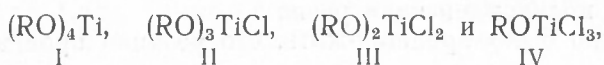


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. М. БРАЙНИНА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОРТОТИТАНАТА

Титан, в соответствии со своим положением в периодической системе элементов, не образует истинных металлоорганических соединений, содержащих связи титан — углерод (1). Тем более интересно исследование титанорганических соединений, в которых атомы титана связаны с органическим остатком посредством других элементов, в особенности кислорода.

Методы получения таких соединений, однако, разработаны крайне мало. Число полученных веществ типа



где R — органический остаток, весьма незначительно.

Двумя из авторов этой статьи и О. В. Ногиной (2-4) разработаны новые доступные методы синтеза соединений II, III, IV типов, а также показано, что, вопреки некоторым американским данным (5), лучшим методом синтеза алкилортотитанатов (соединений типа I) является взаимодействие четыреххлористого титана со спиртами и аммиаком или аминами.

О возможности получения полититаноксанов — аналогов полисилоксанов — посредством гидролиза или термического разложения алкилортотитанатов имеются в литературе лишь скудные указания (6, 7).

Наша работа посвящена синтезу полититаноксанов, содержащих этоксильные группы. Желая получить простейший полититаноксан строения $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, мы изучили взаимодействие этилортотитаната и воды, взятых в молярном отношении 2 : 1, в соответствии со схемой:



Реакция проводилась в среде абсолютного этилового спирта при нагревании и перемешивании. Горячий раствор был отфильтрован; по охлаждении из него выпал белый кристаллический осадок, который по анализу и молекулярному весу оказался почти чистым трититаноксаном состава $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_8\text{Ti}_3\text{O}_2$. Таким образом, полученное вещество, действительно, относится к типу пералкоксититаноксанов общей формулы $(\text{RO})_{2n+2}\text{Ti}_n\text{O}_{n-1}$ (V), но является не вторым членом этого ряда (первым членом этого ряда является исходный этилортотитанат), а третьим, и, очевидно, имеет строение



Полученный октаэтокситрититаноксан легко индивидуализируется перекристаллизацией из абсолютного спирта.

Найдено %: С 35,62; 35,48; Н 7,71; 7,51; Ti 26,70, 26,34
(C₂H₅O)₈Ti₃O₂. Вычислено %: С 35,82; Н 7,52; Ti 26,81
Найден мол. вес 519; 524
Вычислен мол. вес 536

Продуктов иного состава или молекулярного веса в этих условиях не образовалось, в фильтрате был найден только непрореагировавший этилортотитанат.

Молекулярный вес определялся криоскопическим методом в бензоле в герметически закрытом сосуде, перемешивание осуществлялось при помощи электромагнитной мешалки с ртутным прерывателем. При этом оказалось, что только в достаточно разбавленных (0,1 мол. %) растворах молекулы полученного соединения не ассоциированы. Выход продукта равен 70—75% теории, считая на взятую в реакцию воду. Полученное соединение плавится в запаянном капилляре в широких пределах (90—100°) в прозрачную жидкость. Этот полимер чувствителен к влаге воздуха, поэтому вся работа с ним проводилась в условиях, исключающих доступ влаги.

При нагревании расплава этого полимера в вакууме в условиях отгонки образующихся летучих продуктов он разлагается, при этом отгоняется этилортотитанат и образуется новый полимер, плавящийся в запаянном капилляре при 165—170° в прозрачную жидкость. Определение молекулярного веса нового полимера показало, что средняя степень его поликонденсации равна 5.

Естественно было предположить, что реакция прошла по схеме:



однако анализ полученного вещества на углерод, водород и титан показал, что отношение числа этоксильных групп в нем к титану равно 9:5, следовательно, этот полимер не относится к пералкоксититаноксанам общей формулы V, так как тогда это отношение должно бы равняться 12:5. Это указывает также на то, что при пиролитическом разложении октаэтокситрититаноксана имело место отщепление алкоксильных групп с выделением, вероятно, этилового спирта и этилена.

Для нового полимера найдено мол. вес. 769; 757.

Найдено %: C₂H₅O 54,75; 54,51; Ti 32,85; 32,67
Для отношения C₂H₅O : Ti = 9:5 вычислено %: C₂H₅O 55,25 (расчет велся, исходя из найденного процентного содержания титана).

При взаимодействии этилортотитаната и воды, взятых в отношении 1:1, в спиртовом растворе и при нагревании, наряду с вышеописанным октаэтокситрититаноксаном был получен и другой полимер, более растворимый в спирте, со средней степенью полимеризации, близкой к 8. Этот полимер плавится в запаянном капилляре при 150—160°. Для него найден мол. вес 1190; 1254.

Найдено %: C₂H₅O 54,65; 54,64; Ti 33,05; 32,73
Для отношения C₂H₅O : Ti = 14:8 вычислено %: C₂H₅O 54,07

Это указывает на то, что полученный полимер не относится к типу пералкоксититанов общей формулы V, так как тогда отношение этоксильных групп к титану должно было быть равным 18:8. Следовательно, в этих условиях вода расходовалась не только на гидролиз Ti—OC₂H₅-связей с последующим образованием полититаноксановых

связей $Ti - O - Ti$ в соответствии с уравнением (1), но и на образование групп $Ti = O$, $Ti - OH$ или $TiOON$.

При взаимодействии октаэтокситрититаноксана с водой, взятых в молярном отношении 2:1, в спиртовом растворе при нагревании был получен аморфный полимер, плавящийся в запаянном капилляре при 185—190°.

Найдено %: C_2H_5O 52,15; 52,42; Ti 34,16; 34,06

Как видно из анализа, этот полимер также не относится к типу пералкоксотитанов; это означает, что часть воды и здесь тратилась на образование групп TiO , $TiOH$ или $TiOON$ в полимерных молекулах.

Все полученные продукты поликонденсации чувствительны к действию воды, работа с ними производилась в условиях, исключающих доступ влаги воздуха.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
16 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Усп. хим., **14**, 261 (1945). ² О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 327. ³ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, там же, **1951**, 518. ⁴ О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, там же, **1952**, 74. ⁵ R. J. Speer, J. Org. Chem., **14**, 655 (1949). ⁶ J. Krautzer, K. McTaggart, G. Winter, C. A., **42**, 1433 h, 9114 h (1948); **43**, 2787 b, 9026 i (1949); **45**, 4059 c (1951); C. R. Bowes, G. Winter, C. A., **42**, 7066 c (1948); J. Ringe, B. Bokhout, C. A., **43**, 7239 b (1949); G. Winter, J. Oil Colour Chem. Association, **34**, 30 (1951). ⁷ T. Boyd, J. Polym. Sci., **7**, 591 (1951).