

## РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

### III. РЕАКЦИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОГЕНИДАМИ ТИТАНА

*И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль*

В последнее время получила широкое развитие область катализической полимеризации на основе катализаторов, образующихся при взаимодействии различных металлоорганических соединений и солей металлов переменной валентности, в частности, алюминийорганических соединений и галогенидов титана. Окислительно-восстановительные реакции между этими компонентами приводят к образованию нерастворимых комплексов, природа которых определяет структуру цепи при полимеризации непредельных соединений. В случае  $\alpha$ -олефинов для некоторых из них возможно образование двух регулярно построенных полимеров (изотактического и синдиотактического) и аморфного полимера. В случае диенов значительно увеличивается возможное число вариантов структуры полимерной цепи за счет образования *цис*-или *транс*-конфигураций и 1, 2 и 3,4 звеньев.

В последнее время было показано, что готовая непредельная полимерная цепь, образующаяся при полимеризации диенов, может претерпевать существенные изменения, в частности, *цис-транс*-изомеризацию звеньев под влиянием отдельных компонентов катализатора (1).

Отсюда вытекает необходимость подробного изучения реакций, определяющих химический состав катализатора, а следовательно, эффективность системы для возбуждения полимеризации и структуру полимерной цепи.

Первое описание реакции между триэтилалюминием и четыреххлористым титаном дано в работах Циглера [2, 3], где отмечается, что эта реакция протекает при комнатной температуре с выделением газообразных продуктов и с образованием осадка, содержащего углеводородные группы, хлор, алюминий и титан.

Элементарный состав осадка, образующегося при взаимодействии  $Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_4$  при разных соотношениях, был изучен Натта с сотрудниками [4]. Эти авторы показали, что с увеличением соотношения  $Al/Ti$  исходной смеси в осадке резко уменьшается отношение  $Cl/Ti$ , а отношение  $Al/Ti$  увеличивается, что указывает на более глубокое восстановление четыреххлористого титана избытком триэтилалюминия. Установлено также изменение состава осадка во времени.

На этом основании авторы делают вывод, что элементарный состав осадка, а следовательно, и его катализическая активность в процессе полимеризации, определяются условиями приготовления катализатора. Однако более детально эту зависимость авторы не исследовали и химический состав осадка не установили.

Окислительно-восстановительная реакция между компонентами катализатора может вести к образованию сложной смеси продуктов, в частности  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  $(C_2H_5)AlCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$  и металлического титана. В избытке триэтилалюминия следует ожидать преимущественного

образования солей титана низшей валентности, а в избытке четыреххлористого титана — этилдихлоралюминия и хлористого алюминия.

Согласно Натта [4, 5] полимеризация олефинов под влиянием образующихся катализитических комплексов протекает по анионному механизму. Вместе с тем хлористый алюминий, который может присутствовать в катализитическом комплексе, является типичным катионным катализатором. Подобным же катализатором, как было установлено в последнее время в нашей лаборатории Бабицким и Бреслером, оказывается и этилалюминийдихлорид. Таким образом, реакция между исходными компонентами катализатора  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{TiCl}_4$  может вести к возникновению соединений, катализирующих процессы полимеризации (и вторичные процессы в полимерах) по разным механизмам.

В настоящей работе изучался состав осадков, образующихся при взаимодействии различных алюминийорганических соединений (в основном хлорсодержащих) с галогенидами титана.

Опыты проводили в изооктане при концентрациях исходных веществ 2—4% и температуре от 20 до 100°, в атмосфере аргона. По окончании опыта осадок отфильтровывали, тщательно промывали растворителем и высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Затем осадок и фильтрат анализировали обычными методами, описанными в экспериментальной части.

### Результаты опытов и их обсуждение

**Взаимодействие алюминий хлоралкилов с четыреххлористым титаном.** а)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$ . Реакция между этими компонентами протекает очень медленно. При 20° осадок появляется лишь через 40—50 мин. При 80° реакция проходит до конца за 3—4 часа. В табл. 1 приводятся экспериментальные данные о составе осадка и фильтрата при отношении  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$  от 0,5 до 2,0.

Из этих данных следует, что при всех исследованных соотношениях четыреххлористый титан восстанавливается только до  $\text{TiCl}_3$ ;  $\text{TiCl}_2$  не обнаружен в осадке даже при значительном избытке  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Это подтверждается также отношением  $\text{Cl}/\text{Ti}$  в осадке, которое во всех опытах близко к трем.

При избытке четыреххлористого титана (оп. 5 и 6) он восстанавливается до  $\text{Ti}^{+3}$  не только за счет  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , но и за счет  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ , образующегося на первой стадии восстановления. В этом случае конечным продуктом реакции является  $\text{AlCl}_3$ , который и обнаружен в осадке. Вместе с тем в остальных опытах алюминий в осадке отсутствует. Это свидетельствует о том, что восстановление четыреххлористого титана в первую очередь идет за счет диэтилалюминийхлорида, а образующийся при этом  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  вступает в реакцию с  $\text{TiCl}_4$  со значительно меньшей скоростью. Состав продуктов не зависит от температуры реакции в пределах 20—80°.

б)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 + \text{TiCl}_4$ . В этом случае реакция протекает еще медленнее: за 5 час. при 20° выход продуктов взаимодействия составляет примерно 20%. В табл. 2 даны результаты опытов при различных температурах.

Из данных этой таблицы следует, что образование  $\text{TiCl}_3(\text{TiCl}_2$  в осадке отсутствует) сопровождается появлением в осадке, примерно, эквивалентного количества хлористого алюминия. Наличие последнего подтверждается соотношением между Al, Ti и Cl в осадке, которое отвечает составу:



Некоторый недостаток хлористого алюминия в осадке может объясняться его сублимацией при сушке, а также неполным осаждением из фильтрата. Следует отметить, что во всех опытах, как и в случае  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ , так и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  был получен удовлетворительный баланс продуктов.

Таблица 1

Взаимодействие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$ 

№ опыта	Темпера- тура опыта, °C	Продол- житель- ность опыта, часы	Исходные соотноше- ния $\text{Ti}/\text{Al}$	Исходные данные, ммоля		Состав осадка, ммоля				Состав фильтрата, ммоля			Найдено элементов, % от исходного		
				$\text{TiCl}_4$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{Ti}^{+4}$	$\text{Ti}^{+3}$	$\text{Cl}'$	$\text{Al}$	$\text{Ti}^{+4}$	$\text{Cl}'$	$\text{Al}'$	$\text{Ti}$	$\text{Cl}$	$\text{Al}$
1	20	5	0,6	17,6	29,2	12,1	0	39,6	следы	5	61,0	29,6	97,5	100,7	104,2
2	80	4	0,5	16,0	32,0	16,4	0	50,0	0	0	45,3	31,3	102,0	99,2	98,0
3	80	4	0,9	18,3	20,4	18,6	0	52,6	0	0	39,2	18,9	101,5	98,0	103,0
4	80	7	1,0	20,5	20,5	19,9	0	63,0	0	0	34,7	18,0	97,0	95,5	88,0
5	80	4	2,0	43,0	21,5	42,3	0	183,5	19,0	0	7,8	3,0	98,6	99,0	102,3
6	80	4	2,0	42,0	21,0	42,0	0	173,0	17,0	0	19,8	4,5	100,0	102,0	102,0

Таблица 2

Взаимодействие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 + \text{TiCl}_4$ 

№ опыта	Темпера- тура, °C	Продол- житель- ность опыта, часы	Исходные данные, ммоля		Состав осадка, ммоля				Состав фильтрата, ммоля			Найдено элементов, % от исходного		
			$\text{TiCl}_4$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	$\text{Ti}^{+4}$	$\text{Ti}^{+3}$	$\text{Cl}'$	$\text{Al}'$	$\text{Ti}^{+4}$	$\text{Cl}'$	$\text{Al}'$	$\text{Ti}$	$\text{Cl}$	$\text{Al}$
66	20	5	19,9	19,9	4,6	0	20,6	2,4	15,0	97,8	16,9	98,6	99,3	97,0
65	80	4	23,3	18,9	20,0	0	112,8	16,5	4,0	17,5	1,5	103,0	99,5	95,5

Взаимодействие алюминийорганических соединений с треххлористым титаном. Было изучено взаимодействие триэтилалюминия и диэтилалюминийхлорида с фиолетовой модификацией кристаллического треххлористого титана. Последний получался восстановлением  $TiCl_4$  водородом при  $800-850^\circ$  с последующей отмыкой и сушкой в вакууме. О характере взаимодействия судили по количеству водорода, образующегося при разложении продуктов реакции разбавленной соляной кислотой по схеме



В табл. 3 приведены экспериментальные данные этой серии опытов.

Таблица 3

Взаимодействие  $TiCl_3$  с алюминийорганическими соединениями

Алюминийорганические соединения	Температура опыта, $^\circ C$	Продолжительность опыта, час	Исходное молярное соотношение Al/Ti	Количество $TiCl_2$ , % от теоретического
$Al(C_2H_5)_3$	50	2	1 : 1	0
	50	2	1 : 1	0
	90	1	1 : 1	0
	90	5	1 : 1	0
	100	6,5	1 : 1	17
	100	6,5	1 : 1	22
	100	8	1 : 1	18
$Al(C_2H_5)_2Cl$	50	5	1,2 : 1	0
	100	1	1,2 : 1	0
	100	5	1 : 1	0

Как следует из данных этой таблицы, кристаллический  $TiCl_3$  проявляет очень слабую активность по отношению к алюминийорганическим соединениям. С диэтилалюминийхлоридом реакция не протекает даже при длительном нагревании. Триэтилалюминий восстанавливает в небольшой степени треххлористый титан лишь при  $100^\circ$ .

На основании результатов, полученных в настоящей работе, можно заключить, что алюминийгалогеналкилы ( $Al(C_2H_5)_2Cl$  и  $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ ) восстанавливают четыреххлористый титан при любом соотношении Al/Ti только до треххлористого. Вместе с тем, как показано Натта [4], а также опытами, проведенными в нашей лаборатории, триэтилалюминий, взятый в избытке, восстанавливает четыреххлористый титан до двуххлористого уже при комнатной температуре. Подобная реакция при использовании фиолетовой модификации треххлористого титана протекает с очень малой скоростью лишь при  $100^\circ$ . Из этого следует вывод, что коричневая модификация треххлористого титана, которая образуется при взаимодействии четыреххлористого титана с алюминийорганическими соединениями, по-видимому, гораздо более реакционноспособна по отношению к триэтилалюминию, чем фиолетовая, что, вероятнее всего, обуславливается различиями в кристаллической структуре обеих модификаций. Действительно, как было показано в последнее время, фиолетовая модификация треххлористого титана имеет слоистую, а коричневая — волокнистую структуру [6].

Из результатов настоящей работы следует, что при избытке четыреххлористого титана в случае триэтилалюминия, а также при эквимолярных соотношениях в случае алкилгалогенидов алюминия необходимо считаться с неизбежным образованием  $Al(C_2H_5)Cl_2$  и даже  $AlCl_3$ , являющихся, как указывалось выше, типичными катионными катализатора-

ми. Присутствие этих веществ может существенно изменить структуру полимера.

Подтверждением этого положения служат опыты по полимеризации бутадиена в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  и  $\text{TiCl}_4$ . В этом случае при молярном соотношении  $\text{Al}/\text{Ti}$  менее 1,5 значительная часть алюминия будет находиться в виде  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  и катионный тип полимеризации должен в этом случае преобладать. С увеличением соотношения  $\text{Al}/\text{Ti}$  относительная доля  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  резко уменьшится, и состав катализатора будет практически постоянным. Как было показано в нашей лаборатории Бабицким и Бреслер, структура полибутадиена, полученного при помощи указанной катализической системы при большом избытке  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ , не зависит от соотношения  $\text{Al}/\text{Ti}$  в пределах от 3 до 20. В то же время при соотношениях, близких к единице, полимер резко отличается от предыдущего и представляет собой нерастворимый, высокоплавкий порошок. Последний образуется в тех случаях, когда полимеризацию бутадиена проводят под влиянием этилалюминийхлорида в отсутствие четыреххлористого титана.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Растворитель — изооктан, марки «эталонный», т. кип. 94,1 — 94,5°,  $n^{20}$  1,3914—20, перегоняли в присутствии металлического натрия и хранили над натриевой проволокой в атмосфере аргона.

Триэтилалюминий выделяли в чистом виде разгонкой в вакууме товарного продукта. Отбирали фракцию 82—83°/6 мм. Для работы использовали раствор в изооктане с концентрацией 0,1 г/мл. Рабочий раствор анализировали на содержание активного алюминия [7] и этильных групп разложением раствора 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Результаты анализа: 80%  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$   
[15—20%  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ]

Диэтилалюминийхлорид получали из сесквихлорида алюминия [8]. Продукт отгоняли в вакууме, отбирали фракцию 71—75°/4 мм. Рабочий раствор в изооктане (0,1 г/мл) анализировали на содержание хлора по Фольгарту.

Дихлорэтилалюминий синтезировали из сесквихлорида и хлористого алюминия [9]. Продукт отгоняли в вакууме, отбирали фракцию 76—77 мм/8 мм, в которой определяли содержание хлора.

% Cl. Найдено: 56,5  
Вычислено для  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  55,8

Четыреххлористый титан — продажный продукт, марки «чистый», рабочий раствор в изооктане имел концентрацию 0,1 г/мл. Все растворы готовили и хранили в сосудах Шленка.

Треххлористый титан получали восстановлением  $\text{TiCl}_4$  водородом при 750—800°. Продукт 15 час. сушили в вакууме при 3—4 мм и 150—180° [10].  $\text{TiCl}_3$  анализировали перманганатометрически [11], и он содержал до 98%  $\text{TiCl}_3$ . Продукт хранили в ампулах в атмосфере аргона.

Двуххлористый титан готовили диспропорционированием  $\text{TiCl}_3$



при 3—4 мм и 350—450°.

Аргон содержал по паспорту не более 0,02%  $\text{O}_2$ ; его сушили конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пятиокисью фосфора и натриевой проволокой.

### Методика постановки опытов

Опыты по изучению взаимодействия треххлористого титана с алюминийорганическими соединениями проводили в колбе емкостью 75—100 мл, соединенной с газовой бюреткой. Исходные компоненты загружали вместе с растворителем и выдерживали при постоянной температуре определенное время. Затем смесь разлагали при кипячении. 0,2 н. HCl, содержащей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для стабилизации  $\text{TiCl}_3$  от окисления [11]. Выделяющийся газ анализировали на содержание водорода, количество которого эквивалентно образовавшемуся в ходе реакции  $\text{TiCl}_2$ .

Опыты по изучению взаимодействия четыреххлористого титана с алюминийорганическими соединениями проводили в приборе с мешалкой, «гребенкой» для загрузки исходных веществ и сифоном, соединенным с системой для отделения осадка, фильтрата; подводили общий баланс всех элементов, участвующих в реакции.

**Анализ осадка:** Содержание  $\text{Ti}^{+3}$  и  $\text{Ti}^{+2}$  определяли из двух навесок перманганатометрическим методом [11]. Из отдельной навески, растворенной в 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , определяли общее содержание титана. Для этого низшие формы титана окисляли перекисью водорода до четырехвалентного, который и осаждали купферроном [12]. По разности общего титана и суммы двух- и трехвалентного определяли четырехвалентный титан.

**Хлор в осадке** определяли объемным методом по Фольгарту. Железоаммонийные квасцы вводили до азотнокислого серебра с целью окисления трехвалентного титана в четырехвалентный.

**Определение алюминия.** Навеску осадка растворяли в 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и обрабатывали купферроном. Купферронат титана отделяли от раствора, содержащего алюминий, путем экстракции хлороформом. Раствор нейтрализовали сухим ацетатом натрия. Алюминий осаждали из нейтрального раствора  $\alpha$ -оксихинолином.  $\alpha$ -Оксихинолинат алюминия сжигали в тигле при 1000—1100° до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для определения связанных органических радикалов в осадке производили анализ газа от разложения осадка 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Анализ фильтрата.** Фильтрат обрабатывали 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревали до кипения. Выделившийся при этом газ замеряли и в некоторых случаях анализировали. Углеводородный слой отделяли и много-кратно обрабатывали 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в делительной воронке до полного отсутствия хлора в промывной жидкости. Сернокислотные вытяжки доводили до определенного объема и анализировали на хлор, титан и алюминий.

### Выводы

1. Изучены продукты взаимодействия компонентов катализатора, применяемого для получения стереоспецифических полимеров (галогениды титана и алюминийорганические соединения).

2. При взаимодействии алкилгалогенидов алюминия с четыреххлористым титаном последний восстанавливается только до трехвалентного состояния. В случае этилалюминийдихлорида при этом образуется эквивалентное количество хлористого алюминия.

3. Фиолетовая модификация  $\text{TiCl}_3$  не реагирует с алкилгалогенидами алюминия даже при 100°. Триэтилалюминий в этих условиях частично восстанавливает  $\text{TiCl}_3$  до  $\text{TiCl}_2$ .

4. Сопоставление данных о скорости взаимодействия четыреххлористого титана с различными алюминийорганическими соединениями позволяет заключить, что реакционная способность последних убывает в ряду



## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Д о л г о п л о с к, Е. Н. К р о п а ч е в а, К. В. Н е л ь с о н. Докл. АН 123, 658, 1958 г.
2. K. Ziegler. Brennstoff-Chemie 35, 321, 1954.
3. K. Ziegler, Angew. Chemie 67, 541, 1956.
4. G. Natta, T. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. Ital., 87, 549, 1957.
5. G. Natta, Angew. Chemie, 69, 686, 1957.
6. G. Natta, P. Corradini, J. W. Bassi, I. Porrini. Atti accad. Nazl, Lincei Rend, cl. Sci. fis. mat., 24, 121, 1958.
7. E. Bonitz, Chem. Ber., 88, 743, 1955.
8. K. Ziegler, H. Martin, Macromolek. Chem. 18/19, 186, 1956.
9. К. А. Ко чешков, А. Н. Несмеянов. Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов III группы, 1945, вып. 4, стр. 85
10. А. М. В ладимиров и др. Химическая наука и промышленность, 4, 132, 1959.
11. Е. Г. Т а б а к о в а, З. В. С о л о в ь е в а. Зав. лаб. 22, 1447, 1956.
12. А. М. Дымов, Технический анализ металлов. Металлургиздат, 1944 г., стр. 203.

## REACTIONS OF ORGANOMETAL COMPOUNDS WITH SALTS OF HEAVY METALS.

## III. REACTIONS OF ORGANOALUMINIUM COMPOUNDS WITH TITANIUM HALIDES

*I. I. Boldyreva, B. A. Dolgoplosk, V. A. Krol'*

## S u m m a r y

A study has been made of the products of reaction between organoaluminium compounds  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  and  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  and the titanium halides  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{TiCl}_3$  in an inert solvent in connection with the use of these systems as catalysts in the polymerization of butadiene and isoprene. On interaction between triethylaluminium and titanium tetrachloride  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$  and  $\text{TiCl}_2$  may be found among the products depending upon the initial ratio of the components. Aluminium chloride and, as was shown in our laboratory, ethylaluminium chloride are catalysts inducing polymerization according to the cationic type.

$\text{TiCl}_4$  has been found to be reduced only to  $\text{Ti}^{+3}$  by alkylaluminium halides. The precipitate formed in this case is the brown modification of  $\text{TiCl}_3$ . In the case of ethylaluminium dichloride the precipitate contains an almost equivalent amount of aluminium chloride.

The violet modification of  $\text{TiCl}_3$  is also not reduced by alkylaluminium halides even at elevated temperatures. Triethylaluminium under the same conditions partially reduces  $\text{TiCl}_3$  to  $\text{TiCl}_2$ .

Comparison of the rate of interaction between titanium tetrachloride and various, organoaluminium compounds shows that the reactivity decreases in the series:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ .