

УДК 542.957.1+542.952.6

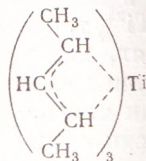
ХИМИЯ

О. Н. ЯКОВЛЕВА, О. К. ПАРАЕВ, К. Г. МИЕССЕРОВ, Т. К. ВЫДРИНА,  
Г. Н. БОНДАРЕНКО, Е. И. ТИНЯКОВА, академик Б. А. ДОЛГОПЛОС

### СИНТЕЗ ТРИС- $\pi$ -ПЕНТЕНИЛТИТАНА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

В литературе практически отсутствуют сведения о получении и выделении поли- $\pi$ -аллильных комплексов трехвалентного титана вследствие их малой стабильности. Только в работе (1) содержатся данные о синтезе трис- $\pi$ -кротилтитана из безводного  $\text{TiCl}_3$  и бискротилмагния в диэтиловом эфире при  $-5^\circ\text{C}$ . Однако полученное титаноорганическое соединение не было достаточно подробно исследовано.

В настоящей работе описано получение устойчивого  $\pi$ -алкенильного производного трехвалентного титана, содержащего в качестве лигандов  $\pi$ -пентенильные группы



Пентенильная группа в силу своей симметричности и повышенной  $\pi$ -донорной способности обеспечивает значительную прочность связи  $\pi$ -аллильный лиганд — металл.

Трис- $\pi$ -пентенилтитан был получен как из  $\text{TiCl}_3$  ( $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации), так и из  $\text{TiCl}_4$ .

Получение  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}$  из  $\text{TiCl}_3$ . К охлажденному до  $-30^\circ$  эфирному раствору  $\text{C}_5\text{H}_9\text{MgCl}$  несколькими порциями вводили при интенсивном перемешивании безводный треххлористый титан, взятый в соотношении 2:1 (мол.). Реакционная смесь приобретала темно-коричневую окраску. Перемешивание продолжалось в течение 10 час. По окончании реакции эфир удаляли в вакууме при  $-20^\circ$  и из сухого остатка охлажденным пентаном извлекали образовавшееся титаноорганическое соединение. Пентановый раствор отфильтровывали и заменяли пентан на толуол. Выход трис- $\pi$ -пентенилтитана в растворе составлял до 30% от теории в расчете на взятый  $\text{C}_5\text{H}_9\text{MgCl}$ .

Получение  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}$  из  $\text{TiCl}_4$ . Пентановый раствор  $\text{TiCl}_4$  вводили по каплям в течение 1 часа при перемешивании в эфирный раствор  $\text{C}_5\text{H}_9\text{MgCl}$ , охлажденный до  $-50^\circ$  (молярное соотношение  $\text{C}_5\text{H}_9\text{MgCl} : \text{TiCl}_4 = 5$ ). Через 0,5 часа после окончания введения раствора  $\text{TiCl}_4$  температуру реакционной смеси в течение 1 часа повышали до  $-30^\circ$  и перемешивали при этой температуре 1,5 часа. Затем смесь охлаждали до  $-78^\circ$  и отфильтровывали раствор через фильтр Шотта № 4, охлажденный сухим льдом. Из фильтра в вакууме отгоняли растворитель при  $-20^\circ$  и к остатку добавляли пентан. Охлажденный пентановый раствор отфильтровывали и заменяли пентан на толуол. Выход продукта в толуольном растворе в пересчете на введенный  $\text{TiCl}_4$  составлял около 55% от теории.

В растворах титаноорганического соединения, полученного из  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ , определяли содержание титана, магния и галоида.

Для проведения анализа углеводородный раствор титанорганического соединения разлагали водным раствором  $\text{HNO}_3$ . Содержание Mg определяли трилонометрически <sup>(2)</sup>, а ионы хлора — по Фольгарду. Анализ показал практически полное отсутствие Mg и Cl в растворе. В условиях разложения титан полностью окислялся до четырехвалентного и мог быть определен трилонометрически при pH 5—6, создаваемом уротропином,

Таблица 1

Химический анализ  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}$ , полученного из  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$

Исходный галогенид титана	Конц. $\text{Ti}^{\text{IV}}$ (после окисления $\text{Ti}^{\text{III}}$ ), мол/л	Конц. $\text{Ti}^{\text{III}}$ , мол/л	Количество связей $\text{Ti}-\text{C}$ , мол/л
$\beta\text{-TiCl}_3$	0,023	0,026	—
	0,0058	0,0053	—
$\alpha\text{-TiCl}_3$	0,013	0,011	—
$\text{TiCl}_4$	0,01	—	0,03
	0,009	—	0,026
	0,0078	0,07	—

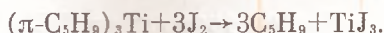
с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. При этом значении pH Mg не определяется. Содержание  $\text{Ti}^{3+}$  определяли по реакции с трехвалентным железом:



Анализ проводили следующим образом. К определенному объему раствора титанорганического соединения в атмосфере аргона вводили избыток обескислороженного раствора железоаммонийных квасцов. Смесь интенсивно перемешивалась. По

окончании реакции непрореагировавший  $\text{Fe}^{3+}$  оттитровывали трилоном Б с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора <sup>(3)</sup>. Нами установлено, что реакция окисления  $\text{Ti}^{3+}$  трехвалентным железом протекает количественно лишь в тех случаях, когда используется раствор титанорганического соединения в эфире или в смеси эфир—толуол (3 : 1 по объему). При этом данные о содержании титана, определенного двумя методами (в виде  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ), практически совпадают (табл. 1). При введении же раствора  $\text{Fe}^{3+}$  в толуольный раствор титанорганического соединения определялось не более 30% исходного  $\text{Ti}^{3+}$ .

В углеводородном растворе титанорганического соединения подометрически определялось содержание связей  $\text{C}-\text{Ti}$  в соответствии с реакцией



К известному количеству раствора пентенильного производного титана, охлажденного до  $-20^\circ$ , вводился бензольный раствор молекулярного иода. По прошествии 20 мин. к смеси добавляли водный раствор  $\text{KJ}$ , и избыток иода оттитровывали тиосульфатом натрия.

Результаты анализа показали, что в синтезированном из  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  пентенильном производном титана содержатся три связи  $\text{C}-\text{Ti}$ . Эти данные позволяют считать, что полученное нами соединение является триспентенилтитаном:



В случае использования  $\text{TiCl}_4$  можно допустить, что вначале образуется тетраалкенильное производное четырехвалентного титана  $(\text{C}_5\text{H}_9)_4\text{Ti}$ , которое затем претерпевает распад с отщеплением дипентенила и образованием  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}$ .

При температуре жидкого азота это соединение в толуольном растворе дает сигнал э.п.р. с  $g$ -фактором 2,00\*.

На рис. 1 приведен и.к. спектр триспентенилтитана, полученного из  $\text{TiCl}_4$ . Для снятия спектров использовали суспензию соединения в вазелиновом масле, которую готовили в атмосфере чистого аргона. В и.к. спек-

\* Спектр э.п.р.  $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}$  был снят Г. П. Карпачевой, за что авторы выражают ей благодарность.

тре  $(C_5H_9)_3Ti$  имеется группа полос при 1510, 1460—1470, 1380, 1250, 1040, 970, 480  $cm^{-1}$ , характеризующих  $\pi$ -аллильную структуру пентенильного лиганда. Подобные полосы были отнесены к колебаниям пентенильного лиганда в  $(\pi-C_5H_9NiHal)_2$  (4). Полосы при 465, 420  $cm^{-1}$ , по-видимому, относятся к антисимметричным колебаниям связи титан—углерод. В спектре образцов, находившихся в контакте с воздухом, исчезают полосы 465, 420  $cm^{-1}$ , а также полосы, относящиеся к  $\pi$ -пентенильному лиганду.

Трис- $\pi$ -пентенилтитан в растворе толуола весьма стабилен. Так, при 20° через 15 суток разложилось лишь 10% его. В алифатических растворителях соединение менее стабильно. В пентане при 20° за 3 суток разлагается 50% трис- $\pi$ -пентенилтитана. Повышенная устойчивость  $(C_5H_9)_3Ti$  в

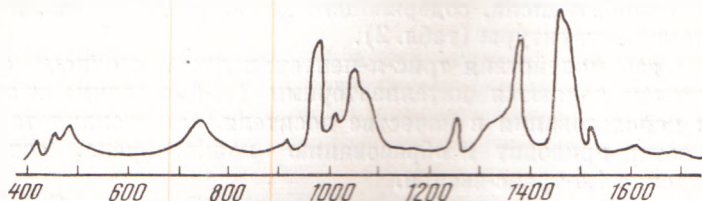
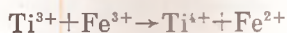


Рис. 1. И.-к. спектр трис- $\pi$ -пентенилтитана

ароматических углеводородах может быть связана с образованием аренильных комплексов. Введение диэтилового эфира в толуольный раствор пентенильного соединения титана приводит к резкому увеличению скорости его разложения: в эфирно-толуольном растворе (3:1 по объему) за 20 час. разлагается 92% трис- $\pi$ -пентенилтитана.

Темно-окрашенные в толуоле растворы  $(C_5H_9)_3Ti$  быстро разлагаются и обесцвечиваются в присутствии воды и кислорода. При введении  $CO_2$  быстро выпадает черный осадок, а раствор обесцвечивается. При воздействии водных растворов кислот также происходит быстрое обесцвечивание углеводородного раствора трис- $\pi$ -пентенилтитана. Однако при разложении выделяется лишь незначительное количество пентенов. Так, при разложении 1*N* водным раствором  $HCl$  обнаружено около 25% пентена-2.

Совокупность данных по гидролизу  $(C_5H_9)_3Ti$  позволяет сделать заключение о преимущественно ковалентном характере связей  $C-Ti$  в этом соединении и ее гомолитическом расщеплении. Введение эфира приводит к поляризации связи  $C-Ti$ . Этим, по-видимому, объясняется установленный факт, что окислительно-восстановительная реакция



протекает в тех случаях, когда используются эфирные растворы  $(C_5H_9)_3Ti$ ,

Таблица 2

Стереоспецифичность действия пентенильных производных титана при полимеризации изопрена  
 $[C_5H_9] = 5$  мол/л;  $[Ti]$  к мономеру 0,2 мол.%; температура 20° С

Носитель	Продолжительность полимеризации, час	Выход полимера, %	Микроструктура полимера, % звеньев			
			1,4-цис	1,4-транс	3,4-	1,2-
—	72	2,5	24	43	30	3
Окись алюминия	24	35	91	0	9	0
Силикагель	24	5	90	0	10	0
Алюмосиликат	24	20	15	66	14	5

Ранее было установлено <sup>(5)</sup>, что π-аллильные соединения хрома химически реагируют с активированными в вакууме при высокой температуре алюмосиликатом, силикагелем и окисью алюминия, с выделением одной и двух молекул пропилена и образованием на поверхности носителей активных центров типа  $R_2Cr-O-Si \leftarrow$  и  $RCr \begin{matrix} O-Al \leftarrow \\ O-Al \leftarrow \end{matrix}$ . При взаимодействии  $(C_5H_9)_3Ti$  с теми же носителями также наблюдается полное обесцвечивание толуольного раствора, связанное с переходом соединения титана на поверхность носителя, однако обнаруживается лишь незначительное количество пентенов.

Нами изучена стереоспецифичность действия пентенильных соединений титана при полимеризации диенов. Трис-π-пентенилтитан вызывает образование полибутадиена, содержащего до 60% 1,2-звеньев, и полиизопрена смешанной структуры (табл. 2).

Продукты взаимодействия трис-π-пентенилтитана с окисью алюминия или силикагелем являются катализаторами 1,4-цис-полимеризации изопрена. При использовании в качестве носителя алюмосиликата полученный катализатор приводит к образованию полиизопрена, содержащего преимущественно 1,4-транс-звенья.

Незначительный выход пентенов при взаимодействии  $(\pi-C_5H_9)_3Ti$  с носителями не позволяет сделать вывод о структуре активных центров, возникающих на поверхности носителя и характеризующихся различной стереоспецифичностью действия.

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

Поступило  
26 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Орешкин, Г. М. Черненко и др., ДАН, т. 169, 1102 (1966). <sup>2</sup> Р. Пришибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, 1960, стр. 304. <sup>3</sup> А. А. Башкирцева, Е. М. Якимец, Зав. лаб., т. 25, 540 (1959). <sup>4</sup> Г. Н. Бондаренко, М. П. Тетерина, ДАН, т. 211, 95 (1973). <sup>5</sup> Н. Н. Стефановская, В. Л. Шмонина и др., ДАН, т. 211, 862 (1973).