакции между AlEt₃, TiCl₄ и CO проверяли на катализитическую активность по отношению к пропилену-d₄. Несмотря на то что молекула CO внедрилась по связям Ti—C (образуется ацильное соединение с полосой поглощения $\nu_{CO}=1620$ см⁻¹), в системе был получен изотактический полипропилен-d₆. На фоне спектра продуктов реакции компонентов катализатора (рис. 5, спектр 2) проявляются полосы 2203, 2085 и 1050 см⁻¹, характерные для изотактического полидайтеропропилена (рис. 5, спектр 3), полученного на системе EtTiCl₃—AlEt₃ в отсутствие CO [18].

Таким образом, присоединение окиси углерода по связям Ti—C, регистрируемое по ИК-спектрам, не сопровождается ингибированием активных центров стереоспецифической полимеризации пропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zakharov V. A., Chumaevski N. B., Makhtarulin S. I., Bukatov G. B., Yermakov Yu. I. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1975. V. 2. № 4. P. 329.
2. Tait P. J. // Developments in Polimerization-2. L., 1979. P. 132.
3. Warzelhan V., Burger T. F., Stein D. I. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 2. P. 489.
4. Choi K-J., Ray W. H. // J. Macromolec. Sci. A. 1985. V. 22. № 1. P. 1.
5. Meizlik J., Lesna M. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 1. S. 261.
6. Цветкова В. И., Григорян Э. А., Недорезова Л. М., Гюлумян Х. Р., Менчикова Г. Н., Бокарева Н. В., Дячковский Ф. С., Романовский В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 606.
7. Fachinetti G., Floriani C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. № 20. P. 1946.
8. Dormond A., Dahchaur A. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 193. № 3. P. 321.
9. Klei E., Teuben J. H. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 222. № 1. P. 79.
10. Boer E. M., Ten Cate L. C., Staring A. G. J., Teuben J. H. // J. Organomet. Chem. 1979. V. 181. № 1. P. 61.
11. Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольц В. С. Контроль производства синтетических каучуков. Л., 1980. С. 71.
12. Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бреслер Л. С. // Журн. прикл. спектроскопии 1981. Т. 25. № 6. С. 1004.

13. Бузина Н. А., Бреслер Л. С., Иконицкий И. В. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 246.
14. Beermann C., Bestian H. // Angew. Chemie. 1959. В. 71. № 19. S. 618.
15. Каракин Ю. В., Ангелов И. Й. Чистые химические реагенты. М., 1955. С. 528.
16. Roder A., Thiele K.-H., Palyi G., Marko L. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 199. № 2. Р. 31.
17. Шульдинер М. Д., Иконицкий И. В. // Катализитические и инициирующие системы синтеза и модификации полимеров. Л., 1984. С. 25.
18. Бузина Н. А., Бреслер Л. С., Иконицкий И. В., Кормер В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1078.

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

Поступила в редакцию
20.IX 1986

**CARBON OXIDE AS AN INDICATOR OF CATALYTIC ACTIVITY
OF Ti—C BOND IN THE ZIEGLER-NATTA CATALYST
FROM IR-SPECTROSCOPY DATA**

Buzina N. A., Bresler L. S., Ikonitskii I. V.

S u m m a r y

Interaction of CO with ethyltitanium trichloride has been studied by IR-spectroscopy method in the -50-30° range. Incorporation of CO via Ti-C bond of the individual organotitanium compound was observed including disproportionation of EtTiCl₃ into TiCl₄ and Et₂TiCl₂ and successive acylation with formation of mono- and biacyl titanium compounds. For the TiCl₄ — AlEt₃ system the existence of two types of Ti-C bonds was shown being active and inactive in coordination polymerization of propylene-d₆.