

А. Х. БАГДАСАРЬЯН, В. Л. КОФМАН, В. М. ФРОЛОВ,
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТРИС-π-ПЕНТЕНИЛВАНАДИЯ

На основе каталитических систем циглеровского типа, состоящих из алюминийорганических соединений и производных ванадия, осуществлен синтез ряда технически важных полимеров: транс-полиизопрена, сополимеров этилена с пропиленом, чередующихся сополимеров диенов с α-олефинами и т. д. Природа активных центров в указанных системах остается пока невыясненной.

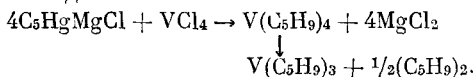
Ранее было показано, что органические производные π-аллильного типа ряда переходных металлов (Ni, Cr, Ti, Nb и т. п.) сами по себе, или в комбинации с электроноакцепторными соединениями, являются катализаторами стереоспецифической полимеризации. Металлоорганический катализ наметил, таким образом, прямые экспериментальные пути к изучению природы активных центров, различающихся по стереоспецифичности действия.

Из аллильных соединений ванадия в литературе описан лишь трис-аллилванадий⁽¹⁾, спонтанно разлагающийся выше -30°С. Можно было ожидать, что введение в π-аллильную группу двух симметричных метильных заместителей повысит долю донорно-акцепторной составляющей в связи переходный металл — лиганд и приведет к увеличению термической стабильности соединения. Целью настоящей работы было получение и изучение некоторых свойств трис-π-пентенилванадия.

Трис-пентенилванадий образуется при взаимодействии пентенилмагнийхлорида с четыреххлористым ванадием. Реакцию вели в эфире при -30° в течение 4—5 час. Использовали небольшой избыток пентенилмагнийхлорида (Mg/V=4,2). После окончания реакции эфир удаляли в вакууме, ванадийорганическое соединение извлекали холодным (-78°) пентаном, отфильтровывали от осадка и заменяли пентан на толуол. Выход составляет ~30% от исходного ванадия. Содержание Mg и Cl в полученных таким образом толуольных растворах трис-пентенилванадия не превышает 1% от ванадия.

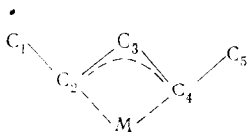
Трис-пентенилванадий очень хорошо растворим в алифатических и ароматических растворителях с образованием интенсивно окрашенных красно-фиолетовых растворов.

Полученный раствор всегда содержит некоторое количество полимера, по-видимому, продукта уплотнения дипентенила, образующегося при синтезе трис-пентенилванадия:



Попытки получить трис-пентенилванадий в чистом виде путем возгонки в высоком вакууме, перекристаллизации или хроматографическим методом не дали положительного результата. В и.к. спектрах полученного ванадийорганического соединения присутствуют полосы поглощения в области 1510, 1470, 1380, 1245, 1190, 1030, 970, 720 и 505 см⁻¹. Именно такой набор полос поглощения должен характеризовать π-аллильную структуру⁽²⁾. Расщепление полосы 460 см⁻¹, относящейся к колебаниям связи C—M,

указывает либо на неэквивалентность пентенильных лигандов, либо на различие расстояний C_2-M и C_4-M :



Отсутствие сигнала э.п.р. как при 20° , так и при -196° свидетельствует о формальном валентном состоянии ванадия в этом соединении равном $+3$.

Состав полученного ванадийорганического соединения, ввиду невозможности прямого количественного определения пентенильных групп, установлен нами на основании косвенных данных. При взаимодействии трис- π -пентенилванадия с избытком иода в толуоле при -15° в течение 20 мин. расходуется 3 моля I_2 на 1 моль V . Этот результат, а также отсутствие сигнала э.п.р., позволяет сделать вывод о составе полученного пентенильного производного ванадия, отвечающего формуле $\pi-V(C_5H_9)_3$.

Трис- π -пентенилванадий характеризуется значительно более высокой термической стабильностью, чем трис-аллилванадий. Он не показывает признаков разложения при хранении при 0° по крайней мере в течение недели. Спектр я.м.р. трис- π -пентенилванадия, снятый после 100-часовой выдержки в инертной атмосфере при комнатной температуре, полностью идентичен спектру свежеприготовленного продукта.

В соответствии с термической стабильностью, трис- π -пентенилванадий проявляет также и химическую стабильность. Эта стабильность проявляется в относительно медленном разложении при взаимодействии с протонодонорными соединениями: спиртом, водой, водными и неводными растворами минеральных и органических кислот. При этом выделяется лишь около 2% пентена и 5—7% дипентенила. В основном же образуются продукты уплотнения пентена или дипентенила. Именно поэтому оказалось невозможным количественное определение пентенильных лигандов в трис- π -пентенилванадии. Такое поведение по отношению к протон-донорам характерно для пентенильных производных и других переходных металлов, например Ti , Cr и Ni . В меньшей мере это относится также и к кротильным производным.

Трис- π -пентенилванадий не взаимодействует с такими комплексообразователями как $AlBr_3$ и трифенилфосфин. При обычных условиях он не реагирует с CO_2 и H_2 . При взаимодействии с кислородом в течение 10 мин. поглощается 2 моля O_2 на моль V с образованием, по-видимому, $OV(OR)_3$.

Трис- π -пентенилванадий не проявляет заметной каталитической активности при полимеризации диенов (выход полибутадиена менее 5% за 72 часа при 0°) и совершенно не активен по отношению к α -олефинам.

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

Поступило
4 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Steinrücke, Diss., Technische Hochschule Aachen, Math.-nat. Fakultät, 1966.
- ² Г. Н. Бондаренко, М. П. Тетерина, ДАН, т. 211, 95 (1973).