

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1967

Том (A) IX

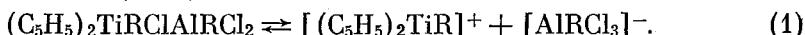
№ 6

УДК 66.095.264

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ГОМОГЕННОЙ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(CH_3)_2Cl$   
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик,  
А. Е. Шилов

В работах [1—3] был сделан вывод, что активными центрами гомогенной катализитической системы  $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(R)_2Cl$  при полимеризации олефинов являются положительные ионы, образующиеся при диссоциации комплекса  $(C_5H_5)_2TiRClAlRCl_2$ :



Вывод о ионной природе активных частиц был непосредственно подтвержден методом электродиализа [4], который дает возможность не только показать сам факт существования ионов, но и исследовать их состав и катализитическую активность.

В этой работе приводятся результаты более подробного изучения катализитической системы дициклопентадиенилтитандихлорид — диметилалюминийхлорид методом электродиализа.

Чтобы выяснить, входит ли в состав положительного иона алкильная группа, проводился электрорадиолиз раствора комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)ClAl(C^{14}H_3)Cl_2$ . Если в данной системе действительно образуется положительный ион  $[(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)]^+$ , то в катодную камеру вместе с титаном должна переходить группа  $C^{14}H_3$ .

Изучая полимеризацию этилена в процессе электродиализа можно было определить, входит ли в состав полимера алкильная группа, связанная с атомом титана в положительном ионе.

Экспериментальная часть

Методика электродиализа была в основном такой же, как в работе [4]. Камеры электродиализатора разделялись целлофановыми мембранными. В качестве источника постоянного тока использовали стабилизированный выпрямитель ВС-22. Напряжение, подаваемое на электроды диализатора, по ходу диализа изменяли от 3 до 1,5 кв для поддержания постоянной силы тока (0,5 ма).

Для изучения скорости накопления титана в катодной камере использовали электродиализатор с впаянными плоскопараллельными оптическими стеклами, что позволяло следить за изменением оптической плотности в катодном пространстве. Через раствор в камерах диализатора пропускали слабый ток чистого аргона для перемешивания.

При изучении полимеризации в катодную камеру диализатора пробулькивали очищенный от влаги этилен. За кинетикой полимеризации следили по количеству образовавшегося твердого полиэтилена. Характеристическую вязкость и молекулярный вес полимера определяли так же, как в работе [5].

Исходную удельную радиоактивность раствора  $Al(C^{14}H_3)Cl$  и удельную активность раствора катодной камеры после электродиализа комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)Cl$

$\text{Al}(\text{C}^{14}\text{H}_3)\text{Cl}_2$  определяли по удельной активности метана, образующегося после гидролиза исследуемых растворов по известной методике [6]. Количество меченых метильных групп  $\text{C}^{14}\text{H}_3$ , переходящих в катодную камеру и входящих в полимерную цепочку, рассчитывали по формуле:

$$n = n_1 a_1 / a_0,$$

где  $a_0$  — удельная активность  $\text{Al}(\text{C}^{14}\text{H}_3)_2\text{Cl}$ ;  $a_1$  — удельная активность образца,  $n_1$  — разбавление. Все операции с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  проводили в атмосфере чистого аргона.

Количество титана определяли экстракционно-фотометрическим методом [7].

Дихлорэтан после очистки по обычной методике [8] перегоняли на фракционной колонке с металлической насадкой. Отбирали фракцию с т. кип.  $83-83,5^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4448$ . Для дополнительной осушки его перемораживали в вакууме над этилптилем.

Гептан очищали по методике [8], перегоняли, отбирали фракцию с т. кип.  $97-98^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,3880$ . Дополнительно перемораживали в вакууме над калий-натриевым сплавом и затем над этилптилем.

Диметилалюминийхлорид получали при взаимодействии  $\text{AlCl}_3$  с trimетилалюминием, который синтезировали по методике [9]. Тrimетилалюминий с меченым  $\text{C}^{14}$  синтезировали по той же методике, исходя из меченого  $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{J}$ .  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  перегоняли в вакууме. Чистоту вещества контролировали по соотношению метана, выделяющегося после гидролиза, и иона хлора. Найдено: метан —  $1,06 \cdot 10^{-3}$  моля, хлор —  $0,53 \cdot 10^{-3}$   $\text{e-иона}$ . Необходимое количество  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  для каждого опыта брали в виде 1 M раствора его в гептане.

Таблица 1  
Результаты электродиализа комплекса  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$

Состав камер диализатора *, моли		Время электро-диализа, мин.	Сумма ионов, перешедших через мембра-ну, $\Sigma_i \cdot 10^5$	Количество титана, переходящего в катодную ка-меру, $[\text{Ti}] \cdot 10^6$ , моли	$[\text{Ti}] : \Sigma_i$
анодная камера	катодная ка-мера				
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2] \cdot 10^4$	$[\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}] \cdot 10^4$	$[\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}] \cdot 10^4$			
2,06	6,2	6,2	30	0,9	0,52
2,06	6,2	6,2	40	1,25	0,52
2,06	6,2	6,2	50	1,55	0,615
2,06	6,2	6,2	60	1,87	0,85
1,08	3,3	2,5	70	2,1	1,36
2,06	6,2	6,2	90	2,8	0,87
2,0	2,0	2,0	35	0,85	0,26
2,0	2,0	2,0	40	1,25	0,37
2,0	2,0	2,0	60	1,87	0,53
2,0	2,0	2,0	80	2,5	0,79
8,0	2,0	2,0	50	1,55	0,96
2,0	2,0	3,0**	40	1,25	0,85
2,0	2,0	3,0**	60	1,5	0,9
2,0	2,0	3,0**	60	1,33	0,73

\* В каждом опыте в обе камеры диализатора помещали по 7 мл дихлорэтана.

\*\* Количество  $\text{AlBr}_3$  (моли) в катодной камере.

### Результаты эксперимента

Для выяснения ионного состава гомогенной каталитической системы  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  мы провели серию опытов по электродиализу растворов комплекса  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  в дихлорэтане. Через несколько минут после подачи напряжения на электроды диализатора в катодной камере наблюдалась постепенно усиливающаяся желтая окраска раствора, связанная с переходом в катодную камеру ионов, содержащих атом титана. Результаты измерений концентрации титана по ходу опыта приведены в табл. 1.

В некоторых опытах в катодное пространство вместо  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  был помещен раствор  $\text{AlBr}_3$ . Как видно из табл. 1, замена  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Al}$  на  $\text{AlBr}_3$  практически не влияет на переход титана в катодную камеру. В опытах с раствором катализатора, помещенным в катодную камеру, раствор анодной камеры после электродиализа не содержал титана, что указывает на отсутствие отрицательных ионов, содержащих титан.

Результаты электродиализа комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)ClAl(C^{14}H_3)Cl_2$  приведены в табл. 2. Холостые опыты, проведенные без наложения электрического поля, показали, что при этом меченные алкильные группы не переходят в катодную камеру. После электродиализа чистого раствора  $Al(C^{14}H_3)_2Cl$ , помещенного в анодную камеру, концентрация групп  $C^{14}H_3$

Таблица 2  
Результаты электродиализа комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)ClAl(C^{14}H_3)Cl_2$

Состав анодной камеры, моли		Количество титана в катодной камере после диализа $[Ti] \cdot 10^6$ , моли	Количество групп $C^{14}H_3$ в катодной камере после диализа $[C^{14}H_3] \cdot 10^6$ , моли	$[C^{14}H_3] : [Ti]$ в катодной камере после диализа
$[(C_5H_5)_2TiCl_2] \cdot 10^4$	$[Al(C^{14}H_3)_2Cl] \cdot 10^4$			
2,0	2,0	11,76	3,4	0,29
2,0	2,0	7,7	2,6	0,34
1,0	2,0	6,05	4,8	0,79
0,67	2,0	3,7	3,8	1,03
0,5	2,0	1,32	1,08	0,82
0,4	2,0	0,78	0,75	0,97
2,0	1,0	1,62	0,55	0,34
2,0	2,0	5,5	1,69	0,31
2,0	4,0	1,9	0,82	0,43
2,0	1,0	2,1	1,59	0,76
2,0	8,0	3,1	2,58	0,83
2,0	10,0	0,42	0,35	0,84
2,0	4,0	3,65	2,64	0,73
Нет	2,0	Нет	0,04	—
»	5,0	»	0,01	—

Примечание. Во всех опытах в катодной камере  $2 \cdot 10^{-4}$  моля  $Al(CH_3)_2Cl$ .

в катодной камере была на два порядка ниже, чем после электродиализа катализитического комплекса (табл. 2).

Для выяснения роли ионов, переходящих в катодную камеру в процессе полимеризации, мы изучили накопление титана и полимеризацию

Таблица 3  
Данные по электродиализу комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)ClAl(C^{14}H_3)Cl_2$

Состав камер диализатора, моли			Выход полиэтилена, мг	$[C^{14}H_3] : n_{\text{п}}^*$
анодная камера		катодная камера		
$[(C_5H_5)_2TiCl_2] \cdot 10^4$	$[Al(C^{14}H_3)_2Cl] \cdot 10^4$	$[Al(C^{14}H_3)_2Cl] \cdot 10^4$		
2,0	2,0	2,0	100	0,6
2,0	4,0	2,0	49	1,0

\*  $[C^{14}H_3]$  — число метильных групп  $C^{14}H_3$  в полиэтилене;  $n_{\text{п}}$  — число молекул полиэтилена, образующегося в катодной камере.

этилена в катодной камере по ходу диализа. Результаты этих опытов приведены на рис. 1. Средневесовой молекулярный вес полиэтилена, образующегося после электролиза комплекса в течение 40—60 мин., равен 40 000. Полимеризация этилена в катодной камере проводилась также по ходу диализа комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)ClAl(C^{14}H_3)Cl_2$ . Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

### Обсуждение результатов

Известно, что целлофановые мембранны обладают двухсторонней равномерной проводимостью. В этом случае количество ионов, перешедших из одной камеры диализатора в другую, должно составлять 50% от всех

ионов, прошедших через мембрану. Из табл. 1 видно, что количество ионов, содержащих титан и перешедших через мембрану в катодную камеру, составляет примерно 40% всех ионов. Отсюда следует, что в растворе комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2$  подавляющее большинство положительных ионов содержит атом титана. Вместе с фактом отсутствия титана в отрицательных ионах это подтверждает диссоциацию комплекса по схеме (1).

Из опытов по электродиализу комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)ClAl(C^{14}H_3)Cl_2$  видно, что в катодной камере вместе с титаном появляются группы  $C^{14}H_3$ .

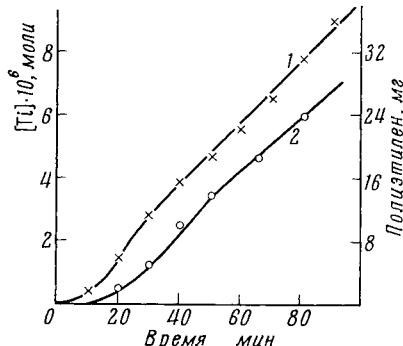


Рис. 1. Кинетика накопления титана (1) и полимеризации этилена (2) в катодной камере диализатора по ходу электродиализа комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2$

Из рис. 2 следует, что при отношениях  $[Al] : [Ti] > 2$  отношение  $[C^{14}H_3] : [Ti] \approx 1$ . Это находится в соответствии с предполагаемым

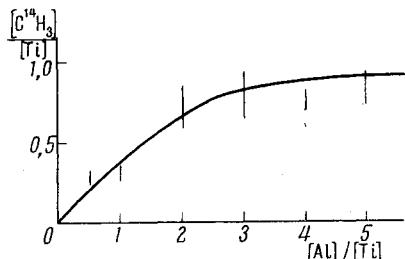


Рис. 2. Зависимость отношения  $[C^{14}H_3] : [Ti]$  в катодной камере после диализа от отношения  $[Al] : [Ti]$  в анодной камере

строением положительного иона  $[(C_5H_5)_2Ti(CH_3)]^+$ . Как видно из холостых опытов, проведенных без  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ , переход в катодную камеру групп  $C^{14}H_3$  с другими положительными ионами, например  $[Al(C^{14}H_3)_2]^+$ , практически не происходит. Уменьшение выхода меченых метильных групп при отношениях  $[Al] : [Ti] < 2$ , возможно, связано с существованием ионов титана, не содержащих алкильных групп. Однако нельзя исключить возможность обмена метильных групп на мембране при прохождении через нее ионов титана.

Как видно из наших экспериментальных данных, ионы  $[(C_5H_5)_2Ti(CH_3)]^+$  непосредственно инициируют процесс полимеризации. Действительно, полимеризация в катодной камере начинается одновременно с появлением там ионов, содержащих титан (см. рис. 1). При проведении полимеризации этилена в катодной камере в ходе электродиализа комплекса  $(C_5H_5)_2Ti(C^{14}H_3)ClAl(C^{14}H_3)Cl_2$  оказалось, что меченные метильные группы входят в состав полимерных молекул. Можно оценить количество групп  $C^{14}H_3$ , входящих в одну полимерную цепочку. Используя данные о количестве образующегося полиэтилена и его средневесовом молекулярном весе с учетом удельной активности полимера, мы получили отношения  $[C^{14}H_3] : n_{\text{п}}$ , представленные в табл. 3. Хотя значения довольно приближенны в основном из-за неточного расчета числа полимерных молекул (обычно средневесовой молекулярный вес больше среднечислового), можно сделать вывод, что примерно на одну-две молекулы полимерной цепи приходится одна метильная группа  $C^{14}H_3$ . Это согласуется с механизмом полимеризации, в котором «внедрение» молекулы олефина происходит по связи  $Ti-C$  непосредственно в ионе  $[(C_5H_5)_2Ti(CH_3)]^+$ . Этот факт подтверждает также отсутствие быстрого обмена алкильными группами между ионами  $[(C_5H_5)_2Ti(CH_3)]^+$  и  $Al(CH_3)_2Cl$ , находящимися в катодной камере [10], так как в случае быстрого обмена практи-

чески все метильные группы находились бы в молекулах  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , концентрация которого на два порядка превышает концентрацию ионов титана.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю. А. Швецову за синтез триметилалюминия с меченным  $\text{C}^{14}$ .

### Выводы

1. Показано, что положительный ион, образующийся при диссоциации комплекса  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ , содержит  $\text{Ti}$  и группу  $\text{CH}_3$ .

2. При полимеризации  $\text{C}_2\text{H}_4$  внедряется по связи  $\text{Ti}-\text{C}$  непосредственно в ионе  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)]^+$ .

Филиал института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 V 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 136, 599, 1961.
2. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., 4, 1688, 1962.
3. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965 г., сообщение 275.
4. Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., 7, 114, 1965.
5. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., 7, 145, 1965.
6. В. Г. Васильев, Ж. аналит. химии, 10, 368, 1955.
7. М. М. Тананайко Г. Ф. Царенко, Укр. химич. ж., 30, 1213, 1964.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Гупс, Органические растворители, Изд. иностр. лит., 1958.
9. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Ж. общ. химии, 32, 689, 1962.
10. Л. П. Степовик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 148, 122, 1963.

---

### STUDY OF ACTIVE CENTERS OF HOMOGENEOUS CATALYTIC CENTERS $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ BY MEANS OF ELECTRODIALYSIS

*E. A. Grigoryan, F. S. D'yachkovskii, G. M. Khvostic,  
A. E. Shilov*

#### Summary

By means of electrodialysis it has been studied the nature and composition of active centers of homogeneous catalytic system  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  in dichloroethane. Positive ions contain titanium ion and one methyl group that corresponds to earlier proposed ion  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)]^+$ . At ethylene polymerization at electrodialysis of complex  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}^{14}\text{H}_5)\text{ClAl}(\text{C}^{14}\text{H}_5)\text{Cl}_2$  it has been discovered labeled methyl group in polymer molecule. It has been inferred that olephine addition occurs directly in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)]^+$  ion.