

УДК 546.72/.74

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОЦЕНДИХЛОРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В СРЕДАХ РАЗНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

© 2019 г. Ю. И. Пузин^а, *, Е. М. Захарова^б, П. Ю. Пузин^а,
Б. Н. Мастобаев^а, А. В. Пименов^с

^а Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия
*e-mail: ppuziny@mail.ru

^б Уфимский институт химии Российской Академии наук, Уфа, Россия

^с ООО «УГМК-Холдинг», Уральская горно-металлургическая компания, Верхняя Пышма, Россия

Поступило в Редакцию 6 сентября 2018 г.

После доработки 16 сентября 2018 г.

Принято к печати 17 сентября 2018 г.

Методом изомольных серий проведено УФ спектральное исследование взаимодействия металлоцентиридов титана, циркония и гафния со стиролом или метилметакрилатом в средах разной полярности (тетрахлорметане, этаноле). Установлено, что имеет место формирование слабых промежуточных комплексов, причем полярность растворителя существенно влияет на процесс их образования. Впервые обнаружено, что только в полярной среде этанола образуются комплексы с переносом заряда между металлоцентиридами и стиролом. Предложены вероятные структуры промежуточных комплексов.

Ключевые слова: стирол, метилметакрилат, титаноцентирид, цирконоцентирид, гафноцентирид, комплекс донорно-акцепторного типа

DOI: 10.1134/S0044460X19040188

Металлоценовые соединения активно изучаются в процессах радикальной (со)полимеризации, прежде всего, в качестве компонентов иницирующих систем для комплексно-радикальной полимеризации [1, 2]. Использование иницирующих систем позволяет регулировать как процесс получения полимеров, так и свойства получаемого полимера, в частности термическую стабильность [2].

Основной причиной высокой активности металлоценовых иницирующих систем является взаимодействие их компонентов как друг с другом, так и с радикалами роста [3]. При этом отмечены особенности комплексообразования металлоценовых соединений разного строения с ненасыщенными соединениями разной полярности.

Наиболее изученными мономерами, используемыми для получения промышленных (со)полимеров, являются стирол и метилметакрилат. Исследован процесс их гомо-полимеризации в

присутствии металлоценов и показано, что ферроцен образует комплекс с переносом заряда с пероксидным инициатором (пероксид бензоила), который взаимодействует с мономером, в результате чего происходит образование активных центров полимеризации [1, 2]. Также на основе квантово-механических расчетов установлено, что ферроцен вступает в комплексообразование с радикалами роста цепей, причем в случае стирола оно происходит за счет координации его связи C=C по атому железа, а в случае метилметакрилата – его карбонильной группы [4].

В отличие от ферроцена ценовые соединения титана и циркония иначе влияют на процесс полимеризации: рост скорости, а также снижение средней степени полимеризации заметно ниже, чем в случае ферроцена, но энергия активации полимеризации в их присутствии значительно меньше [5]. Эти данные свидетельствуют о том,

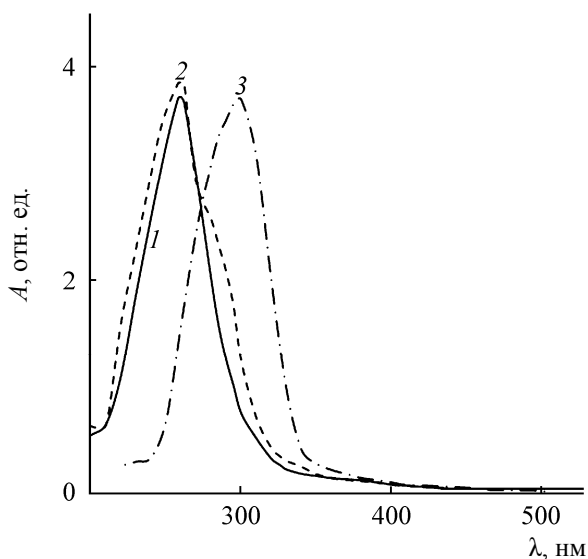


Рис. 1. УФ спектры цирконо- (1), титано- (2) и гафноцендихлорида (3) в CCl_4 и этаноле в обоих растворителях одновременно. $c = 1.5 \times 10^{-4}$ моль/л.

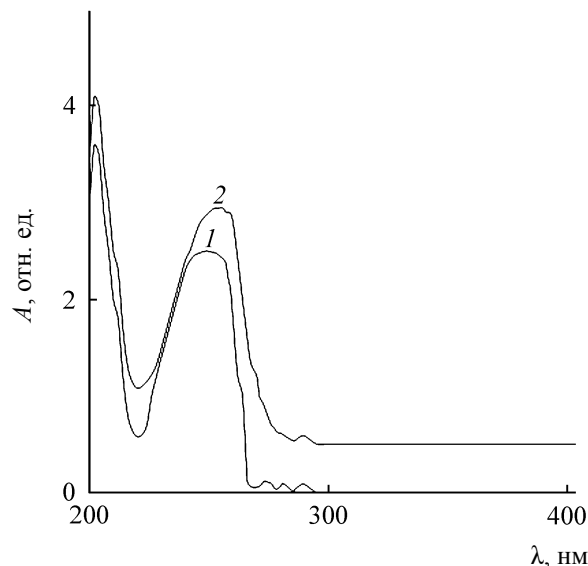


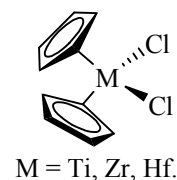
Рис. 2. УФ спектры стирола в гексане или CCl_4 (1) и в этаноле (2). $c = 1.54 \times 10^{-4}$ моль/л.

что соединения титана и циркония в большей степени способствуют переходу процесса в режим комплексно-радикальной полимеризации.

Проведенные квантово-механические расчеты показали, что комплексообразование стирола с Cr_2TiCl_2 и Cr_2ZrCl_2 возможно, но рассчитанные значения энергетических барьеров высоки, поэтому концентрация таких комплексов не может быть большой [4]. Изменений в спектрах смесей металлоцендихлоридов со стиролом не удалось обнаружить методами ИК, УФ, и ЯМР ^1H спектроскопии [4, 5]. Это свидетельствует о том, что формирование комплексов с переносом заряда не происходит или оно протекает в очень малой степени. Видимо, взаимодействие, если оно имеет место, относится к слабым, например эксиплексно-эксимерного типа (так называемые ван-дер-ваальсовы комплексы) [6, 7]. Такие взаимодействия могут повлечь усиление донорно-акцепторного взаимодействия между вступающими в них молекулами [7, 8]. К тому же полярность среды существенно сказывается на таком взаимодействии.

Известно, что ферроцен сильно ускоряет процесс полимеризации метилметакрилата, но гораздо слабее влияет на получение полистирола [2]. Учитывая различие в полярности мономеров, мы предприняли сравнительное исследование взаимодействия стирола и метилметакрилата с

металлоцендихлоридами титана, циркония и гафния в растворителях разной полярности.



Одним из методов, позволяющих зафиксировать слабое взаимодействие, является метод изомольярных серий [8]. Поэтому для исследования влияния растворителей, различающихся полярностью (*n*-гексан, тетрагидрид углерода, этанол), на взаимодействие стирола и метилметакрилата с металлоцендихлоридами был выбран именно этот метод.

На рис. 1, 2 представлены УФ спектры титаноцен-, цирконоцен-, гафноцендихлоридов и стирола в CCl_4 и этаноле в области 200–600 нм. В гексане исследуемые металлоцендихлориды не растворяются. Важно, что положение максимумов поглощения для металлоценов при регистрации спектров в тетрагидрметане и этаноле не меняется, а в спектре стирола полоса с $\lambda_{\text{max}} = 245$ нм претерпевает закономерный батохромный сдвиг до 5 нм в этаноле. К тому же оказалось, что в спектрах смеси металлоценов и стирола отсутствуют новые полосы поглощения, которые могли бы говорить о формировании комплекса с переносом заряда.

Значения молярных коэффициентов экстинкции металлоцендихлоридов, стирола и метилметакрилата в разных растворителях и для разных полос поглощения

Соединение	ϵ , л/(моль·см)					
	298 нм		262 нм		203 нм	
	CCl ₄	этанол	CCl ₄	этанол	CCl ₄	этанол
Титаноцендихлорид	8110	6850	37420	35210	35	30
Цирконоцендихлорид	12720	9380	41210	36850	38	30
Гафноцендихлорид	34610	29770	4360	4250	12	7
Стирол	—	—	3370	3180	27050	23250
Метилметакрилат	—	—	65	52	21280	20390

Титаноцендихлорид Cr_2TiCl_2 не поглощает в области $\lambda > 380$ нм, а пик поглощения приходится на $\lambda_{\text{max}} = 262$ нм. В спектре Cr_2ZrCl_2 нет поглощения в области $\lambda > 350$ нм, а максимум поглощения наблюдается при $\lambda_{\text{max}} = 260$ нм. Максимум поглощения для гафноцендихлорида Cr_2HfCl_2 соответствует 298 нм, что заметно больше, чем для титаноцендихлорида или цирконоцендихлорида, но вид полосы поглощения сходен для всех исследованных металлоценов. Спектр стирола характеризуется полосами поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 205$ нм (переход $\sigma\text{--}\pi^*$) и $\lambda_{\text{max}} = 245$ нм (переход $\pi\text{--}\pi^*$).

Путем последовательного кратного разбавления приготовленных растворов и измерений их оптических плотностей были получены калибровочные зависимости оптической плотности от концентрации для металлоценов и мономеров для выбранных длин волн. В качестве последних были взяты значения длин волн максимумов поглощения металлоценов: 298 и 262 нм в среде CCl_4 ; 298, 262 и 203 нм в среде этилового спирта. Следует отметить, что зависимости оптической плотности растворов металлоценов и мономеров от концентрации подчиняются закону Бугера–Ламберта–Бера для всех полос поглощения, за исключением $\lambda = 203$ нм для растворов металлоценов в этаноле; экстраполирование значения оптической плотности раствора металлоценов в этаноле к нулевой концентрации заметно отличается от 0. Из полученных калибровочных зависимостей были рассчитаны значения молярных коэффициентов экстинкции, которые представлены в таблице.

Как можно видеть, основной вклад в поглощение при 298 нм вносят металлоцены, а при 203 нм – мономеры, что дает возможность оценить

не только роль среды, но и вклад каждого соединения в их взаимодействие.

На рис. 3 представлены результаты измерений ΔD в зависимости от состава смеси для системы титаноцендихлорид–стирол в среде тетрахлорида углерода и этанола. Видно, что при проведении эксперимента в неполярном CCl_4 измеренные отклонения разностей оптических плотностей при разных составах смесей соизмеримы с величиной ошибки измерений и близки к нулю (рис. 3а, б, 4). Только для полосы поглощения 203 нм (рис. 3б, 4) величина ΔD несколько превышает ошибку определения.

В среде этанола для полосы поглощения 298 нм, в интенсивность которой определяющий вклад вносит Cr_2TiCl_2 , наблюдается существенное отклонение значения ΔD от аддитивности при эквимольном составе смеси в область положительных значений. В полосе перехода $\sigma\text{--}\pi^*$ стирола наблюдаются сильные измеренные отклонения разностей оптических плотностей при разных составах смесей с максимальным значением при эквимольном составе смеси в области отрицательных значений ΔD . Следовательно, в полярном растворителе (этаноле) наблюдается синхронное достоверное значительное отклонение от правила аддитивности как в полосе поглощения Cr_2TiCl_2 при 298 нм, так и в полосе $\sigma\text{--}\pi^*$ -перехода стирола (203 нм) с максимумом при эквимольном соотношении титаноцендихлорида и стирола в смеси. Это свидетельствует о наличии донорно-акцепторного взаимодействия между молекулой титаноцендихлорида и стиролом в разбавленной полярной среде и существовании комплекса состава 1:1.

Похожий характер имеют зависимости ΔD от состава смеси для цирконо- (рис. 3а, б, 2, 5) и

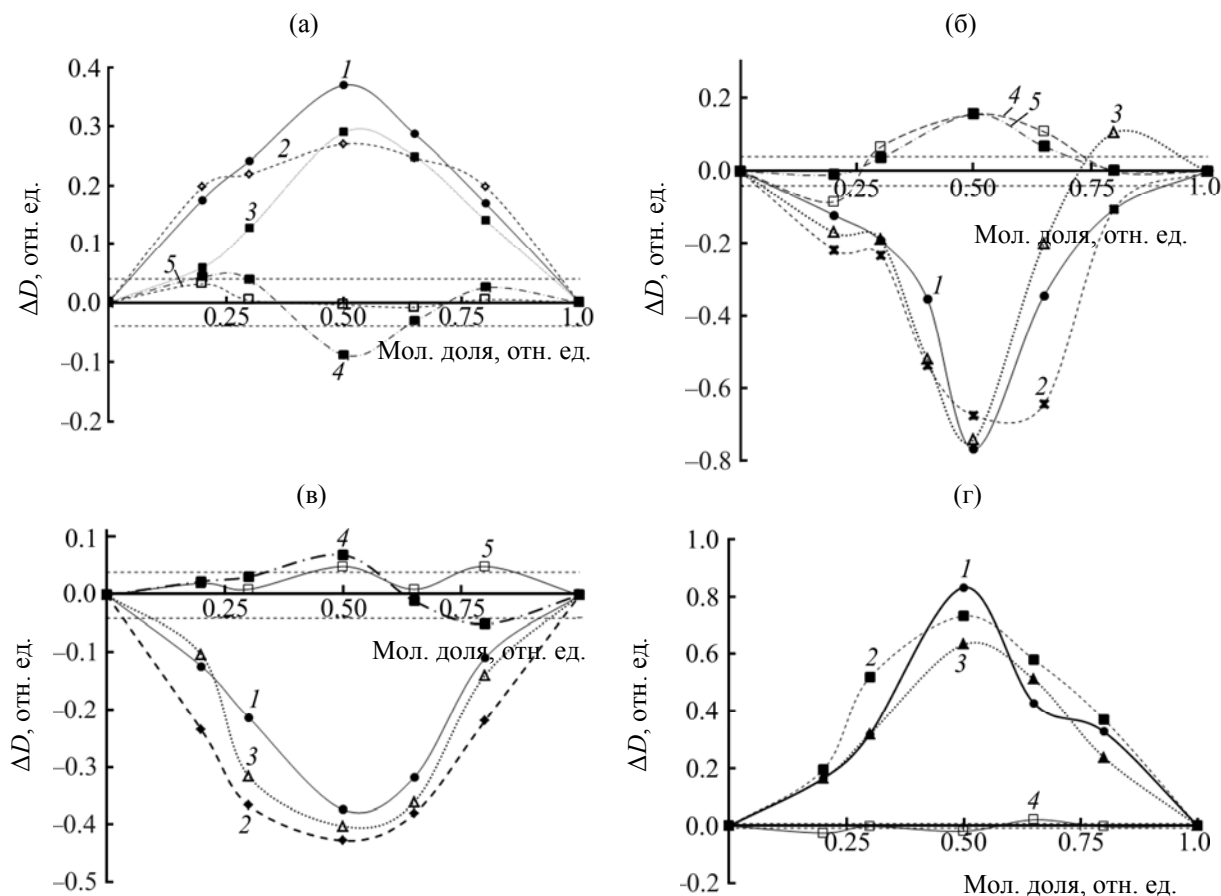


Рис. 3. Зависимость разности экспериментальной и рассчитанной оптических плотностей от мольной доли гафно- (1), цирконо- (2) и титаноценодихлорида (3) в растворе для смеси со стиролом (а, б) или метилметакрилатом (в, г) $\lambda = 298$ (а, в), 203 (б, г). $[\text{металлоцен}]_0 + [\text{мономер}]_0 = 1 \times 10^{-3}$ (а, в), 1×10^{-4} моль/л (б, г); растворитель – CCl_4 (4, 5), этанол (1–3). Пунктиром выделена область погрешности определения ΔD .

гафноценодихлоридов (рис. 3, 1), хотя им присущи и некоторые особенности. Так, в случае Cr_2ZrCl_2 экстремумы менее выражены и не так сильно зависят от состава смеси, чем для соединения титана; у соединения гафния зависимости носят промежуточный (между Cr_2TiCl_2 и Cr_2ZrCl_2) характер. Важно отметить, что для всех трех соединений знак отклонения величины ΔD одинаков для всех исследованных длин волн, что свидетельствует о сходной природе донорно-акцепторного взаимодействия. Таким образом, только в полярной среде (этанол) проявляется донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами металлоценодихлоридов и стирола.

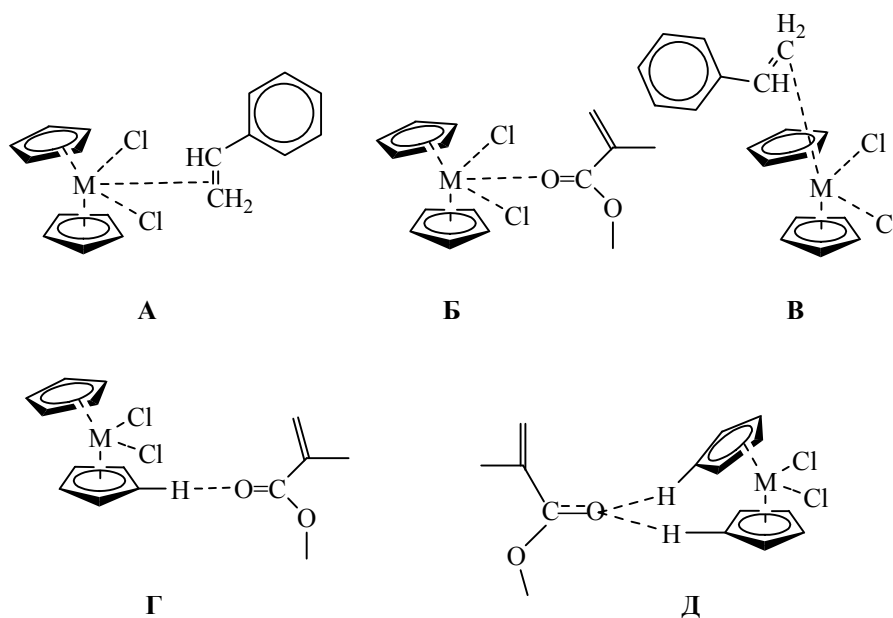
Интересно, что небольшое достоверное отклонение величины ΔD наблюдается для взаимодействия металлоценодихлоридов со стиролом и в среде CCl_4 (рис. 3б, 4, 5), но оно противоположно по знаку отклонению, наблюдаемому в этаноле.

Известно, что полярные среды способствуют образованию донорно-акцепторных комплексов [8]. Для стирола это было показано на примере его взаимодействия с SnCl_4 [9]. Авторы отмечали, что в этом взаимодействии участвует двойная связь стирола. Но нужно заметить, что в случае полистирола, в котором двойных связей ничтожно мало, взаимодействие также имеет место, но затрагивает π -электроны бензольного кольца.

Важно отметить, что комплекс металлоцен-стирол имеет состав 1:1 и поэтому может существовать как несимметричный ассоциат и, следовательно, он по природе полярен (рис. 3а, б). Это, в свою очередь, означает, что в полярной среде будет усиливаться формирование донорно-акцепторного комплекса эквимольного состава.

В случае взаимодействия метилметакрилата с металлоценодихлоридами можно видеть, что характер изменения ΔD в зависимости от состава

Схема 1.



смеси иной (рис. 3в, г). Так, для сигнала, основной вклад в который вносят металлоцены (298 нм), наблюдается сильное отрицательное отклонение в полярном этаноле (рис. 3в), хотя в тетрахлориде углерода отклонения величины ΔD находятся в пределах ошибки определения.

Со стороны метилметакрилата во взаимодействии, как видно из рис. 3г, участвует сопряженная электронная система $C=C-C=O$ (203 нм), причем это также наблюдается лишь в среде этанола; при этом наиболее значительное отклонение величины ΔD наблюдается при соотношении металлоцен:метилметакрилат = 1:1.

Из представленных результатов следует, что взаимодействие металлоценов с метилметакрилатом и стиролом коренным образом различается. Прежде всего, знаки этих обменных процессов противоположны; это говорит о том, что роль металлоцендихлоридов в донорно-акцепторном взаимодействии со стиролом и метилметакрилатом разная: в первом случае они, скорее всего, акцепторы, а во втором – доноры электронов. В случае стирола отклонения величины ΔD гораздо меньше, чем для метилметакрилата, что связано, видимо, с различной полярностью участвующих в комплексообразовании функциональных групп мономеров.

В металлоцендихлоридах взаимодействие может затрагивать несколько центров. Во-первых, это атом металла, при этом формируется

внутрисферный комплекс типа **А** или **Б** (схема 1). Во-вторых, могут затрагиваться цикlopentadiенильные кольца металлоцена с образованием внешнесферных комплексов типа **В–Д**. В квантово-механическом исследовании [4] отмечено, что предпочтительным направлением взаимодействия металлоценов со стиролом и метилметакрилатом является формирование «слабых внешнесферных комплексов», отличающихся «небольшими положительными значениями ΔH_{298} » (структуры **В–Д**, схема 1), что делает их образование возможным при изменении внешних факторов. С другой стороны, образование внутрисферного комплекса типа **А** или **Б** также возможно в определенных условиях. При этом, как показали расчеты, различия в значениях ΔH_{298} образования таких структур не превышают 30–40 кДж. Каких-либо экспериментальных доказательств, подтверждающих образование комплексов, автор не представил. К тому же, расчеты проводились для газовой фазы и не учитывали влияния среды на взаимодействие.

Ранее спектрально было обнаружено [3], что при взаимодействии ферроцена с малеиновым ангидридом преимущественно затрагивается одно из цикlopentadiенильных колец. Сходные результаты были получены и для системы металлоцены – акрилонитрил [10]. Учитывая это, можно предположить, что наиболее вероятное строение переходного комплекса отражается структурами **В** (для стирола) и **Г** (для метилметакрилата).

Таким образом, установлено, что в полярных средах имеет место донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами металлоцендихлоридов, стирола и метилметакрилата и образование комплексов эквимольного состава. Показано, что роль металлоцендихлорида в донорно-акцепторном взаимодействии с винильными соединениями разная и определяется строением последних. Обсуждены и предложены вероятные структуры промежуточных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и метилметакрилат очищали многократным промыванием 10%-ным раствором NaOH, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Промытые мономеры сушили безводным сульфатом магния и дважды перегоняли в вакууме при остаточном давлении 70 мм рт. ст. Отбирали фракции, кипящие при 69 (метилметакрилат) и 48°C (стирол); плотность метилметакрилата 0.945 г/см³, стирола – 0.906 г/см³ при 20°C.

Металлоцендихлориды титана, циркония и гафния использовали коммерческие марки ХЧ (Aldrich). Растворители после очистки общепринятыми методами [11] по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

УФ спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Использовали кварцевые кюветы толщиной 1 см объемом 3 мл. Готовили растворы металлоцендихлорида и мономера в соответствующих растворителях с концентрацией 1×10^{-3} моль/л. Путем кратных разбавлений полученных растворов получали растворы для калибровочных измерений, а путем кратных смещений – растворы для изомолярных серий. По калибровочным зависимостям оптической плотности D от концентрации раствора (в случае подчинения системы закону Бугера–Ламберта–Бера) рассчитывали молярный коэффициент экстинкции соединения при заданной длине волны. В методе изомолярных серий, оставляя суммарную молярную концентрацию растворов постоянной, определяли отклонение оптической плотности ΔD растворов смеси от величины суммы оптических плотностей индивидуальных компонентов донора и акцептора, рассчитываемой по правилу аддитивности. По графику зависимости ΔD от мольного соотношения компонентов смеси для серии изомолярных растворов оценивали состав комплекса. Значения погрешности измерений

составляли: для области 298 нм ± 0.01 , для области 203 и 262 нм ± 0.04 .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-33-50102-мол_нр).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолекулярное соединение. (А). 2008. Т. 50. № 4. С. 599; Shchepalov A.A., Grishin D.F. // Polymer Sci. (A). 2008. Vol. 50. N 4. P. 382. doi 10.1134/S0965545X08040044
2. Сигаева Н.Н., Юмагулова Р.Х., Насретдинова Р.Н., Фризен А.К., Колесов С.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 182; Sigaeva N.N., Yumagulova R.Kh., Nasretdinova R.N., Frizen A.K., Kolesov S.V. // Kinetics and Catalysis. 2009. Vol. 50. N 2. P. 168. doi 10.1134/S0023158409020049
3. Пузин Ю.И., Гафуров М.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 10. С. 1704; Puzin Yu.I., Gafurov M.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2334. doi 10.1134/S1070363215100187
4. Колесов С.В., Насибуллин И.И., Фризен А.К., Сигаева Н.Н., Галкин Е.Г. // Высокомолекулярное соединение. (Б). 2015. Т. 57. № 2. С. 83; Kolesov S.V., Nasibullin I.I., Frizen A.K., Sigaeva N.N., Galkin E.G. // Polymer Sci. (B). 2015. Vol. 57. N 2. P. 71. doi 10.1134/S1560090415020062
5. Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслухов Р.Р., Колесов С.В. // Докл. АН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69; Puzin Yu.I., Prokudina E.M., Yumagulova R.Kh., Muslukhov R.R., Kolesov S.V. // Doklady Phys. Chem. 2002. Vol. 386. N 1–3. P. 211. doi 10.1023/A:1020343820445
6. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М.; Л.: Химия, 1964. 378 с.
7. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Ч. 1. 384 с.
8. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966. 346 с.
9. Богомолова Т.Б., Гантмахер А.Р., Людвиг Е.Б. // Высокомолекулярное соединение. (А). 1972. Т. 14. № 10. С. 2210.
10. Пузин Ю.И., Гафуров М.А., Голованов А.А., Кунафин Р.Г., Смольникова Т.В. // Баш. хим. ж. 2016. Т. 23. № 2. С. 54.
11. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К., Генц Ф., Глух Р., Домике Г., Зайлер Э., Майер Р., Мец П., Мюллер К., Пафель Д., Фанхэнель Э., Фауст Ю., Фишер М., Хабишер В., Шветлик К., Шмидт Г., Шольберг К., Цепенфельд Г. Органикум. М.: Мир, 2008. Т. 2. 488 с.

Interaction of Titanium, Zirconium and Hafnium Metallocene Dichlorides with Styrene and Methyl Methacrylate in Media of Different Polarity

Yu. I. Puzin^{a,*}, E. M. Zakharova^b, P. Yu. Puzin^a, B. N. Mastobaev^a, and A. V. Pimenov^c

^a Ufa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Russia

*e-mail: ppuziny@mail.ru

^b Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

^c UGMK-Holding Ltd, Ural Mining and Metallurgical Company, Verkhnyaya Pyshma, Russia

Received September 6, 2018; revised September 16, 2018; accepted September 17, 2018

Using the isomolar series method, a UV spectral study of the interaction of titanium, zirconium and hafnium metallocene dichlorides with styrene or methyl methacrylate in media of different polarity (carbon tetrachloride, ethanol) was carried out. Formation of weak intermediate complexes takes place, and the polarity of the solvent significantly affects the process of their formation. It was found for the first time that charge transfer complexes between metallocene dichlorides and styrene are formed only in polar ethanol. Possible structures of intermediate complexes were proposed.

Keywords: styrene, methyl methacrylate, titanocene dichloride, zirconocene dichloride, hafnocene dichloride, donor-acceptor type complex