

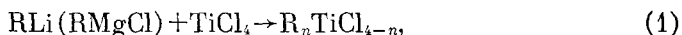
С. И. БЕЙЛИН, Г. Н. БОНДАРЕНКО, В. М. ВДОВИЧ,  
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК, И. Н. МАРКЕВИЧ,  
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. А. ПОЛЕТАЕВ,  
В. И. СВЕРГУН, М. Б. СЕРГЕЕВА

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ  
ТРИМЕТИЛСИЛИЛМЕТИЛТИТАНХЛОРИДОВ**

Возрастание интереса к металлоорганическим соединениям переходных металлов обусловлено их высокой каталитической активностью и стереоспецифичностью действия в разнообразных реакциях превращения диенов и олефинов. Широкое развитие получили исследования по синтезу и использованию в процессах полимеризации металлоорганических соединений  $\pi$ -аллильного типа (Ni, Cr, Ti и других металлов) (<sup>1, 2</sup>).

Возможность получения достаточно стабильных металлоорганических соединений с  $\sigma$ -связью металл — углерод и использование их для стереоспецифической полимеризации была недавно проиллюстрирована на примерах тетрабензилтитана, трибензилтитаноида, тетракис-(неопентил)-титана и тетракис-(триметилсилилметил)-титана (<sup>3-7</sup>).

Настоящая статья посвящена получению и исследованию новых производных титана типа  $[(CH_3)_3SiCH_2]_nTiCl_{4-n}$ . Указанные соединения получали с помощью магниорганического синтеза в смеси *n*-пентан — эфир в соотношениях 2 : 1 и на основе реакции литийорганического соединения с  $TiCl_4$  в пентан-гексановой смеси



где  $R = -CH_2Si(CH_3)_3$ ,  $n = 1, 2$ .

Синтез проводился путем постепенного (3–6 час.) введения растворов  $RMgCl$  (при  $-20^\circ$ ) и  $RLi$  (при  $-3^\circ$ ) в раствор  $TiCl_4$ . Смесь перемешивалась при  $20^\circ$  в течение 2 час., после отгонки растворителя продукты реакции выделялись в виде узких фракций при разгонке в вакууме. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия получения и характеристика триметилсилилметилтитанхлоридов

Исходное металлоорганическое соединение (мол. соотн. R/Ti)	Выход $R_nTiCl_{4-n}$ , % от теории	Полученное соединение	Т. кип., °C (при давлении 1,5 мм рт. ст.)	Т, %	Cl, %	C, %	H, %	Зола, %	Мол. вес	$d_4^{20}$	Цвет
$RMgCl$ (1)	40	$RTiCl_3$	42–45	19,78	44,10	19,90	4,45	56,18	242	1,2305	Красно-оранжевый
$RLi$ (1)	40			19,85	44,15	19,87	4,55		241		
$RMgCl$ (1,6)	12	$R_2TiCl_2$	60–65	16,0	24,9	—	—	—	289	—	Красно-коричневый
$RLi$ (1,7)	14			16,4	24,2	—	—		293		

Примечание. Значения над чертой — найдено, под чертой — вычислено; мол. вес — криоскопия в циклогексане.

Диорганозамещенное титана образуется с меньшим выходом, чем монопроизводное. Попытки получения соответствующего тризамещенного титанорганического соединения по реакции (1) не привели к успеху. Во всех случаях в реакционной системе при соотношениях  $\text{RMgCl}(\text{RLi})$  к  $\text{Ti} \geq 2$  наблюдалось обильное выпадение осадка, а раствор, по данным я.м.р., в случае использования  $\text{RLi}$  содержал в основном  $\text{R}_2\text{TiCl}_2$ , а в случае  $\text{RMgCl} - \text{R}_4\text{Ti}$  и  $\text{R}_3\text{TiCl}$ .  $\text{R}_3\text{TiCl}$  удалось получить путем взаимодействия  $\text{TiR}_4$  с  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$ . Тетракис-(триметилсилилметил)-титан синтезирован по методу (8), его характеристики соответствовали приведенным в литературе.

Таблица 2

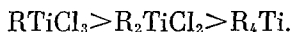
Спектральные я.м.р. характеристики триметилсилилметилных производных титана (сняты на приборе Tesla = 80 Мгц, содержание титанорганического соединения в растворе не превышало 4%)

Соединение	Растворитель	Протоны $\delta$ , м.д.		J, гц
		$\equiv\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	
$\text{RTiCl}_3$	—	4,52	0,22	$^2J_{^{29}\text{Si}-\text{CH}_2} = 5,5;$ $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}} = 120$
	$\text{C}_6\text{H}_6$	4,58	0,11	
$\text{R}_2\text{TiCl}_2$	$\text{CCl}_4$	4,45	0,25	
	—	3,55	0,20	
$\text{R}_3\text{TiCl}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	3,42	0,07	
	$\text{CCl}_4$	3,61	0,15	
$\text{R}_4\text{Ti}$	—	2,8		$^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}} = 137;$ $^2J_{^{29}\text{Si}-\text{CH}_2} = 3,7;$ $^2J_{^{29}\text{Si}-\text{CH}_3} = 6,7;$
	$\text{C}_6\text{H}_6$	2,8	0,11	
$\text{R}_4\text{Ti}$	$\text{CCl}_4$	2,1	0,12	
	—	2,4	0,12	
	$\text{C}_6\text{H}_6$ (8)	2,38	0,35	
	$\text{CCl}_4$	2,21	0,10	

В табл. 2 приведены химические сдвиги протонов метиленовых, метильных групп и константы спин-спинового взаимодействия синтезированных индивидуальных титанорганических соединений ( $\text{R}_4\text{Ti}$ ,  $\text{RTiCl}_3$  и  $\text{R}_2\text{TiCl}_2$ ), а также для  $\text{R}_3\text{TiCl}$  (из смесей с  $\text{R}_2\text{TiCl}_2$  или  $\text{R}_4\text{Ti}$ ). Из приведенных в табл. 2 данных видно, что по мере замещения кремнийуглеродородных групп хлором наблюдается закономерное изменение химических сдвигов остающихся метиленовых протонов — смещение их в область более слабого поля.

Исследованы также и.к. спектры полученных кремнийуглеродородных производных титана. Полоса валентных колебаний  $\text{Ti}-\text{C}$ -связи в  $\text{R}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{RTiCl}_3$  лежит при 500,  $\text{Ti}-\text{Cl}$  при 465 и 475  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Полосы при 700 и 615  $\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, принадлежат неплоским деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ -группы, а плоские деформационные колебания этой группы характеризуются полосой 1420  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре имеются очень интенсивная полоса в области 850  $\text{cm}^{-1}$  и менее интенсивная 750  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся соответственно к антисимметричным валентным и полносимметричным колебаниям  $\text{Si}-\text{CH}_3$ .

Все указанные соединения длительное время не разлагаются при 50°. На рис. 1 представлены кривые распада при 100°, полученные по изменению интенсивности сигнала метиленовых протонов ( $\equiv\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ ) в спектрах я.м.р. Как видно из приведенных данных, исследованные соединения можно расположить в следующий ряд по возрастанию термической устойчивости:



Исследование спектров я.м.р. показало, что основным образующимся при термическом распаде продуктом является тетраметилсилан —  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

Были исследованы также некоторые химические свойства неопентилсилильных производных титана. Предложенный ранее (9) количественный способ определения Ti—С-связи с помощью J<sub>2</sub> оказался пригодным для соединений R<sub>n</sub>TiCl<sub>4-n</sub> (исключение — RTiCl<sub>3</sub>). При взаимодействии титанорганических соединений с иодом при комнатной температуре за 1 час расходовалось 1,02–1,05 мол. J<sub>2</sub> на связь Ti—С. В случае RTiCl<sub>3</sub> реакция протекает медленно и не до конца (за 2 часа на 40%).

Гидролиз титанорганических соединений протекает с количественным выделением RH. Взаимодействие RTiCl<sub>3</sub> и R<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> с избытком воды и спирта при 25° приводит к образованию соответственно 0,97 и 1,9 мол. тетраметилсилана в расчете на 1 мол. титана.

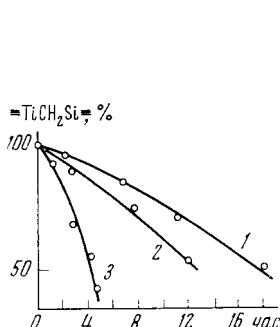


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания титанкремнийорганических соединений от времени при 100° С: 1 — RTiCl<sub>3</sub>, 2 — R<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, 3 — TiR<sub>4</sub> (степень превращения по интенсивности сигнала ≡TiCH<sub>2</sub>Si≡ в спектре я.м.р.)

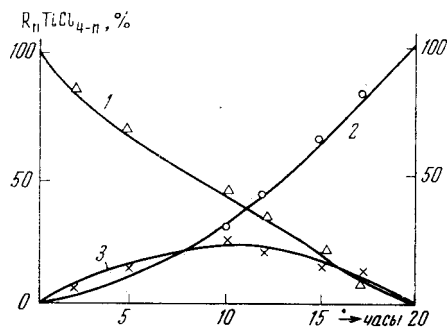
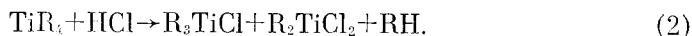


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика взаимодействия TiR<sub>4</sub> с CCl<sub>4</sub> при 55° С. Исходное содержание TiR<sub>4</sub> 3 вес.%. 1 — TiR<sub>4</sub>, 2 — R<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, 3 — R<sub>3</sub>TiCl

С помощью метода спектроскопии я.м.р. были изучены реакции взаимодействия R<sub>4</sub>Ti с хлорсодержащими соединениями.

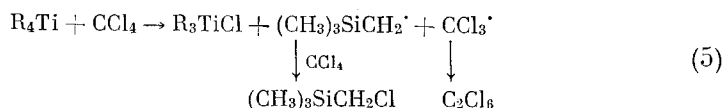
При взаимодействии толуольных растворов R<sub>4</sub>Ti (C=0,08 мол/л) с HCl (C=0,1 мол/л) при 25° и молярном соотношении HCl к Ti 3 через 2,5 часа в системе образуется смесь, содержащая 30% R<sub>3</sub>TiCl, 30% R<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> и 40% исходного R<sub>4</sub>Ti,



Спектры я.м.р. синтезированных титанорганических соединений не изменяются в растворе CCl<sub>4</sub> в течение суток при 20°, однако при 55° TiR<sub>4</sub> медленно реагирует с CCl<sub>4</sub> с образованием R<sub>3</sub>TiCl и R<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Кинетика этой реакции приведена на рис. 2, который иллюстрирует изменение соотношений обоих продуктов в ходе реакции. Приведенные данные указывают на то, что первичным продуктом реакции является R<sub>3</sub>TiCl, который далее количественно переходит в R<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>,



Из характера кинетических кривых следует, что реакции (3) и (4) протекают с сопоставимыми скоростями и сопровождаются образованием (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Cl (до 30%) и гексахлорэтана. Указанные продукты, по-видимому, образуются по схеме



Быстро и количественно протекают реакции взаимодействия даже сильно разбавленных растворов  $TiR_4$  с  $TiCl_4$  при комнатной температуре в строгом соответствии со стехиометрическими уравнениями



Взаимодействие 3 мол.  $TiR_4$  с 1 мол.  $TiCl_4$  приводит к образованию смеси продуктов  $R_3TiCl$  и  $R_2TiCl_2$ . Следует отметить, что  $TiR_4$  не реагирует с  $(CH_3)_3SiCH_2Cl$  при  $60^\circ$ . Все синтезированные титанкремнийорганические соединения являются катализаторами полимеризации диенов и  $\alpha$ -олефинов и приводят к образованию высокомолекулярных полимеров. Каталитическая активность  $R_2TiCl_2$  в процессах полимеризации  $\alpha$ -олефинов оказалась выше, чем  $R_4Ti$  и  $RTiCl_3$ .

Таким образом, синтезированы новые термически стабильные хлорпроизводные титанорганические соединения, характеризующиеся реакционноспособной  $Ti-C$  связью.

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

Поступило  
3 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, «Наука», 1968. <sup>2</sup> Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 344. <sup>3</sup> U. Giannini, U. Zucchini, E. Albizzati, Polym. Letters, v. 8, 405 (1970). <sup>4</sup> И. Ш. Гузман, О. К. Шараев и др., ДАН, т. 208, 856 (1973). <sup>5</sup> И. Ш. Гузман, О. К. Шараев и др., ДАН, т. 202, 1329 (1972). <sup>6</sup> Англ. пат., № 1.314.828; англ. пат., № 1.331.319. <sup>7</sup> Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, т. 216, № 2 (1974). <sup>8</sup> M. R. Collier, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. Dalton Trans., v. 4, 445 (1973). <sup>9</sup> Г. А. Разуваев, В. Н. Лагяева, Усп. хим., т. 34, в. 4, 585 (1965).