

УДК 541.64:544.16

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ АКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА

В.Г. Бондалетов, О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.В. Бочкарев

Томский политехнический университет
E-mail: bondaletovVG@mail.ru

Взаимодействие эфиров метакриловой кислоты с тетрахлоридом титана приводит к образованию комплексов, способных реагировать с мономерами жидких продуктов пиролиза с образованием модифицированных нефтеполимерных смол. Полученные комплексы исследованы с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии и полуэмпирического метода PM6.

Ключевые слова:

Сополимеризация, бутилметакрилат, фракция жидких продуктов пиролиза, комплекс.

Key words:

Copolymerization, butylmethacrylate, fraction of liquid pyrolysis product, complex.

Введение

Получение (со)полимеров с реакционноспособными группами в их составе является одной из актуальных задач современной нефтехимии. Наличие функциональных групп в (со)полимерах позволяет проводить химическую модификацию, структурирование и другие полимераналогичные превращения с целью получения продуктов с заданным комплексом свойств.

Согласно элементному составу, данным спектральных и химических анализов нефтеполимерные смолы (НПС), полученные полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза, являются типичными углеводородными смолами, содержащими алкильные, арильные и непредельные группы в различных положениях алифатической цепи [1, 2]. Раствор этого полимера в уайт-спирите представляет собой самое неполярное пленкообразующее вещество в ряду применяемых натуральных и синтетических олиф. Ввиду ограниченности применения НПС в качестве самостоятельного пленкообразующего и для того, чтобы приблизить свойства растворов НПС к свойствам олиф на масляной основе, имеющих в составе гидроксильные, кислотные и сложноэфирные группы и обладающих универсальной смачивающей способностью, встает задача повышения полярности НПС. Поставленная задача может быть решена как введением функциональных групп в структуру предварительно полученной молекулы НПС или введением различных добавок в ее состав, так и сополимеризацией исходного сырья (жидких продуктов пиролиза) с различными непредельными компонентами [3].

Наиболее перспективным способом получения модифицированных НПС является метод введения полярных сомономеров в исходное сырье и его дальнейшая полимеризация. Следует учитывать, что в катионной полимеризации активны все непредельные углеводороды, входящие в состав фракций жидких продуктов пиролиза. В это же время выбранные в качестве модифицирующих агентов акриловые мономеры не полимеризуются

под действием катионных катализаторов, таких как апротонные кислоты (тетрахлорид титана или тетрахлорид олова) или алкилпроизводные металлов (триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид) [4], но образуют комплексы с апротонными кислотами. Процессы комплексообразования тетрахлорида титана $TiCl_4$ с производными акриловой кислоты изучались методами криоскопического и диэлектрометрического титрования и ИК-спектроскопии и описаны в работах [5–7], где показано, что образование комплексов $TiCl_4$ – метилметакрилат состава 1:2 происходит постадийно: сначала при избытке $TiCl_4$ образуются соединения состава 1:1, затем при дальнейшем добавлении донора (метилметакрилата) – соединения состава 1:2.

Известно также, что инициаторами многих процессов ионной полимеризации являются донорно-акцепторные комплексы, или процессы протекают через промежуточные стадии их образования. Получение таких соединений сопровождается значительным изменением полярности, что свидетельствует о смещении электронной плотности при комплексообразовании или переносе заряда от одного компонента к другому [8].

Целью данной работы являлось исследование комплексов $TiCl_4$ с эфирами метакриловой кислоты и механизма их сополимеризации с непредельными соединениями жидких продуктов пиролиза под действием $TiCl_4$ и каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$.

Методика и техника эксперимента

В качестве исходных для получения модифицированных НПС взяты фракции жидких продуктов пиролиза с температурой выкипания 130...190 °С, содержащие 50...80 % непредельных соединений, в том числе стирол, α -метилстирол, инден, дициклопентадиен, циклопентадиен.

Модифицирующими агентами выбраны акриловые мономеры: метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА) и *изо*-бутилметакрилат (*изо*-БМА) квалификации «ч». Непосредственно перед каждым синтезом мономеры очищали от ингибиторов переконкой.

TiCl₄ квалификации «ч» использовали без дополнительной очистки.

Диэтилалюминий хлорид Al(C₂H₅)₂Cl использовали в виде раствора в гептане с концентрацией 0,199 г/см³.

Комплексы получали смешением эфира метакриловой кислоты и TiCl₄, взятых в заданном соотношении. Полимеризацию комплексов и сополимеризацию их с непредельными соединениями фракций жидких продуктов пиролиза проводили под действием TiCl₄ 2 мас. % или каталитической системы TiCl₄-Al(C₂H₅)₂Cl при мольном соотношении 1:1, концентрации TiCl₄ 2 мас. % в течение 2 ч при температуре 80 °С. Деактивацию катализаторов и комплексов осуществляли оксидом пропилена.

ЯМР ¹H-спектры измеряли на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV-300 фирмы «Bruker» в CDCl₃, ИК-спектры – на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в таблетках KBr.

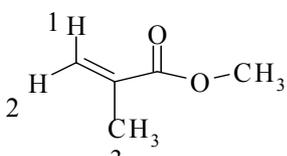
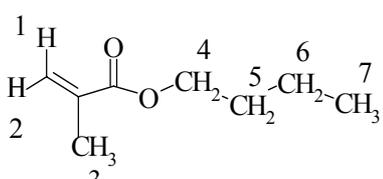
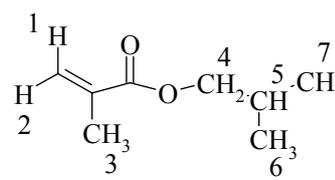
Экспериментальные результаты и их обсуждение

Взаимодействие TiCl₄ и метилового эфира метакриловой кислоты в соотношении 1: 2 приводит

к образованию окрашенного соединения, в ЯМР ¹H-спектре которого наблюдается смещение сигналов олефиновых протонов (1,2) эфира (5,49 и 6,03 м.д.) в область слабых (5,83 и 6,44 м.д.) полей. Аналогичное смещение сигналов олефиновых протонов наблюдается и в ЯМР ¹H-спектрах комплексов TiCl₄ с бутиловым и *изо*-бутиловым эфиром метакриловой кислоты (табл. 1). Следует также отметить смещение в слабое поле сигнала протона (4), расположенного в α-положении к кислороду эфирной группы, для всех исследованных эфиров.

Поскольку величина химического сдвига, в первую очередь, определяется электронной плотностью на атоме водорода, которая зависит от электроотрицательности соседнего атома, то полученные результаты свидетельствуют об изменении электронной плотности на двойной связи и атоме кислорода карбонильной группы, т. е. группах, способных участвовать в комплексообразовании с TiCl₄. Сигналы олефиновых протонов исходных мономеров в спектрах полученных комплексов полностью отсутствуют, что указывает на высокую прочность образующихся комплексов. Таким обра-

Таблица 1. Значения химических сдвигов (δ) протонов эфиров метакриловой кислоты и их комплексов с тетрахлоридом титана состава 2:1

Вещество	Показатель, м.д.	Номер протона						
		1	2	3	4	5	6	7
Метилметакрилат 	δ	5,49	6,03	1,87	3,68	-	-	-
Комплекс	δ	5,83	6,44	1,99	4,04	-	-	-
-	Δδ*	0,34	0,41	0,12	0,36	-	-	-
Бутилметакрилат 	δ	5,47	6,02	1,87	4,08	1,57	1,34	0,90
Комплекс	δ	5,79	6,46	1,97	4,50	1,66	1,36	0,94
-	Δδ*	0,32	0,44	0,1	0,42	0,09	0,02	0,04
<i>Изо</i> -бутилметакрилат 	δ	5,49	6,05	1,92	3,87	1,95	0,91	0,91
Комплекс	δ	5,88	6,53	2,05	4,34	2,10	0,99	0,99
-	Δδ*	0,39	0,48	0,13	0,47	0,15	0,08	0,08

*Δδ – Разность химических сдвигов протонов мономера и комплекса.

зом, полученные результаты подтверждают образование комплексов состава эфир – $TiCl_4$ – эфир, подобных описанным в литературе [4, 5].

Также были рассмотрены ЯМР 1H -спектры смесей БМА с $TiCl_4$ при соотношении компонентов 1:0,3 и 1:1, в которых замечено подобное смещение в слабое поле сигналов олефиновых протонов (табл. 2).

Анализируя данные таблицы 2, можно заключить, что при соотношении компонентов БМА: $TiCl_4$, равном 1:0,3, т. е. при недостатке $TiCl_4$, в основном образуется комплекс $TiCl_4$ – БМА состава 1:2, а при избытке $TiCl_4$ – состава 1:1, что согласуется с литературными данными [4, 5].

Таблица 2. Значения химических сдвигов (δ) протонов бутилметакрилата и его комплексов с тетрахлоридом титана различного состава

Вещество. Соотношение компонентов	Показатель, м.д.	Номер протона						
		1	2	3	4	5	6	7
БМА	δ	5,47	6,02	1,87	4,08	1,57	1,34	0,90
Комплекс БМА: $TiCl_4$ 1:0,3	δ	5,79	6,43	1,99	4,47	1,72	1,42	0,94
	$\Delta\delta^*$	0,32	0,41	0,12	0,39	0,15	0,08	0,04
Комплекс БМА: $TiCl_4$ 1:0,5	δ	5,79	6,46	1,97	4,50	1,70	1,38	0,91
	$\Delta\delta^*$	0,33	0,44	0,10	0,42	0,13	0,04	0,03
Комплекс БМА: $TiCl_4$ 1:1	δ	5,98	6,62	2,07	4,63	1,78	1,46	0,98
	$\Delta\delta^*$	0,51	0,60	0,20	0,55	0,21	0,12	0,10
Комплекс БМА: $TiCl_4$ 1:2	δ	5,92	6,58	2,04	4,60	1,76	1,45	0,96
	$\Delta\delta^*$	0,45	0,55	0,17	0,52	0,19	0,11	0,09

* $\Delta\delta$ – Разность химических сдвигов протонов мономера и комплекса.

Образование π -комплексов $TiCl_4$ с винильной группой БМА подтверждают и ИК-спектры, в которых наблюдается снижение частоты поглощения валентных колебаний двойной связи на 53 см^{-1} , комплексообразование по карбонильной группе подтверждает смещение полосы поглощения на $29,3\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний $C=O$ -группы (рис. 1). При дезактивации комплекса оксидом пропиленом наблюдается разложение комплекса и восстановление свободного мономера (рис. 1, спектр 3).

Попытка провести полимеризацию комплексов $TiCl_4$ – эфир состава 1:2 под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$, взятых в мольном соотношении 1:1; при концентрации $TiCl_4$, равной 2 мас. %; при $80\text{ }^\circ\text{C}$; в течение 2 ч не привела к образованию значимых количеств полимера. В то же время при сополимеризации комплекса $TiCl_4$ – эфир с мономерами жидких продуктов пиролиза в этих же условиях образуется 40...50 % НПС [9–11].

Изучение строения органических соединений и механизма реакций тесно связано с использованием квантово-химических расчетов, позволяю-

щих понять электронное строение и геометрию молекул, оценить суммарные заряды на атомах, энтальпию образования и другие характеристики, а также изменение электронной плотности на двойной связи мономера при образовании донорно-акцепторного комплекса [6, 8]. В таких комплексах мономер обычно выступает как нуклеофильный агент, что влечет за собой понижение электронной плотности его двойной связи по сравнению со свободным мономером.

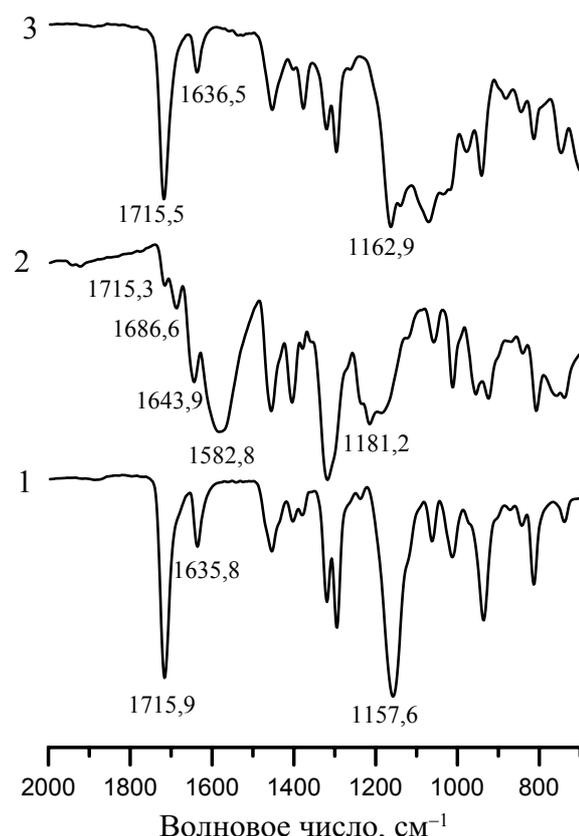
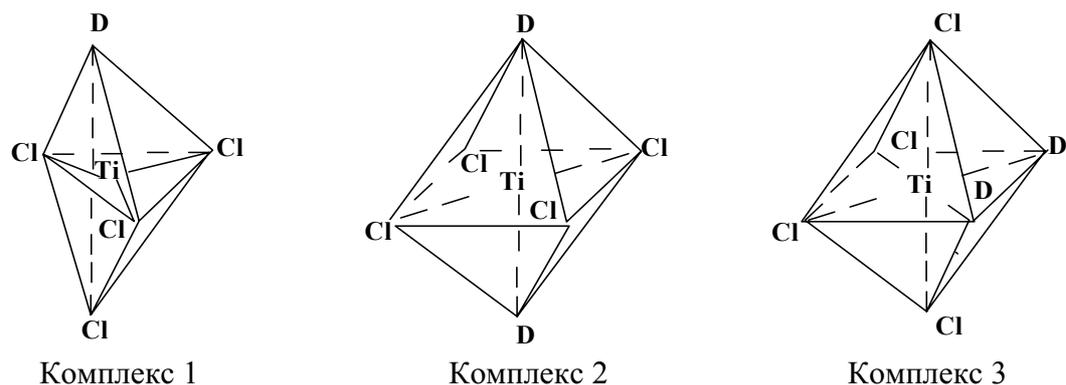


Рис. 1. ИК-спектры БМА (1), комплекса БМА – $TiCl_4$ – БМА (2) и дезактивированного комплекса БМА – $TiCl_4$ – БМА (3)

Исследование полученных комплексов $TiCl_4$ – эфир необходимо для установления механизма инициирования сополимеризации непредельных соединений жидких продуктов пиролиза с эфирами. Для решения поставленной задачи были смоделированы комплексы метилакрилата (МА), как наиболее простой молекулы из рассматриваемых эфиров, и $TiCl_4$ различного строения и состава: эквимолярного (1:1); при избытке $TiCl_4$ (1:2) и недостатке (2:1) и рассчитаны заряды на атомах, дипольные моменты, кратности образующихся связей с помощью полуэмпирического метода PM6 программы MORAC 2009.

При моделировании и расчете комплексов учитывалось следующее. Тетрагалогениды олова и титана дают с соединениями кислорода комплексы двух типов: состава $TiCl_4$ – донор (Д) с координацией металла 5 и состава Д – $TiCl_4$ – Д с координа-

Рис. 2. Комплексы $TiCl_4$ с метилакрилатом (Д)

цией металла 6. Молекула МА обладает двумя реакционными центрами (карбонильная, винильная группы) в процессе комплексообразования с $TiCl_4$, следовательно, существует возможность образования комплексов типа nV (n – неподеленная пара электронов донора; V – вакантная орбита акцептора) или πV (π – электроны ненасыщенных связей донора) [6, 7].

При образовании пятикоординационного комплекса $TiCl_4$ –МА состава 1:1 с координацией металла преимущественно по карбонильной группе получена конформация тригональной бипирамиды (рис. 2, комплекс 1).

При добавлении донора (МА) идет образование шестикоординационных комплексов $TiCl_4$ –МА состава 1:2 октаэдрической конформации *цис*- и *транс*-формы с координацией атома металла $TiCl_4$ по карбонильной и двойной связи МА. Вероятность образования комплексов с участием двух карбонильных групп доноров выше (рис. 2, комплекс 3, энтальпия образования $-1464,32$ кДж/моль), но это не исключает комплексообразование одновременно по двойной связи и карбонильной группе (рис. 2, комплекс 2, энтальпия образования $-1463,18$ кДж/моль) молекул доноров.

Таблица 3. Значения заряда на двойной связи и дипольного момента соединений

Соединение	Относительный заряд на двойной связи	Дипольный момент, Д
Метилакрилат	-0,463	2,507
МА – $TiCl_4$ – МА, комплекс 3	-0,432	8,244
Стирол	-0,449	0,029
Инден	-0,306	0,792
Циклопентадиен	-0,310	0,724
Дициклопентадиен	-0,385 (норборненовая) -0,318 (циклопентеновая)	0,376

Образование комплекса приводит к поляризации π -электронов двойной связи, снижению относительного заряда на двойной связи (сумма зарядов атомов углерода винильной группы) и кратности

связи, перераспределению зарядов в молекуле донора – метилакрилата (табл. 3). В этой же таблице приведены рассчитанные значения относительного заряда на двойной связи и дипольного момента некоторых непредельных соединений жидких продуктов пиролиза.

Комплексообразование приводит к снижению электронной плотности на двойной связи метилакрилата, т. е. она становится более электронодефицитной в комплексе (табл. 3), чем в исходной молекуле мономера. В результате становится возможной сополимеризация полученного комплекса с мономерами жидких продуктов пиролиза (инден, циклопентадиеном, стиролом и др.), имеющими избыток электронной плотности на двойной связи и высокую полярность, характеризующуюся значением дипольного момента. Полученные результаты позволяют предложить схему стадии иницирования сополимеризации непредельных соединений жидких продуктов пиролиза с комплексом $TiCl_4$ – эфир, протекающую по катионному механизму по схеме, представленной на рис. 3 (« δ^+ » – разность относительных зарядов концевых атомов углерода в молекулах метилакрилата и его комплекса с $TiCl_4$).

Предложенная структура комплекса и механизм иницирования сополимеризации подтверждаются получением модифицированных НПС и доказательством их структуры.

Выводы

1. С помощью ЯМР 1H -спектроскопии показано, что взаимодействие эфиров метакриловой кислоты с тетрахлоридом титана приводит к образованию реакционноспособных комплексов состава 1:1 и 2:1.
2. Исследована структура комплексов тетрахлорида титана с метилакрилатом с помощью полумпирического метода РМб и установлено, что минимальная энтальпия образования соответствует шестикоординационному комплексу $TiCl_4$ – метилакрилат состава 1:2 октаэдрической конформации *цис*-формы с преимущественной координацией по карбонильной группе.

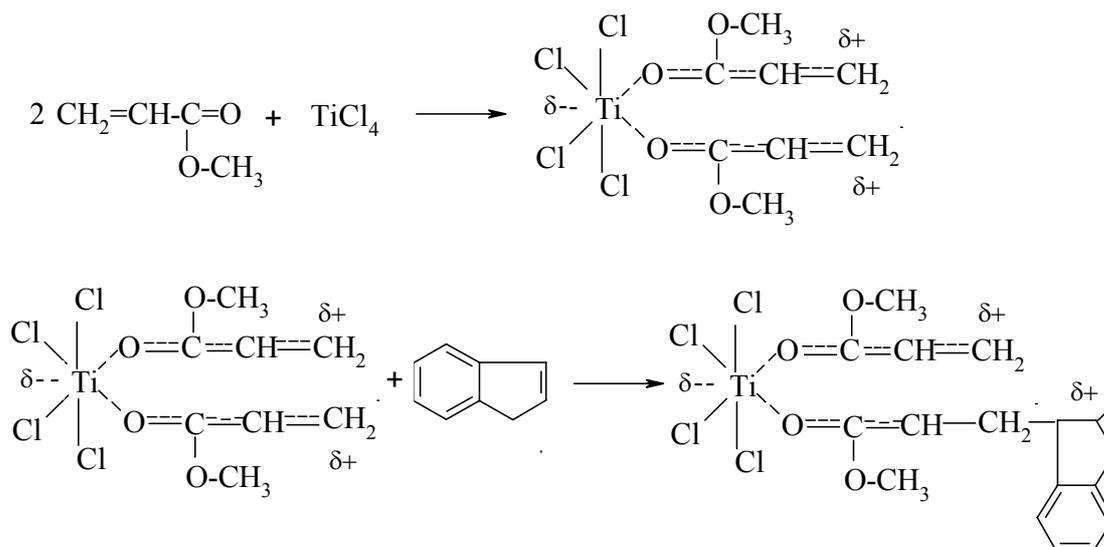


Рис. 3. Схема стадии иницирования сополимеризации

3. Доказано, что в результате комплексообразования двойная связь метилакрилата становится более электронодефицитной, что определяет возможность сополимеризации его с непре-

дельными соединениями жидких продуктов пиролиза. Предложен механизм иницирования сополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H. Petroleum Resins: An Overview // J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys. – 2000. – V. C 40 (1). – P. 23–49.
3. Жечев С.С., Манеров В.Б., Каверинский В.С., Лившиц Р.М. Применение нефтеполимерных смол в пленкообразующих композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1983. – № 1. – С. 15–20.
4. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
5. Вацулик П.В. Химия мономеров. Т. 1. – М.: Иностранная литература, 1960. – 738 с.
6. Гурьянова Е.Н. Закономерности образования комплексов донорно-акцепторного типа // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – № 11. – С. 1981–2002.
7. Харламова Е.Н., Гурьянова Е.Н., Словохотова Н.А. Комплексы четыреххлористого титана с производными акриловой кислоты и родственными соединениями // Журнал общей химии. – 1967. – Т. 37. – № 2. – С. 303–307.
8. Ерусалимский Б.Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. – Л.: Наука, 1970. – 288 с.
9. Сутягин В.М., Бондалетов О.В., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И. и др. Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 98–101.
10. Бондалетов О.В., Бондалетов В.Г., Огородников В.Д., Бондалетова Л.И. и др. Использование дициклопентадиеновой фракции для получения модифицированной нефтеполимерной смолы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 9. – С. 20–24.
11. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д., Бондалетов В.Г. и др. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 77–82.

Поступила 01.03.2011 г.