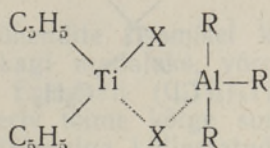


H. MARTINSON, A. KOLK

TITAANTSÜKLOPENTADIENUÜLÜHENDITE JA ALUMIINIUM- ALKÜÜLIDE KOMPLEKSIDE KASUTAMINE POLÜMERISATSIOONI KATALÜSAATORINA *

I. TSÜKLOPENTADIENUÜLTITAANOKSÜKLORIIDI JA ALUMIINIUM- ALKÜÜLIDE KOMPLEKSIDE KASUTAMINE ETÜLEENI POLÜMERISATSIOONI KATALÜSAATORINA

Titaani tsüklopentadienuüllühendite komplekse alumiiniumalküülidega on kasutatud polümerisatsiooni katalüsaatoritena alates 1956. aastast. Selle perioodi jooksul on võrdlemisi põhjalikult uuritud süsteeme $(C_5H_5)_2TiCl_2 + R_nAlX_{3-n}$ ning $C_5H_5TiCl_3 + R_nAlX_{3-n}$. On tehtud kindlaks, et muutused nii katalüsaatori alumiinium- kui ka titaankomponendi struktuuris mõjutavad oluliselt katalüsaatori aktiivsust. Varem tuntud ja katalüsaatorite koosseisus kasutatud tsüklopentadienuültitaanühendite $[(C_5H_5)_2TiCl_2; C_5H_5TiCl_3]$ kõrval oleme struktuuri mõju uurimiseks kasutanud katalüsaatori komponendina uusi ühendeid $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ ning $(C_5H_5TiOCl)_3$. Nende ühendite valikul lähtuti eeldusest, et suhteliselt stabiilsete $Ti-OR$ - või $Ti-O-Ti$ -sidemete olemasolu $Ti-X$ -sidemete asemel



-tüüpi ühendites suurendab kompleksi kui terviku stabiilsust ja katalüütilist aktiivsust. $Ti-OR$ - või $Ti-O-Ti$ -sidemete olemasolul väheneb titaani kompleksisisesel dialküleerimise võimalus, millega kaasneb titaani taandumine $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ ning kompleksi desaktiveerumine.

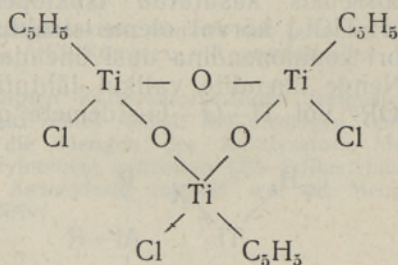
$(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ puhul leidis see eeldus kinnitust^[1]. Nii näit. $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl + (i-C_4H_9)_3Al$ kasutamisel kulges etüleeni polümerisatsioon isegi toluenis, samal ajal kui analoogiline kompleks, mis sisaldab $(C_5H_5)_2TiCl_2$, etüleeni polümerisatsiooni toluenis ei initsieeri. $(i-C_4H_9)_2AlCl$ ning HCl -lisandi kasutamisel on $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ efekt veelgi rohkem märgatav. Et aga $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ õhus seismisel kiiresti hüdrolüüsib, ei ole tema kasutamine katalüsaatorina laiemas mas-
taabis perspektiivne.

* Töö on teostatud ENSV TA korrespondentliikme O. Kirreti juhendusel.

D. Breslow' töödest [2; 3] on teada, et hapniku jälgede juuresolek $(C_5H_5)_2TiCl_2-R_2AlCl$ süsteemis tõstab tunduvalt etüleeni polümerisatsiooni kiirust. Nähtavate spektrite abil tehti kindlaks, et hapniku toimel leiab aset polümerisatsioonil taandunud $(Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+})$ titaani regenereerumine neljavalentsesse olekusse, milles ta antud juhul omab katalüütilist aktiivsust. Võib aga arvata, et hapniku toime ei kutsu esile mitte ainult Ti valentsoleku regenereerumist (seega ka lähtekompleksi teket), nagu oletavad autorid [2; 3], vaid et võib tekkida uus kompleks, mille koosseisu kuulub ka hapnik. See oletus põhineb järgmisel arutlusel.

Mitteaktiivse lõppkompleksi $[(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2]$ koosseisu esineb kolmevalentne Ti kõigi eelduste kohaselt ühelaengulise positiivse iooni kujul. Et titaani elektronide defitsiit on suurem kui vabal või kompleksi koosseisu oleva alumiiniumalküülil, reageerib Ti hapnikuga kiiremini kui Al. Sealjuures võib oletada eelkõige titaanoksaani teket. Kui hapendumine toimub sel teel, siis ei taastu katalüütilise kompleksi esialgne struktuur ning polümerisatsioon kulgeb edasi uuel katalüsaatoril, mille koosseisu on suurema katalüütilise aktiivsusega neljavalentne titaanoksaani-tüüpi ühend. Seega väheneb ka titaani dialküleerimise võimalikkus (side $Ti-O-$ alküleerub aeglasemalt kui $Ti-Cl$) ning katalüsaator desactiveerub aeglasemalt.

Esimesena kasutasime lahustuva katalüsaatori komponendina $Ti-O-Ti$ -sidet sisaldavatest ühenditest tsüklopentadienüültiaanoksüklooriidi. Selle kasutamise kohta polümerisatsiooni katalüsaatori komponendina puuduvad kirjanduses andmed. $(C_5H_5TiOCl)_3$ eraldamise kohta leidub kirjanduses vaid üksikuid teateid [4]. $(C_5H_5TiOCl)_3$ on suhteliselt stabiilne ja kättesaadav ühend struktuuriga



milles esinevad $Ti-O-Ti$ -sillad.

Katseline osa

$(C_5H_5TiOCl)_3$ saadi $C_5H_5TiCl_3$ heptaanilahuse ettevaatlikul hüdrolüüsil õhu käes [4]. Langeb välja $(C_5H_5TiOCl)_3$ sade, mis lahustub heptaanis raskemini kui $C_5H_5TiCl_3$. $(C_5H_5TiOCl)_3$ kristalliti ümber tolueenist. $(C_5H_5TiOCl)_3$ sulamistemperatuur on 255–256°C.

Analüüs. Leitud: C — 36,66%; H — 3,01%; Ti — 29,10%; Cl — 21,3%.

Teoreetiliselt: C — 36,57%; H — 3,06%; Ti — 29,12%; Cl — 21,55%.

Lahustajate ja reaktiivide $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ ning $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ ettevalmistamine ja etüleenil polümerisatsioon toimusid varem kirjeldatud [5; 6] meetodika alusel. Alumiiniumalküülide lahuste kontsentratsioon määrati analüütiliselt, milleks lagundati proov 20%-lise HNO_3 -ga ning määrati eraldunud isobutaani hulk. Al määrati trilonomeetriselt, Cl — Folghardi järgi.

Süsteem $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3 - (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ -ga annab $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3$ väga tumeda, süsivesinikes lahustuva kompleksi. Kompleksi värvus sõltub Al ja Ti suhtest — 1:1 kuni 4:1 puhul on kompleksi värvus rohekas, kõrgema suhte puhul lillakas.

Katalüsaatori aktiivsus tolueenis ja diklooretaanis on 20° juures väga madal (vt. tabel 1).

Tabel 1

Katalüsaatori $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3 + (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ aktiivsus etüleenil polümerisatsioonis

| Lahusti | Lisand | Moolsuhe lisand/Al | Polümeeri hulk g/mmol $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3$ kohta 1,5 h järel |
|--------------|--|-----------------------|--|
| Tolueen | — | — | Jäljed |
| Diklooretaan | — | — | Jäljed |
| Kloorbutaan | — | — | — |
| Kloorbenseen | — | — | 2,2 |
| Tolueen | HCl | 1:1 | 1,0 |
| Tolueen | HCl | 2:1 | 4,4 |
| Tolueen | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 1:1 | 6,25 |
| Tolueen | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 2:1 | 5,2 |
| Tolueen | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ | 1:1 | 7,30 |
| Tolueen | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ | 2:1 | 4,80 |

Märkus. $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3$ kontsentratsioon — 2 mmol/l; suhe $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3 / (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} = 1:8$.

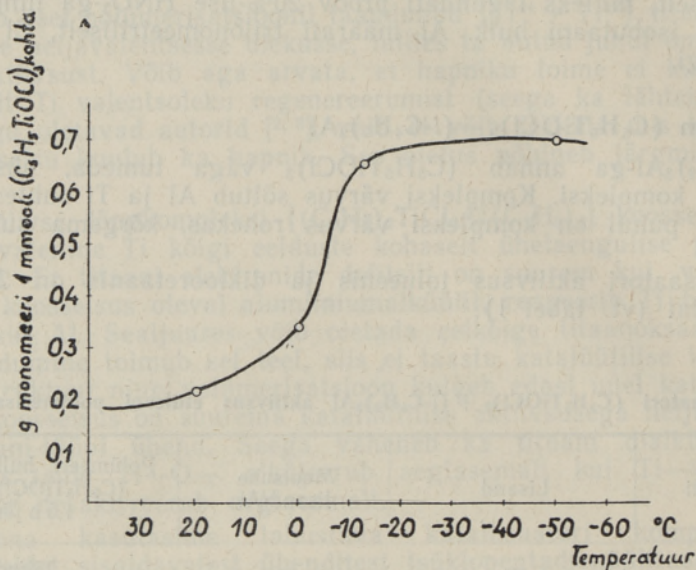
Liikuva halogeeniga ühendite lisamisel kasvab süsteemi aktiivsus mõnevõrra, kuid jääb ikkagi madalaks, võrreldes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ sisaldavate katalüsaatoritega. Erinevalt $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ -le tuginevaist süsteemidest on lisandi aktiveeriv toime kõige suurem siis, kui ta viiakse süsteemi $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3]$ etüleeniga küllastatud lahus enne alumiiniumalküüli andmist. Etüleenil polümerisatsioon algab sel juhul pärast 10–15-minutilist induktiooniperioodi, millal arvatavasti toimub lisandi reaktsioon kompleksiga $(\text{R}_3\text{Al} \xrightarrow{\text{RCl}} \text{R}_2\text{AlCl} \xrightarrow{\text{RCl}} \text{RAlCl}_2)$. Sellega kaasneb ka süsteemi värvuse muutus tumeoranžiks (kompleksi $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3 - \text{R}_2\text{AlCl}$ värvus). Etüleenil polümerisatsioon kulgeb väikese intensiivsusega 1,5–2 tunni vältel. Temperatuuri alandamine suurendab mõningal määral polümerisatsiooni kiirust (joon. 1).

ROH-tüüpi lisandite (alkoholid, vesi) kasutamine ei suurenda süsteemi aktiivsust.

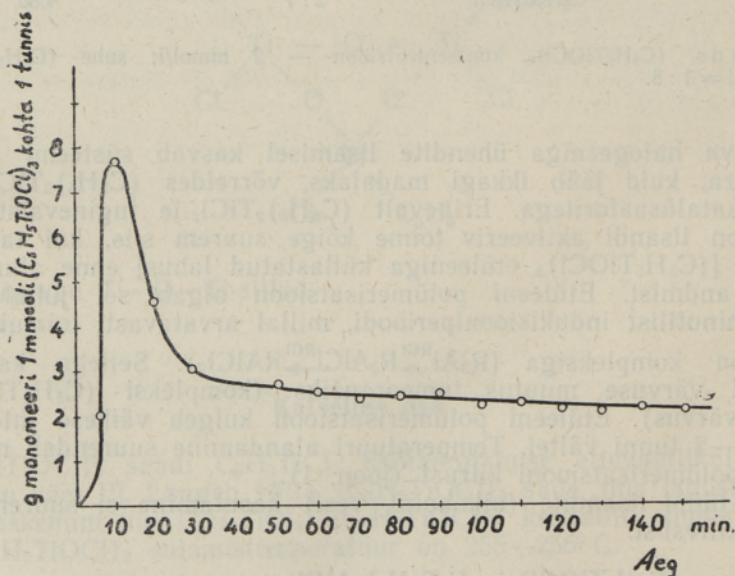
Süsteem $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3 - (i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$

$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ annab $(\text{C}_5\text{H}_5\text{TiOCl})_3$ -ga aromaatses lahustajates tumeoranži, diklooretaanil — rohelise kompleksi. Etüleenil polümerisatsioon antud süsteemil kulgeb mõnevõrra intensiivsemalt kui $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$

kasutamisel (vt. tabel 2). Polümerisatsiooni diklooretaanis saadud kineetiline kõver on toodud joonisel 2.



Joon. 1. Polüetüleeni saagise sõltuvus polümerisatsiooni temperatuurist katalüsaatoril $(C_5H_5TiOCl)_3 + (i-C_4H_9)_3Al$: $(C_5H_5TiOCl)_3$ — 2 mmol/l; $(i-C_4H_9)_3Al$ — 16 mmol/l; lahustajaks tolupeen.



Joon. 2. Etüleeni polümerisatsiooni kiirus katalüsaatoril $(C_5H_5TiOCl)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl$: $(C_5H_5TiOCl)_3$ — 2 mmol/l; $(i-C_4H_9)_2AlCl$ — 16 mmol/l; lahustajaks diklooretaan; temperatuur $40^\circ C$.

Tabel 2

Katalüsaatori $(C_5H_5TiOCl)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl$ aktiivsus etüleenil polümerisatsioonis

| Lahusti | Lisand | Moolsuhe lisand/Al | Polümeeri hulk g/mmol $(C_5H_5TiOCl)_3$ kohta 1,5 h järel |
|--------------|------------------|-----------------------|---|
| Tolueen | — | — | 0,3 |
| Diklooretaan | — | — | 4,2 |
| Tolueen | HCl | 1 : 1 | 4,4 |
| Tolueen | $CH_2=CH-CH_2Cl$ | 1 : 1 | 5,6 |
| Tolueen | $C_6H_5CH_2Cl$ | 1 : 1 | 6,1 |

Märkus. $(C_5H_5TiOCl)_3$ kontsentratsioon — 2 mmol/l; suhe $(C_5H_5TiOCl)_3 / (i-C_4H_9)_2AlCl = 1 : 8$.

Polümerisatsioonis diklooretaanil või RCl -lisanditega kasvab katalüsaatori aktiivsus. Katalüütilise kompleksi värvus seejuures ei muutu. Polümerisatsioon algab kohe pärast katalüsaatori komponentide segamist. Temperatuuri alanemisel katalüsaatori aktiivsus väheneb. Juba -30° juures polümerisatsiooni praktiliselt ei toimunud.

Mõlema kirjeldatud süsteemi puhul oli polümerisatsiooni kiirus kõige suurem siis, kui Al ja Ti suhe oli 4 : 1 kuni 8 : 1. Etüleenil neeldumise kiirus oli niivõrd väike, et kineetilisi kõveraid õnnestus jäädvustada vaid üksikuil juhtudel.

Tulemuste arutelu

Kuna $(C_5H_5TiOCl)_3$ ja alumiiniumalküülide komplekside katalüütiline aktiivsus on suhteliselt madal, võib arvata, et titaani seostumine $(C_5H_5TiOCl)_3$ struktuuris kahe hapnikuaatomiga avaldab tunduvat stabiliseerivat mõju $(C_5H_5TiOCl)_3$ kompleksidele alumiiniumalküülidega. Seega aeglustuvad ka kompleksisisesed protsessid, mis viivad katalüsaatori aktiivse vormi tekkele.

RCl -tüüpi lisandite mõju seisneb ilmselt suurema aktiivsusega katalüsaatorikomponentide — R_2AlCl ja $AlCl_2$ — tekkes polümerisatsioonisegus. Seda tõendab ka see, et lisandi mõju on kõige märgatavam, kui ta viiakse süsteemi enne alumiiniumalküüli andmist. Sel juhul kulgeb kaks reaktsiooni paralleelselt: 1) kompleksi moodustamine ja 2) lisandi reaktsioon alumiiniumalküüliga. Et $(C_5H_5TiOCl)_3$ moodustab alumiiniumalküülidega suhteliselt stabiilse kompleksi, siis lisandi sisseviimisel pärast kompleksi moodustumist raskeneb reaktsioon RCl ja R_3Al vahel ja katalüsaatori aktiivsus kasvab vähe.

Vaatamata sellele, et $(C_5H_5TiOCl)_3$ annab alumiiniumalküülidega etüleenil polümerisatsioonis väheaktiivse katalüsaatori, on see ühend osutunud sobivaks katalüsaatori komponendiks mitmete teiste vinüülmonomeeride polümerisatsioonis (vinüüleetrid, akrülaadid), millest tuleb juttu järgnevatel artiklites.

KIRJANDUS

1. Каар Х., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 2, 154 (1964).
2. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Sol., **79**, 5072 (1957).
3. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Sol., **81**, 81 (1959).
4. Barkdoll A. C., Lorenz J. C., U. S. Patent 3, 038, 915, June 12, 1962.
5. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 3, 295 (1963).
6. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 3, 414 (1963).

Х. МАРТИНСОН, А. КОЛЬК

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТИТАНОКСИХЛОРИДА С АЛКИЛАМИ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

В качестве катализатора полимеризации этилена были использованы растворимые комплексы циклопентадиенилтитаноксихлорида (C_5H_5TiOCl)₃ с алкилами алюминия.

Исследованы влияние температуры и различных добавок типа RCl на активность катализатора. Показано, что катализаторы такого типа сравнительно малоактивны при полимеризации этилена. Активность комплекса можно повысить прибавлением соединений типа RCl.

H. MARTINSON, A. KOLK

COMPLEXES OF (C_5H_5TiOCl)₃ WITH ALUMINIUM ALKYL COMPOUNDS USED AS POLYMERISATION CATALYSTS OF ETHYLENE

The soluble complexes of (C_5H_5TiOCl)₃ with aluminium alkyl compounds are used as catalysts of ethylene polymerisation. Temperatures and the influence of various RCl type additions on the activity of catalysts were observed. It was found that catalysts of that type show little activity in the polymerisation of ethylene. The activity of complex catalysts can be raised by adding RCl type compounds.