

Л. С. БРЕСЛЕР, И. Я. ПОДДУБНЫЙ, Т. К. СМЕРНОВА,
А. С. ХАЧАТУРОВ, И. Ю. ЦЕРЕТЕЛИ

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Я.М.Р. СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ С ТРЕТИЧНОБУТИЛТИТАНАТОМ

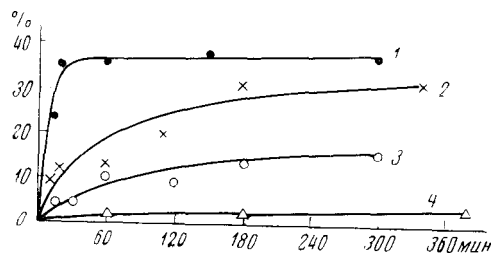
(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 15 XII 1972)

Гомогенные катализаторы типа Циглера — Натта на основе алкогалогенидов титана и алкилов алюминия иницируют полимеризацию различных мономеров — ацетилена (¹), этилена (²), бутадиена (^{3, 4}) и т. д. Многочисленные исследования спектров э.п.р. реагирующей системы $Ti(OR)_4 + AlR_3$ (⁵⁻⁸) указывают на частичное восстановление титаната с образованием комплексов Ti^{3+} различного состава.

В настоящей работе была поставлена задача определить основные продукты взаимодействия алкилтитанатов с алкилами алюминия методом я.м.р. Поскольку присутствие парамагнитных комплексов значительно усложняет интерпретацию спектров я.м.р. (⁹), следовало сначала исследовать систему, где восстановления титаната не происходит.

Определение содержания трехвалентного титана методом окислительно-восстановительного титрования показало, что в зависимости от природы алкила алюминия и титаната в реагирующей системе достигается различная глубина восстановления титаната (рис. 1). Третичнобутилтитанат восстанавливается триметилалюминием на 3,2% при молярном соотношении $Al/Ti = 2$ и на 6,3% при $Al/Ti = 4$. Все образующиеся при этом производные трехвалентного титана парамагнитны, так как содержание парамагнитных частиц по спектру э.п.р. (3% ко всему количеству титана при $Al/Ti = 2$) соответствует данным титрования Ti^{3+} . Спектры э.п.р. реагирующей системы $Al(CH_3)_3 + Ti[OC(CH_3)_3]_4$ приведены на рис. 2. При эквимоларных количествах компонентов, а также при избытке титаната восстановления не происходит. На это указывает отсутствие сигнала э.п.р. и отрицательный результат анализа на Ti^{3+} . Именно взаимодействие триметилалюминия с избытком или эквимоларным количеством третичнобутилтитаната рассматривается в настоящей работе.

Рис. 1. Восстановление титанатов алкилами алюминия. По оси ординат — доля трехвалентного титана относительно всего титана в системе. 1—3 — восстановление $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ триметилалюминием в гептане при 20°С; $[Ti] = 2,2 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $Al/Ti = 10,5$ и 1,6 соответственно; 4 — восстановление третичнобутилтитаната триметилалюминием в толуоле, $[Ti] = 0,25$ мол/л; $Al/Ti = 2$



Реакция проводилась непосредственно в ампулах для измерений я.м.р. Спектры протонного магнитного резонанса снимались на спектрометрах JNM-3H-60 на частоте 60 Мгц и Bruker Spectrospin-NX-90 на частоте 90 Мгц. Спектры я.м.р. на ядрах дейтерия регистрировались на спектрометре Bruker Spectrospin-NX-90 при частоте 13,81 Мгц. Химические сдвиги отсчитывались от внутреннего стандарта (растворителя) —

сигнала метильной группы толуола (τ 7,68 м.д. ⁽¹⁰⁾), метоксигруппы диметоксиэтана (τ 6,63 м.д. ⁽¹⁰⁾) и в дейтериевых спектрах от линии дейтериевых бензольного ядра, положение которой было условно принято за τ 2,63 м.д. Как правило, положение линий в дейтериевом и протонном спектрах совпадает с точностью до 0,1 м.д. ⁽¹¹⁾.

Для облегчения анализа спектров реагирующей системы были сняты спектры я.м.р. возможных продуктов перераспределения заместителей между третичнобутилтитанатом и триметилалюминием, приготовленных из соответствующих метильных производных и алколюатов титана и алюминия ⁽¹²⁾.

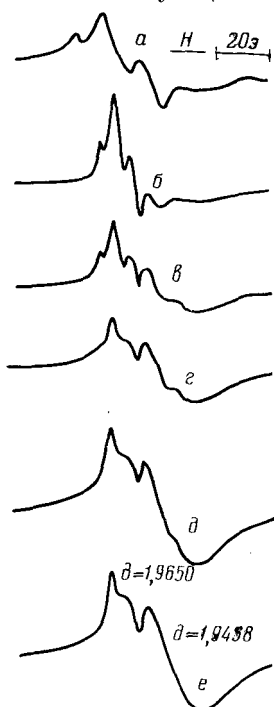


Рис. 2. Изменение спектра э.м.р. в процессе взаимодействия толуольных растворов триметилалюминия и третичнобутилтитаната при $Al/Ti = 2$: а — при -78° , время взаимодействия 30 мин.; б — комнатная температура, продолжительность реакции 1 час; в — через сутки, г — через 5, д — через 15, е — через 30 дней

Поскольку тетраметилтитан получается в виде эфира ⁽¹³⁾, от которого невозможно отделить эфир ⁽¹⁴⁾, метил- третичнобутоксипроизводные готовились путем смешения раствора $Ti(CD_3)_4$ в *n*-гексане- H_{14} и этиловом эфире- H_{10} (10 : 1 (мол.)) и $Ti[OC(CH_3)_3]_4$, и я.м.р. поглощение метильных групп регистрировалось на ядрах дейтерия (рис. 3). В то время как резонансы метильных дейтериевых для $TiMe_4$, $TiMe_3[OC(CH_3)_3]$ и $TiMe[OC(CH_3)_3]_3$ представляют собой синглеты, закономерно смещающиеся в сильное поле по мере замещения метильных групп на алкоксильные, в дейтериевом спектре продукта взаимодействия эквимольных количеств тетраметилтитана- D_{12} и $Ti[OC(CH_3)_3]_4$ наблюдаются три линии метильных групп. По-видимому, здесь образуется не индивидуальное соединение, а смесь комплексов различного состава. На это указывает также наличие трех пиков третичнобутоксигруппы в протонном спектре продукта взаимодействия $Ti(CH_3)_4$ и $Ti[OC(CH_3)_3]_4$ при соотношении 1 : 1 (мол.) в диметоксиэтаноле (рис. 4). Соответственно при соотношении 1 : 3 образуется соединение, протонный спектр которого в растворе диметоксиэтана состоит из двух синглетов: при τ 8,61 (третичнобутоксигруппа) и τ 9,41 м.д. (CH_3) с относительными интенсивностями 9 : 1. Линия метильных дейтериевых $TiCD_3(OR)_3$ (рис. 3) также расположена при τ 9,40 м.д. Сигнал третичнобутоксигруппы в титанате, растворенном в диметоксиэтаноле, наблюдается при τ 8,63 м.д. Спектр п.м.р. для триметил-третичнобутоксититаната (растворитель — диметоксиэтан) представляет собой два узких синглета при τ 8,66 (OR) и τ 8,67 м.д. (CH_3) .

Протонные спектры продуктов взаимодействия димеров триметилалюминия и третичнобутилата алюминия в толуольном растворе приведены в табл. 1. Как показывают наши данные, в триметилалюминии обменивается лишь одна метильная группа с образованием димерного ⁽¹⁵⁾ третичнобутоксидиметилалюминия; избыток третичнобутилата алюминия не реагирует с этим соединением, и обмен третичнобутоксигруппами не обнаруживается даже при повышенной температуре (нет уширения линий третичнобутоксигруппы ни в спектре димера третичнобутилата алюминия, ни в спектре его смеси с диметилтретичнобутоксидиметилалюминием вплоть до 98°).

Продукты реакции триметилалюминия с эквимольным количеством или избытком третичнобутилтитаната в растворе толуола дают спектр п.м.р., состоящий из четырех узких линий при τ 8,50; 8,63; 9,05 и 10,40 м.д.

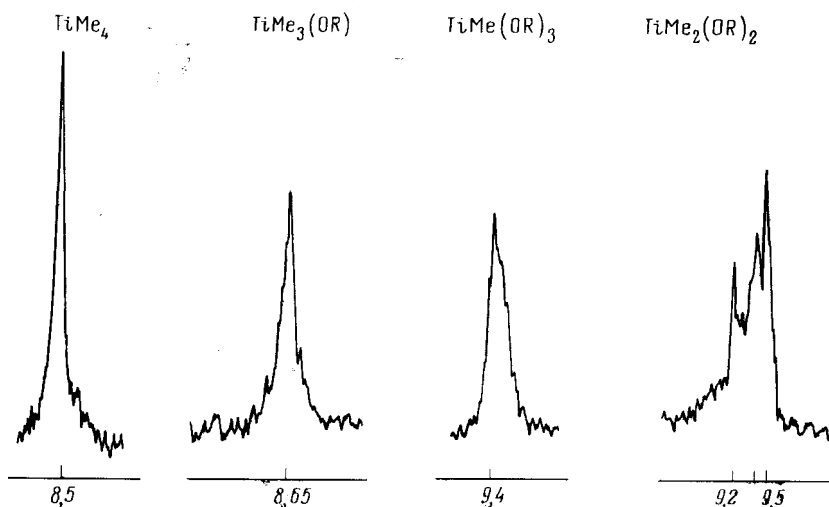


Рис. 3. Спектры дейтериевого резонанса $\text{Ti}(\text{CD}_3)_n[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_{4-n}$ ($n \leq 4$) при -30°C в смеси гексана- H_{14} и этилового эфира- H_{10} $[\text{Ti}] = 0,2 \text{ мол/л}$

(табл. 2). Резонанс при τ 8,50 м.д. относится к третичнобутоксигруппе при титане (интенсивность линии возрастает с увеличением количества титаната). Сигналы при τ 8,63 и 10,40 м.д. с отношением интенсивностей 3 : 2 соответствуют третичнобутоксигруппам и метилам димера третичнобутоксаламиния (см. табл. 1). Тогда пик при τ 9,05 м.д., интенсивность

Таблица 1

Спектры п.м.р. метилтретичнобутилатов алюминия в растворе толуола

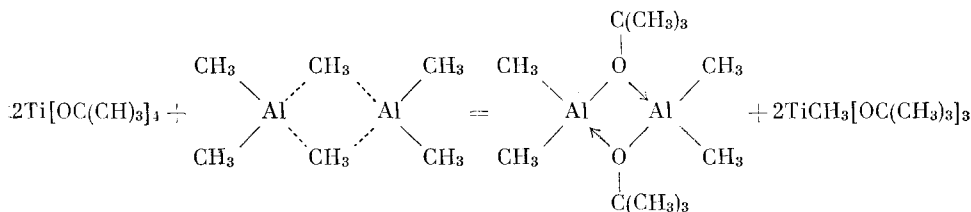
Реагирующие вещества	Т-ра, $^\circ \text{C}$	Химические сдвиги τ , м.д.					Соотношение интенсивностей линий	Структура соединений
		протоны третичнобутоксигрупп			CH_3 мос-тичн.	CH_3 конц.		
$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$	20 -78	— —	— —	— —	— —	10,17 9,68 10,34	1 : 2 1 : 2 1 : 2	
$\text{Al}_2(\text{OR})_6$	98 26	8,28 8,30	8,46 8,45	— —	— —	— —	1 : 2 1 : 2	
$2\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6 + \text{Al}_2(\text{OR})_6$	78 26	— —	— —	8,61 8,65	— —	10,41 10,35	1,7 : 1	
$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6 + 2\text{Al}_2(\text{OR})_6$	98 26	8,30 8,30	8,49 8,46	8,61 8,61	— —	10,41 10,40	2,8 : 5,6 : 1,5 : 1	$\text{Al}_2(\text{OR})_6, \text{Al}_2(\text{CH}_3)_4(\text{OR})_2$

Таблица 2

Спектры п.м.р. продуктов взаимодействия триметилалюминия и третичнобутилтитаната в растворе толуола при 20°C

Реагирующие вещества	Химические сдвиги τ , м.д.				Соотношение интенсивностей линий	Структура продуктов реакции
	$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$		CH_3			
	при Ti	при Al	при Ti	при Al		
$\text{Ti}(\text{OR})_4$ $2\text{Ti}(\text{OR})_4 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$	8,49 8,51	— 8,64	— 9,05	— 10,40	22:3:2:2	
$3\text{Ti}(\text{OR})_4 + 2\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Ti}(\text{OR})_4 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$	8,50 8,50	8,61 8,63	9,05 9,02	10,44 10,36	13:3:1:2 9:3:1:2	$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4(\text{OR})_2$; $\text{TiCH}_3(\text{OR})_3$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4(\text{OR})_2 + 2\text{TiCH}_3(\text{OR})_3$

которого составляет половину от интенсивности метильного резонанса алкоголята диметилалюминия, естественно приписать метильной группе при титане в $\text{TiCH}_3[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$, образовавшемуся в результате реакции обмена:



Диметилтретичнобутоксислюминий не обменивается метильными группами с третичнобутилтитанатом. Действительно, соотношение интенсивностей сигналов при τ 8,63 и 9,05 м.д. практически во всех случаях равно 3 : 1, что соответствует эквивалентным количествам третичнобутоксигрупп

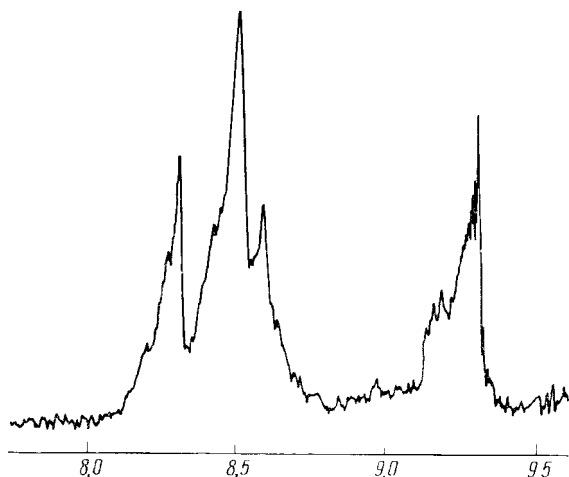


Рис. 4. Спектр протонного резонанса $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2 \cdot [\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$ в диметоксиэтано при -10°C $[\text{Ti}] = 0,9$ мол/л

при алюминии и метильных групп при титане. В спектре смеси растворов третичнобутилтитаната и диметилтретичнобутоксид алюминия не наблюдается резонансная линия при τ 9,05 м.д., т. е. реакция не идет. Изменение положения резонанса $\text{CH}_3 - \text{Ti}$ (9,05 м.д. по сравнению с 9,40 м.д. в модельном соединении), по-видимому, связано с тем, что образование комплексов с этиловым эфиром или диметоксиэтаном приводит к смещению линии метильной группы в сильное поле.

Следует отметить, что спектр продуктов реакции эквимольных количеств

триметилалюминия и третичнобутилтитаната не изменяется при нагревании образца до 75° ; таким образом, метил-три-(третичнобутоксид)-титан стабилен в толуольном растворе до этой температуры. Вероятно, восстановление с отщеплением метана происходит внутримолекулярно в двукратно метилированных производных титана, которые могут образоваться лишь в присутствии избытка триметилалюминия.

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

Поступило
15 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. V. Nicolescu, Em. Angelescu, J. Polym. Sci. A, **3**, 1227 (1965).
- ² C. E. H. Bawn, R. Symcox, J. Polym. Sci., **34**, 139 (1959).
- ³ D. H. Dawes, S. A. Winkler, J. Polym. Sci. A, **2**, 3029 (1964).
- ⁴ G. Natta, L. Porri et al., Makromol. Chem., **77**, 114, 126 (1964).
- ⁵ Т. С. Джабиев, Р. Д. Сабирава, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **5**, 441 (1964).
- ⁶ K. Hiraki et al., Shokubai, **9**, Special, 25 (1967).
- ⁷ M. Takeda et al., J. Polym. Sci. C, **23**, 741 (1968).
- ⁸ H. Hirai et al., J. Polym. Sci. A1, **8**, 147 (1970).
- ⁹ Д. Р. Игон, В. Д. Филипп, ЖСХ, **9**, 153 (1968).
- ¹⁰ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Berlin, 1965.
- ¹¹ P. Diehl, Th. Leipert, Helv. chim. acta, **47**, 545 (1964).
- ¹² Г. В. Зепина, Н. И. Швердина, Р. А. Кочешков, ДАН, **201**, 1363 (1971).
- ¹³ H. J. Berthold, G. Groh, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **319**, 230 (1963).
- ¹⁴ J. F. Hanlan, J. D. McCowan, Canad. J. Chem., **50**, 747 (1972).
- ¹⁵ E. G. Hoffmann, E. Torna, Angew. Chem., **73**, 578 (1961).