

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК СПИРТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ $(C_5H_5)_2TiCl_2 + R_3Al$ (или R_2AlCl) ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Х. КААР, Г. ШВИНДЛЕРМАН

При полимеризации этилена с помощью растворимых каталитических систем, полученных из бис-циклопентадиенил-титандихлорида и AlR_3 или R_2AlCl , активность катализатора, как установлено, повышается при введении в реакционную смесь небольших количеств электрофильных соединений — протонсодержащих, как HCl , H_2O [1] или апротонных, как R_2AlCl , RCl [2, 3]. Эти добавки заметно повышают активность лишь в том случае, если их вводят после смешения компонентов катализатора [2, 3]; активирование, таким образом, связано с действием добавки на готовый каталитический комплекс, а не на исходные его компоненты. Из работ Бреслоу [4, 5] известно, что в случае подобных катализаторов скорость полимеризации повышается также, если в реакционной смеси присутствуют следы кислорода. В связи с этим представлялось целесообразным изучить действие добавок спиртов, поскольку они, с одной стороны, способны диссоциировать с отщеплением протона ($ROH \rightleftharpoons RO^- + H^+$) и, с другой стороны, анион OR^- может замещать Cl в $(C_5H_5)_2TiCl_2$, причем образуется новое соединение титана $(C_5H_5)_2Ti(OC_2H_5)Cl$, содержащее кислород.

Экспериментальная часть

Подготовку реактивов ($Al(изо-C_4H_9)_3$, $(изо-C_4H_9)_2AlCl$, $(C_5H_5)_2TiCl_2$), а также полимеризацию этилена в проточной системе проводили по описанной ранее [2, 3] методике. Катализатор, как правило, готовили, добавляя к раствору 50 мг (0,2 ммоль) $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в 100 мл толуола 0,8 мл 1 М раствора алюминийалкила в *n*-гептане. Спирты, использованные в качестве добавок, подвергали тщательной очистке и абсолютированию. $(изо-C_4H_9)_2AlOC_2H_5$ и $изо-C_4H_9Al(OC_2H_5)Cl$ синтезировали добавлением эквимолекулярного количества C_2H_5OH к раствору $(изо-C_4H_9)_3Al$ или $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ в *n*-гептане, в атмосфере аргона, при -30° , с последующим перемешиванием смеси при комнатной температуре в течение 2 час. Качество препаратов и концентрацию рабочих растворов алкилалюминиевых соединений проверяли аналитически, по соотношению $R : Al : Cl$, разлагая пробу 20%-ной HNO_3 с последующим измерением объема выделившегося изобутана, трилонометрическим определением Al и определением Cl по Фольгарду. $(C_5H_5)_2Ti(OC_2H_5)Cl$ синтезировали путем взаимодействия $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в бензольном растворе со спиртом в присутствии триэтиламина при $40-60^\circ$; температура плавления продукта, перекристаллизованного из бензола — петролейного эфира — $91-92^\circ$ [6].

Активность каталитической системы оценивалась по кинетическим кривым и по количеству полиэтилена, полученному за время опыта (1,5 час) на миллимоль $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

Обсуждение результатов

Полученные данные (табл. 1) показывают, что активность каталитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (изо-C_4H_9)_3Al$, не способной при атмосферном давлении полимеризовать этилен в толуольном растворе при введении добавок спиртов, практически не повышается; катализатор и в этом случае остается неактивным.

Что же касается системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (изо-C_4H_9)_2AlCl$, то ее активность от действия небольших количеств спиртов изменяется в большей или меньшей степени, в зависимости от того, какой спирт используется, как и когда он введен в реакционную смесь и каково соотношение $RON : Ti$ (или $RON : Al$). Наибольший эффект дает C_2H_5OH , тогда как CH_3OH , $n-C_4H_9OH$, а также фенол в меньшей степени влияют на каталитическую активность. Почти всегда (за исключением C_6H_5OH) наибольшее повышение активности имеет место при молярном соотношении $RON : Ti = 1 : 1$. При этом добавки спирта (как и ранее использованные добавки типа RCl) увеличивают скорость полимеризации лишь в том случае, если их вводят в реакционную смесь после алкилалюминиевого соединения, т. е. после формирования каталитического комплекса. Введение спирта до или во время формирования комплекса не оказывает почти никакого влияния на активность катализатора (табл. 2).

В присутствии добавок RON скорость поглощения этилена в начале процесса быстро возрастает, затем несколько снижается и остается примерно постоянной в течение 3—4 час; через 6—7 час катализатор полностью теряет активность (рис. 1).

При наличии добавки спирта реакционная смесь имеет желто-зеленую окраску, тогда как в отсутствие спирта цвет смеси сине-зеленый.

Если на катализаторе $(C_5H_5)_2TiCl_2 \pm (изо-C_4H_9)_2AlCl$ проводить полимеризацию без добавок спирта (или с добавками HCl или RCl), а затем открыть реактор и оставить реакционную смесь на воздухе, то через некоторое время восстанавливается красная окраска, свойственная $(C_5H_5)_2TiCl_2$; после фильтрования и упаривания удается извлечь не менее одной трети первоначально взятого $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Когда же полимеризацию проводили в присутствии добавки спирта, то в таких же условиях на воздухе реакционная смесь приобретала желтую или оранжевую окраску. Выделить обра-

Таблица 1
Зависимость активности катализатора от характера добавки RON

Растворитель	Добавка	Молярное соотношение добавка : Ti	Количество полимера $г/ммоль (C_5H_5)_2TiCl_2$ за 1,5 час	Температура плавления полимера, °C
$(изо-C_4H_9)_3Al$				
Толуол	C_2H_5OH	2 : 1	следы	
"	"	4 : 1	3,0	
"	C_6H_5OH	4 : 1	4,1	
$(изо-C_4H_9)_2AlCl$				
Толуол	—	—	9,3	133
"	CH_3OH	1 : 1	15,0	134—135
"	"	2 : 1	7,8	135—136
"	"	4 : 1	2,6	—
"	C_2H_5OH	1 : 1	34,0	136—138
"	"	2 : 1	25,5	135—136
"	"	4 : 1	19,0	135—136
"	$n-C_4H_9OH$	1 : 1	21,0	136—137
"	"	2 : 1	10,7	134—136
"	"	4 : 1	5,0	135—136
"	$трет-C_4H_9OH$	1 : 1	19,0	136
"	"	2 : 1	13,5	133—134
"	"	4 : 1	1,0	—
"	C_6H_5OH	1 : 1	15,0	132
"	"	2 : 1	20,7	132—134
"	"	4 : 1	29,0	134

$(C_5H_5)_2TiCl_2$ — 2 ммоль/л, $Ti : Al = 1 : 4$, температура полимеризации 40°, объем растворителя 100 мл.

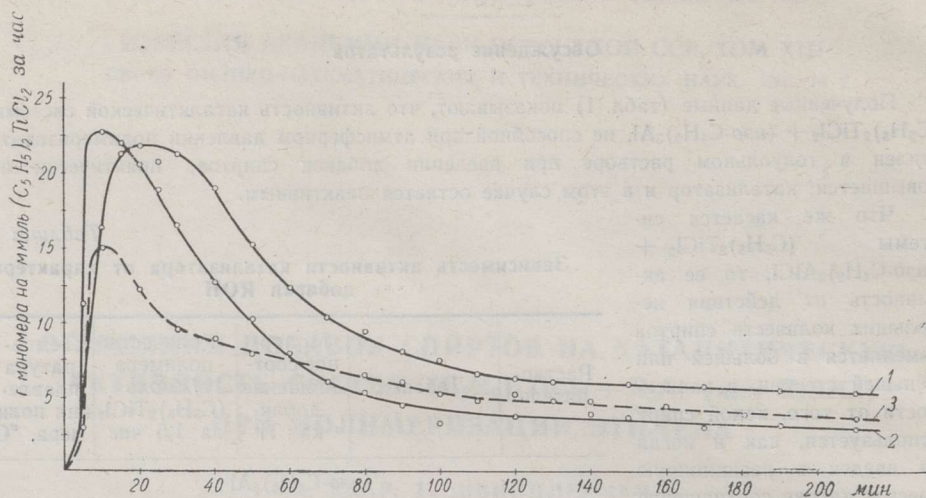


Рис. 1. Скорость полимеризации этилена на каталитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (изо-C_4H_9)_2AlCl - C_2H_5OH$; $Ti : Al = 1 : 4$. Растворитель — толуол, $t-ра\ 40^\circ$. 1 — $C_2H_5OH : Ti = 1 : 1$, 2 — $C_2H_5OH : Ti = 2 : 1$, 3 — $C_2H_5OH : Ti = 4 : 1$.

зующиеся продукты в чистом виде не удалось; предполагается, что в их составе имеются соединения типа $(C_5H_5)_2Ti(OR)Cl$, которые, как известно, окрашены в оранжевый цвет и очень легко гидролизуются на воздухе.

Таблица 2

Зависимость активности катализатора $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$ от последовательности введения реагентов

Добавка	Молярное соотношение добавка : Ti	Количество полимера г/ммоль $(C_5H_5)_2TiCl_2$ за 1,5 час	
		Введение добавки	
		до введения алюминий-алкила	после введения алюминий-алкила
C_2H_5OH	1 : 1	24,0	34,0
"	2 : 1	9,0	25,5
трет- C_4H_9OH	2 : 1	8,0	13,5
C_6H_5OH	2 : 1	16,0	20,7

алкилы с низшими спиртами взаимодействуют очень бурно. Поэтому, чтобы показать, что в рассматриваемой системе, даже при наличии избытка свободного алюминий-алкила, RO^- присоединяется не к Al , а к Ti , мы использовали в качестве компонентов каталитической системы заранее приготовленные соединения типа R_2AlOR , $Al(OR)Cl$ и $(C_5H_5)_2Ti(OR)Cl$. Применение $(изо-C_4H_9)_2AlOC_2H_5$ вместо $(изо-C_4H_9)_3Al$ практически не приводит к увеличению каталитической активности; $изо-C_4H_9Al(OC_2H_5)_2Cl$ по сравнению с $(изо-C_4H_9)_2AlCl$ дает несколько более активный комплекс (табл. 3). Однако активность повышается не столь заметно, как при использовании добавок спирта и из реакционной смеси на воздухе регенерируется бисциклопеп-

Активирующее действие добавок HCl и RCl ранее было объяснено электрофильной атакой H^+ или R^+ на анионную часть каталитического комплекса $[(C_5H_5)_2TiR]^+[AlCl_3]^-$, приводящей к разрывлению связи между катионом и анионом, что облегчает внедрение молекул мономера и рост полимерной цепи [9]. В случае добавок ROH такое объяснение является уже недостаточным; необходимо учитывать также то, что RO^- может атаковать циклопентадиенил-титановый катион, образуя связь $Ti-OR$.

Известно, что $(C_5H_5)_2TiCl_2$ реагирует со спиртами сравнительно вяло, тогда как алюминий-

тадиенилтитандихлорид. При замене $(C_5H_5)_2TiCl_2$ на $(C_5H_5)_2Ti(OC_2H_5)Cl$ скорость полимеризации этилена заметно возрастает (табл. 4), а окраска реакционной смеси во время полимеризации и после окисления на воздухе соответствует окраске, образующейся в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (изо-C_4H_9)_2AlCl$ при наличии добавок спирта. Таким образом, полученные данные указывают на то, что действие добавок спирта связано с присоединением алкоксигруппы к атому Ti; дополнительным подтверждением служит тот факт, что добавки спирта дают наибольший эффект при молярном соотношении $ROH : Ti = 1 : 1$.

Таблица 3

Зависимость активности катализатора от строения алюминиевого компонента

Алкилалюминиевый компонент	Растворитель	Количество полимера г/ммоль $(C_5H_5)_2TiCl_2$ за 1,5 час
$(изо-C_4H_9)_3Al$	толуол	нет следы
$(изо-C_4H_9)_2AlOC_2H_5$	"	9,3
$(изо-C_4H_9)_2AlCl$	"	15,5
$изо-C_4H_9Al(OC_2H_5)Cl$	"	15,5

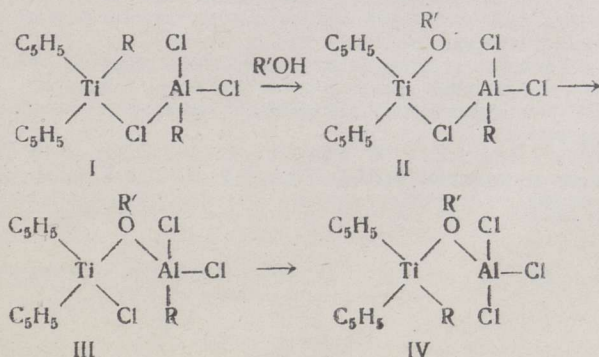
Ti : Al = 1 : 4, температура 40°, концентрация $(C_5H_5)_2TiCl_2 - 2$ ммоль/л.

Таблица 4

Полимеризация этилена на каталитической системе $(C_5H_5)_2Ti(OC_2H_5)Cl - (изо-C_4H_9)_3Al$ (или $(изо-C_4H_9)_2AlCl$)

Растворитель	Добавка	Молярное соотношение добавка : Al	Количество полимера г/ммоль $(C_5H_5)_2Ti(OC_2H_5)Cl$ за 1,5 час	Количество полимера г/ммоль $(C_5H_5)_2TiCl_2$ за 1,5 час
$(изо-C_4H_9)_3Al$				
Толуол	—	—	2,0	нет
"	HCl	1 : 1	14,2	9,8
"	$(C_6H_5)_3CCl$	1 : 1	6,4	10,0
$(изо-C_4H_9)_2AlCl$				
Толуол	—	—	16,2	10,0
"	HCl	1 : 1	36,6	2,0
"	$(C_6H_5)_3CCl$	1 : 1	28,0	15,0

Предполагаемый механизм действия спирта можно представить в виде ряда превращений (начиная с известной структуры каталитического комплекса с алкильной группой при атоме Ti):



Смысл этих превращений состоит в том, что атака R'OH приводит к образованию из I более стабильного мостикового комплекса III, в котором внутрикмоплексное алкилирование титана происходит путем обмена оставшегося атома Cl на R. Так как связь Ti—OR' прочнее связи Ti и Cl, то возможность диалкилирования титана (которое является причиной быстрого восстановления титана и дезактивации комплекса) ограничивается, тем более, что в структуре IV атом Al уже не связан с алкильными радикалами, которые могли бы перейти к титану.

Выводы

1. Активность растворимой двухкомпонентной каталитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlCl$ при полимеризации этилена повышается, если в реакционную смесь, после формирования активного комплекса, ввести третий компонент — соединение из группы спиртов. Наибольший эффект дает C_2H_5OH при молярном соотношении $C_2H_5OH : Ti = 1 : 1$.

2. В отличие от ранее изученных добавок типа HCl и RCl, взаимодействующих с анионной частью каталитического комплекса, действие спиртов связано также с непосредственным присоединением группы OR к атому Ti, что способствует повышению стабильности комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sinn Hj., Winter H., Tirpitz W. v., Makromol. Chem., 48, 59 (1961).
2. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 3, 295 (1963).
3. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 3, 414 (1963).
4. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Soc., 79, 5072 (1957).
5. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Soc., 81, 81 (1959).
6. Несмеянов А. Н., Ногина О. В., Берлин А. М., Гиршович А. С., Шаталов Т. В., Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 2146 (1961).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9. I 1964

ALKOHOLIDE MÕJU SÜSTEEMI $(C_5H_5)_2TiCl_2 + R_3Al$ (VÕI R_2AlCl)
KATALÜÜTILISELE AKTIIVSUSELE ETÜLEENI POLÜMERISATSIOONIL

H. Kaar, G. Schwindlerman

Resümee

Lahustuva katalüütilise kompleksi $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ aktiivsus etüleeni polümerisatsioonil suureneb, kui reaktsioonisegusse pärast aktiivse kompleksi formeerumist lisada kolmas komponent — alkohol. Kõige suurema efekti annab C_2H_5OH , kui molaarne suhe $C_2H_5OH : Ti = 1 : 1$.

Erinevalt varem uuritud lisandeist (HCl, RCl), mis reageerivad katalüütilise kompleksi anioonse osaga, on alkoholide suurem efekt tingitud ka sellest, et OR grupp liitub vahetult Ti aatomiga, mille tagajärjel kompleksi stabiilsus suureneb.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
9. I 1964

ON THE INFLUENCE OF ALCOHOLS UPON THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE
 $(C_5H_5)_2TiCl_2 + R_3Al$ (or R_2AlCl)-SYSTEM AT POLYMERISATION OF ETHYLENE

H. Kaar, G. Schwindlerman

Summary

In the article it is shown that the activity of the bicomponent catalytic system $(C_5H_5)_2TiCl_2 - (iso-C_4H_9)_2AlCl$ in the polymerisation of ethylene increases if a third component, selected from the group of alcohols, is added to the system after the formation of the catalytic complex.

Unlike the action of small quantities of HCl or RCl, observed in previous works, which interact with the anionic part of the catalytic complex, the influence of alcohols is also connected with the direct addition of an OR-group to titanium. This leads to an increase in the stability of the catalytic complex.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry

Received
Jan. 9th, 1964