

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. М. ВДОВИН, В. А. ПОЛЕТАЕВ,
М. Б. СЕРГЕЕВА

ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ IV И V ГРУПП И КРЕМНИЙУГЛЕРОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

К настоящему времени предложено и детально исследовано большое количество каталитических систем полимеризации непредельных углеводородов, включающих соединения металлов переменной валентности, главным образом галогениды и алкоксиды металлов IV и V групп и органические производные непереходных металлов I—III групп периодической системы (катализаторы Циглера — Натта (¹⁻⁴)). металлоорганические соединения (сокатализаторы) играют важную роль как в формировании каталитически активных систем, так и в осуществлении самого процесса полимеризации. В частности, они обеспечивают образование органических производных переходных металлов и неполное восстановление соединений этих металлов.

Представлялось интересным выяснить возможность замены металлоорганического сокатализатора в названных системах кремнийорганическими соединениями, содержащими Si—C-связи, активными в реакциях восстановления производных металлов переменной валентности. Поскольку известно, что напряженные кремнийуглеродные гетероциклы характеризуются значительной активностью эндоциклической связи Si—C в реакциях восстановления соединений металлов переменной валентности Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} (⁵⁻⁸), именно они были опробованы в качестве компонентов каталитических систем.

В результате проведенных исследований мы убедились, что силациклубутаны способны восстанавливать также и галогениды титана. Так, при взаимодействии моно- и дисилациклубутанов с четыреххлористым титаном протекает восстановление последнего до трех- и двухвалентного, подобно тому как это имеет место в классических системах Циглера — Натта.

Каталитические системы, содержащие кремнийорганическую компоненту, оказались активными в реакциях полимеризации высших α -олефинов (⁹), а также стирола и изопрена.

Некоторые типичные примеры полимеризации непредельных углеводородов приведены в табл. 1, из которой видно, что в качестве компонентов каталитических систем можно использовать разнообразные сочетания галогенидов металлов переменной валентности (TiCl_4 , TiCl_3 , ZrCl_4 , VCl_3) с моно- и дисилациклубутанами. Из качественного сопоставления результатов опытов №№ 2—4 полимеризации пентена-1 можно сделать заключение о более высокой активности систем, включающих дисилациклубутановые кремнийуглеводороды, и в частности фенилзамещенного, сравнительно с 1,1-диметил-1-силациклубутаном (I). Заметную каталитическую активность системы проявляют при соотношении галогенид металла — 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклубутан (II), начиная с 10 : 1 (оп. № 1). Реакцию можно осуществлять в массе мономера и в растворителе. В принятых условиях, как видно из опытов №№ 1—6, 11, молекулярные веса образующихся поли- α -олефинов весьма высокие и достигают $[\eta]=6,5$ (в бензоле), а выходы до 80%.

Полученные поли- α -олефины подобно полимерам, синтезированным на системах галогенид титана — алюминийорганическое соединение, представ-

Таблица 1

Полимеризация непредельных углеводородов под действием каталитических систем на основе галогенидов металлов переменной валентности и силациклубутанов

№ опыта	Мономер	Концентрация мономера, мол/л	Катализатор	Концентрация катализатора, мол/л	Сокатализатор (10)	Концентрация сокатализатора, мол/л	Условия проведения реакции	Выход полимера *, %	$[\eta]$ ** 100 мл/г при 25°	Мол. вес $\times 10^{-4}$ криоскоп. в бензоле
1	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	4,0	TiCl_3	0,05	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2-]_2$	0,005	В <i>n</i> -гептане, 25°, 48 час.	12	6,5	—
2	То же	4,0	TiCl_3	0,15	То же	1,2	То же, 80°, 14 час.	38	5,0	—
3	» »	4,0	TiCl_3	0,15	$[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SiCH}_2-]_2$	1,2	То же	45	4,5	—
4	» »	4,0	TiCl_3	0,15	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3-]$	1,2	» »	11	3,5	—
5	» »	4,0	TiCl_4	0,15	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2-]_2$	1,2	» », 24 час.	56	40	2,2
6	» »	4,0	TiCl_4	0,15	То же	1,2	» », 60°, 28 час.	82	16 62 20	0,36 8,0
7	$\text{CH}_2=\text{C}$ CH_3 $\text{CH}=\text{CH}_2$	4,0	TiCl_4	0,15	$[-(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2-]_2$	2,0	В бензоле 80°, 36 час.	30	—	10,0
8	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5,7	ZrCl_4	0,028	$[-(\text{CH}:\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{SiCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2-]$	0,2	В толуоле 65°, 24 час.	10	—	0,70
9	$\text{CH}_2=\text{CH}$ C_6H_5	7,6	TiCl_4	0,05	$[-(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2-]_2$	0,3	В <i>n</i> -гептане, 65°, 24 час.	75	—	12,5
10	То же	6,0	VCl_3	0,03	То же	0,5	В толуоле, 65°, 7 час.	7	2,7	—
11	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	1,0	TiCl_3	0,05	» »	0,25	В <i>n</i> -гептане, 60°, 48 час.	35	5,6	—

* Найдено %: № 3 С 85,48; Н 14,29; Si 0,23; № 5 мол. вес 360, С 76,50; Н 14,21; Si 10,18; № 6 мол. вес 8·10³; Si 2,1; № 11 SiO, 17. —C₂H₁₀. Вычислено %: С 85,71; Н 14,29. Т. пл. в оп. № 9 ~ 85°, оп. № 10 ~ 230 С°.

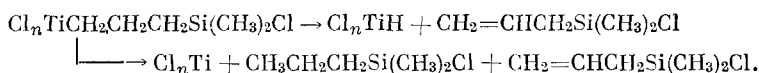
** № 1-4, 10, 11 в бензоле.

ляют собой полутвердые или каучукообразные продукты. В опыте № 6: фракционированием полученного поли- α -пентена выделено ~20% высококристаллического полимера с температурой плавления ~80° С. Результаты анализа и.к. спектров и спектров я.м.р. также свидетельствуют о существенном сходстве структур полученных полимеров с аналогичными полимерами, образующимися на системах Циглера — Натта. Отличительной особенностью поли- α -олефинов, полученных на системах галогенид переходного металла — силациклубутан, является наличие концевых кремнийорганических фрагментов. В частности, и.к. спектры полимеров из опытов №№ 5, 6 содержат полосы 800, 835, 1255 см^{-1} , характерные для фрагментов $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 1050 см^{-1} для $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$, а также 1110 см^{-1} для $\equiv\text{SiOCH}_3$ (после обработки метанолом) или 487 см^{-1} для $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -групп. Для выделенной из продуктов реакции (оп. № 5) низкомолекулярной фракции (молекулярный вес ~360, выход 16%) по данным я.м.р. спектроскопии найдено соотношение групп $-(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ и $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-$ близкое к 1:4. Элементный состав этого продукта соответствует молекулярному весу и найденному по данным спектроскопии соотношению углеводородных и кремнийорганических звеньев. В случае высокомолекулярных поли- α -олефинов элементный состав близок составу мономерного звена, но и здесь отмечается наличие небольшого количества кремния.

В соответствии с широко распространенными в настоящее время представлениями, активность каталитических систем типа Циглера — Натта определяется комплексными соединениями, содержащими металлоорганическое производное переходных металлов, по M—C-связям которых осуществляется внедрение мономера. Рассмотренные выше данные о включении в углеводородную цепь полимеров кремнийорганических фрагментов, очевидно, в виде концевых групп могут быть интерпретированы как аргумент в пользу образования из галогенидов титана и силациклубутанов титанкремнийорганических соединений типа $\text{Cl}_n\text{TiCH}_2\text{RCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (A), $n \leq 3$, R — CH_2- , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ и участие их в иницировании полимеризации.

В связи с этим представляют интерес полученные нами сведения о составе кремнийорганических продуктов взаимодействия силациклубутанов с четыреххлористым титаном. Так в опытах с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклубутаном (II) — $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (III), может рассматриваться как продукт вторичной реакции деструктивного галоидирования металлоорганического соединения (A) по Ti—C-связи.

Состав кремнийсодержащих продуктов в опыте с I оказался более сложным. Из реакционной смеси были выделены $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (IV), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (V) и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ (VI). Появление IV и V возможно в результате β -распада или диспропорционирования соединения (A) ⁽¹³⁾.



Таким образом, наблюдаемые нами продукты разложения силациклубутанов могут быть интерпретированы как продукты распада промежуточных титанорганических соединений. Однако активность системы, вероятно, определяется не только образовавшимися титанорганическими соединениями, но она также связана с природой ассоциатов титановых и кремнийорганических компонент, находящихся в реакционной смеси.

В специальных опытах полимеризации α -пентена на тетра-(неопентилсидил)-титане*, полученном по методу ⁽¹¹⁾, мы наблюдали каталитический эффект, однако, меньший, чем в опытах полимеризации на системе

* В этом соединении моделируется группировка $\equiv\text{TiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2^-$, которая, возможно, образуется при взаимодействии II с $\text{TiCl}_4(\text{TiCl}_3)$.

II — $TiCl_4$ (или $TiCl_3$). В аналогичных условиях с оп. № 5 (табл. 1) при концентрации $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_4 \sim 0,15$ мол/л получен низкомолекулярный продукт с выходом $\sim 10\%$ и мол. весом ~ 560 . При полимеризации стирола на тетра-(неопентилсилил)-титане (в гептане, 0,15 мол/л) или в комбинации его с $TiCl_3$ (молярное соотношение 3:1) за время 24 часа при $50^\circ C$ образуются полимеры с выходом соответственно 15 и 25%, $[\eta] = 1,1$ и $0,8^* 100$ мл/г в бензоле.

Полимеризация непредельных углеводородов. В «оттренированную» ампулу в токе аргона загружали катализатор, а затем с поверхности активного осушителя (Na или CaH_2) в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. переконденсировали расчетное количество силациклубутана (в оп. №№ 1—8 одновременно вводили также эквимольное количество α -олефина). После выдержки 0,1—1 час., добавляли абс. сухие растворитель и мономер. Содержимое ампулы по окончании опыта растворяли в дополнительном количестве декалина или бензола и выделяли полимер переосаждением этиловым спиртом с 0,1 N HCl. Выход определяли после вакуумирования при $25-40^\circ/0,1$ мм рт. ст. до постоянного веса. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Взаимодействие силациклубутанов с $TiCl_4$. По методике, аналогичной описанной выше, в ампулу загружали 5,89 г (0,031 г-мол.) $TiCl_4$, 4,46 г (0,031 г-мол.) II и 10 см³ абс. гептана, нагревали при 100° , 120 час. После окончания опыта отделяли жидкую фазу, твердый остаток экстрагировали ~ 15 см³ абс. пентана и вакуумировали при $40^\circ/10^{-3}$ мм рт. ст. до постоянного веса. Пентановый раствор разгоняли на ректификационной колонке 10 т.т. и продукты идентифицировали г.ж.х., и.-к. и я.м.р. спектроскопией. Выделено: фракция с т. кип. $76-81^\circ/10$ мм рт. ст. в количестве 2,45 г (выход $\sim 37\%$), оказавшаяся соединением III, и непрореагировавшие II — 2,8 г, $TiCl_4$ — 2,10 г. Твердая фаза анализировалась на содержание трех- и двухвалентного титана по методу (12). Найдено $\sim 86\%$ Ti^{3+} и $\sim 14\%$ Ti^{2+} .

Аналогичным образом в растворе абс. пентана проводилось исследование взаимодействия I с $TiCl_4$ (молярное соотношение 1:1, 25° , 48 час.). Из пентанового раствора разгонкой выделены следующие продукты: VI $\sim 54\%$, IV $\sim 12\%$, V $\sim 8\%$ и непрореагировавший I $< 1\%$. Остаток содержал хлориды титана: $Ti^{3+} \sim 42\%$, $Ti^{2+} \sim 55\%$. Идентификация жидких продуктов проводилась с помощью и.-к. и я.м.р. спектроскопии, а также г.ж.х. сравнением с эталонами.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, 1962.
² G. Henici-Olive, S. Olive, Adv. in Polym. Sci., v. 6, 4, 421 (1969). ³ Б. А. Долгопосок, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968. ⁴ В. П. Мардыкин, А. Н. Антипова, П. Н. Ганюшин, Усп. хим., т. 1, 24 (1972). ⁵ R. Müller, R. Kohn, Zs. Chem., B. 11, 429 (1969). ⁶ В. А. Полегаев, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, ДАН, т. 208, № 5, 4112 (1973). ⁷ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1682. ⁸ W. A. Krueger, J. Polym. Sci., v. 4, PA-1, 2, 444 (1966). ⁹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, А. В. Полегаев, Авт. свид. СССР № 370826. ¹⁰ П. Л. Гринберг, Кандидатская диссертация, М., 1968. ¹¹ M. R. Collser, M. F. Lappert, M. M. Tivelock, J. Organomet. Chem., v. 25, C36 (1970). ¹² Е. Г. Тобаков, З. В. Соловьева, Зав. лаб., т. 12, 1417 (1956). ¹³ Г. П. Луцкий, Химия титана, 1971.

* Найдено Si 1,40%.