

УДК 66.095.26:678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ $TiCl_4 + AlR_2Cl$

**Ф. С. Дьячковский, М. Л. Ерицян, О. Е. Каширинов,
Б. Матиска, Е. Мах, М. Швестка, А. Е. Шилов**

В работах [1—5] было показано, что активными центрами полимеризации α -олефинов на гомогенной катализитической системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 + AlR_2Cl$ являются катионы $[(C_5H_5)_2TiR]^+$.

В последнее время высказываются предположения о том, что ионная природа активных центров реализуется и в других катализитических системах циглеровского типа [6, 7].

С другой стороны, многие авторы считают [8, 9], что полимеризация осуществляется на биметаллических комплексах, включающих атом переходного металла и элемента 1—3 групп.

Для выяснения природы активных центров мы изучили некоторые свойства катализитических систем $TiCl_4 + (C_2H_5)_2AlCl$ (I) и $TiCl_4 + (CH_3)_2AlCl$ (II), а также взаимодействие α -дэценса с системой II. Систему II изучали ранее Бестиан и Клаус [10], которые пришли к заключению о возможности ионного характера активных центров, однако не смогли сделать окончательный выбор между ионом $[(C_5H_5)_2TiR]^+$ и полярным комплексом $Cl_2Ti^{+6}RClAl^{-6}(CH_3)Cl_2$.

Экспериментальная часть

Применявшиеся в работе вещества были очищены обычными методами [1—3, 5, 11]. Работу с алюминийорганическими соединениями и тетрахлоридом титана проводили в атмосфере чистого аргона [3].

Определение электропроводности растворов системы I производили с помощью мегомметра BM Tesla в ячейке с цилиндрическими коаксиальными платиновыми электродами. Постоянная ячейки — $6,75 \cdot 10^{-5}$. Электропроводность растворов системы II определяли с помощью установки, собранной по схеме моста, на частоте 1 Гц в ячейке с плоскими платиновыми, платинированными электродами; постоянная ячейки — 0,14. Терmostатирование ячейки осуществляли с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Кинетику взаимодействия катализитической системы II с α -дэценом изучали по скорости накопления в реакционной смеси Ti^{3+} . Концентрацию трехвалентного титана определяли, отбирая из катализитической системы пробы по 2 мл, которые разлагали 40%-ным раствором H_2SO_4 . Ti^{3+} экстрагировали в водный слой, который затем фотометрировали на спектрофотометре СФ-10 с толщиной кюветы 10 мм. Концентрацию Ti^{3+} определяли по оптической плотности раствора при $\lambda = 500 \text{ мкм}$. Относительная ошибка определения титана — $\pm 1\%$. Спектры ЯМР получены на спектрометре C-60 JEOL. В качестве внешнего эталона использовали тетраметилсиликан.

Методика электродиализа катализитической системы $TiCl_4 + (CH_3)_2AlCl$ была в основном такой же, как и в работах [4—5]. Мембранию диализатора изготавливали из целлофана.

Результаты и их обсуждение

При исследовании взаимодействия $(C_2H_5)_2AlCl$ с $TiCl_4$ в гептане при 21° и мольном отношении $Al : Ti = 1$ установлено, что электропроводность системы I резко возрастает после смешения компонентов по сравнению с электропроводностью раствора $(C_2H_5)_2AlCl$. Через 2,5 мин. электро-

проводность достигает максимума, а затем падает до конечного значения (рис. 1). Такой вид кривой для системы I показывает, что сразу же после смешения компонентов катализатора происходит образование ионов, которые затем исчезают. Падение электропроводности системы I совпадает по времени с появлением в ней твердой фазы. Аналогично изменяется во времени и электропроводность систем $TiCl_4 + (C_2H_5)_3Al$ и $TiCl_4 + C_2H_5AlCl_2$ (рис. 1). По аналогии с каталитическими системами на основе дицикло-пентадиенилтитантихлорида можно полагать, что в первый момент вза-

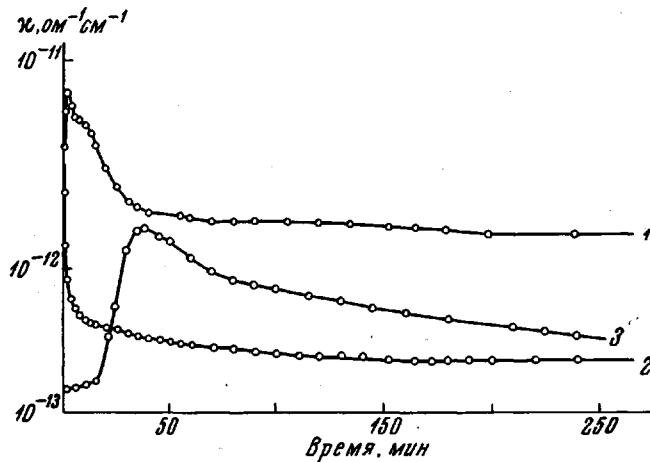


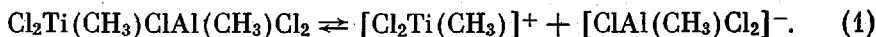
Рис. 1. Зависимость электропроводности каталитических систем от времени:

1 — $Al(C_2H_5)_2Cl + TiCl_4$; 2 — $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$; 3 — $Al(C_2H_5)_2Cl_2 + TiCl_4$

модействия $TiCl_4$ с $(C_2H_5)_2AlCl$ образуется комплекс $Cl_2Ti(C_2H_5) \times \times ClAl(C_2H_5)Cl_2$, диссоциация которого на ионы определяет возрастание электропроводности системы при смешении компонентов катализатора. Очевидно, что уменьшение электропроводности связано с восстановлением титана до трехвалентного (на что указывает появление твердой фазы). Как можно предположить, восстановление происходит путем внутримолекулярного диспропорционирования этильных групп алкилированного титана [1]. Подробное изучение природы ионов в данных каталитических системах затруднено из-за постепенного восстановления $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, что приводит к образованию твердой фазы.

При взаимодействии $TiCl_4$ с $(CH_3)_2AlCl$ в дихлорэтане и его смесях с гептаном образуется устойчивая гомогенная система, в которой в отсутствие олефинов восстановление титана не происходит. Это связано с невозможностью диспропорционирования метильных групп алкильных производных титана. Аналогичное явление наблюдается и в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (CH_3)_2AlCl$ [2]. Изучение протонного магнитного резонанса системы $TiCl_4 + (CH_3)_2AlCl$ в дихлорэтане показало, что при взаимодействии реагентов ($Al : Ti = 1 : 1$) в спектре ЯМР появляется стабильный новый сигнал с $\delta = 3,55$ м.д. Интенсивность сигнала протонов группы $Al - CH_3$ уменьшается и становится равной интенсивности нового сигнала. Появление этого нового сигнала, по-видимому, связано с образованием группы $Ti - CH_3$ в комплексе $Cl_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2(A)$, т. е. с алкилированием титана. Образование комплекса A в системе $TiCl_4 + (CH_3)_2AlCl$ отмечали ранее Бестиан и Клаус [10]. Электропроводность растворов комплекса $Cl_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2$ растет линейно в зависимости от квадратного корня из величины исходной концентрации титана. Экстраполяция этой зависимости к нулевой концентрации титана дает величину, близкую к электропроводности растворов малых концентраций $(CH_3)_2AlCl$ в дихлорэтане $7 - 9 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, воз-

растание электропроводности при образовании комплекса можно объяснить его диссоциацией на два иона, наиболее вероятно по следующей схеме:



Существование в системе $\text{TiCl}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ ионов $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)]^+$ подтверждается результатами по электродиализу дихлорэтановых растворов комплекса $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ (таблица). В ходе электродиализа

Результаты электродиализа комплекса $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$
в дихлорэтане

Состав анодной камеры		Продолжительность электродиализа, мин.	$iF/2F^*$	Количество Ti, перешедшего в катодную камеру	$iF/2Ti$
TiCl_4 , моль/л· 10^2	$(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$, моль/л· 10^2				
1,13	2,34	83	$10 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	1,09
0,83	0,97	120	$8 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	1,17
1,0	1,6	130	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,90
1,0	1,5	140	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	1,10

* i — Сила тока при электродиализе; F — число Фарадея.

раствор катодной камеры постепенно приобретал желтую окраску, обусловленную перешедшими через мембрану ионами титана. Анализ состава катодной камеры подтвердил наличие там титана после электродиализа. Количество титана в катодной камере растет пропорционально току, прошедшему через мембрану.

Из таблицы видно, что количество положительных ионов титана, перешедших через мембрану, составляет примерно 50% всех ионов ($iF^{-1}/Ti = 2$). При равномерной двухсторонней проводимости целлофановых мембран это означает, что в растворе комплекса $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl} \times \times \text{Al}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ подавляющее большинство положительных ионов содержит атом титана.

Спектр поглощения в видимой области раствора катодной камеры после электродиализа точно соответствовал спектру растворов комплекса $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$.

Все эти данные подтверждают диссоциацию комплекса $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ на ионы по схеме (1).

При взаимодействии комплекса $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ с α -декеном происходит постепенное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} . По аналогии с системой $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ [12] можно полагать, что скорость восстановления определяется скоростью реакции внедрения олефина по связи $\text{Ti} - \text{C}$. На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления трехвалентного титана в системе $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 + \text{декен}$. Из рис. 2 видно, что скорость реакции олефина с комплексом увеличивается с ростом диэлектрической постоянной растворителя (ϵ). При высоких скоростях реакции (кривые 3 и 4, рис. 2) количество Ti^{3+} проходит через максимум, что, по-видимому, связано с дальнейшим восстановлением трехвалентного титана.

Увеличение ϵ одновременно приводит к увеличению электропроводности растворов комплекса $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{ClAl}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$. Таким образом, скорость реакции увеличивается с возрастанием концентрации ионов. В то же время пропорциональности между числом ионов в разных средах и скоростью не наблюдается: так, при возрастании электропроводности в $2 \cdot 10^4$ раз скорость реакции увеличивается лишь в 10 раз. Так же, как и в случае системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CH}_3\text{AlCl}_2$ это можно объяснить

следующим образом. Реакция олефина происходит с ионом $[Cl_2Ti(CH_3)]^+$ и при увеличении полярности среды одновременно с возрастанием числа ионов уменьшается константа скорости их реакции с олефинами за счет сольватации. В связи с этим происходит частичная компенсация двух эффектов (возрастание концентрации ионов и уменьшение скорости их реакции).

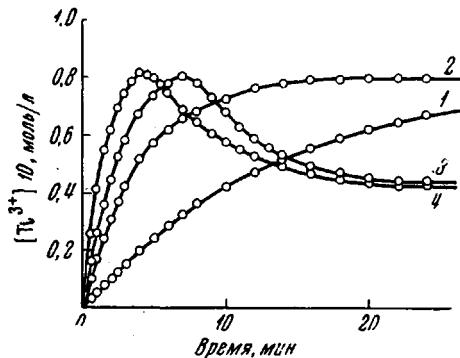


Рис. 2. Кинетические кривые накопления Ti^{3+} в реакции α -декена с комплексом $Cl_2TiCH_3ClAlCH_3Cl_2$ в средах с диэлектрической постоянной:
1 — 2,14; 2 — 3,61; 3 — 6,21; 4 — 7,84;
 $[Ti^{4+}]_0 = 0,1$ моль/л

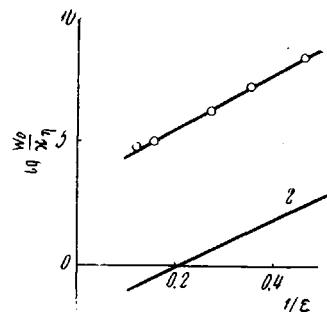


Рис. 3. Зависимость $lg w_0 / \kappa \eta$ от $1 / \epsilon$ в реакции α -декена с катализитическим комплексом $Cl_2TiCH_3ClAlCH_3Cl_2$ (пояснения кривых — см. текст)

Известно [13], что логарифм константы скорости взаимодействия иона с нейтральной молекулой линейно зависит от $1 / \epsilon$:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{z_1 z_2 e}{k T \epsilon} \left(\frac{1}{r^{\neq}} - \frac{1}{r} \right).$$

На рис. 3 приведена зависимость $lg w_0 / \kappa \eta$ от $1 / \epsilon$, где w_0 — начальная скорость реакции; κ — электропроводность системы и η — вязкость среды. В силу того, что величина $w_0 / \kappa \eta$ пропорциональна константе скорости реакции (k), линейный ход зависимости $lg w_0 / \kappa \eta$ от $1 / \epsilon$ указывает на взаимодействие олефина с ионом $[Cl_2Ti(CH_3)]^+$, а не с полярным комплексом $Cl_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2$. Положительный наклон прямой 1 рис. 3 подтверждает предположение, что константа скорости реакции активного иона с молекулой α -декена уменьшается с увеличением полярности растворителя за счет большей сольватации ионов в более полярных растворителях. Линейная зависимость $lg k$ от $1 / \epsilon$ была получена раньше для системы $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2 + \alpha$ -декен [14, 15] (прямая 2, рис. 3). Интересно отметить, что наклоны прямых зависимостей $lg k$ от $1 / \epsilon$ для систем $Cl_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2$ и $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)ClAl(CH_3)Cl_2$ практически совпадают. Так как наклон полученной зависимости определяется в основном разностью радиусов активированного комплекса и реагирующего иона, то равенство наклонов прямых 1 и 2 рис. 3 свидетельствует о том, что активированные комплексы в реакции олефинов с этими двумя катализитическими системами имеют близкое строение. Кроме того, полученная линейная зависимость $lg w_0 / \kappa \eta$ от $1 / \epsilon$ указывает на преимущественное электростатическое взаимодействие среды с активными ионами.

Таким образом, можно сделать вывод, что ионный характер активных центров проявляется также и в катализитических системах на основе тетрахлорида титана; результаты данной работы подтверждают близкую аналогию механизмов действия катализитических систем на основе $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и $TiCl_4$, что высказывалось ранее в работе [16].

Выводы

1. Электропроводность катализитических систем $TiCl_4 + AlR_2Cl$ резко возрастает после смешения компонентов.
2. Методом электродиализа показано наличие ионов $[TiCl_2R]^+$ в растворах катализитического комплекса $Cl_2TiCH_3ClAlCH_3Cl_2$.
3. Скорость реакции α -дексена с комплексом $Cl_2TiCH_3ClAlCH_3Cl_2$ увеличивается с ростом электропроводности системы.
4. Получена линейная зависимость между логарифмом константы скорости этой реакции и $1/\epsilon$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Филиал института
химической физики

Поступила в редакцию
26 II 1968

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. Л. П. Степовик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 148, 122, 1963.
4. Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., 7, 114, 1965.
5. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., A9, 1233, 1967.
6. R. D. Bushick, R. S. Sterns, J. Polymer Sci., 4, 215, 1966.
7. I. V. Nicolescu, Em. Angelescu, J. Polymer Sci., 3, 1227, 1965.
8. D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5672, 1957.
9. E. H. Adema, H. I. M. Bartelink, J. Smidt, Recueil trav. chim., 173, 80, 1961.
10. H. Bestian, K. Clauss, Angew. Chem., 75, 22, 1963.
11. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Л. П. Степовик, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, 148, 122, 1963.
13. Ф. С. Дьячковский, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
14. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
15. Ф. С. Дьячковский, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., 8, 308, 1966.

NATURE OF ACTIVE CENTERS IN CATALYTIC SYSTEMS $TiCl_4 + AlR_2Cl$

*F. S. D'yachkovskii, M. L. Ertsyan, O. E. Kashirentnov,
B. Matiska, K. Makh, M. Svestka, A. E. Shilov*

Summary

Electroconductivity of catalytic systems $TiCl_4 + AlR_2Cl$ is sharply increased after mixing of the components comparing to solutions of AlR_2Cl . By means of electrodialysis existence of positive ions $[Cl_2TiR]^+$ has been proved in solution of complex $Cl_2TiCH_3ClAlCH_3Cl_2$. Electroconductivity of solution of this complex is increased with higher dielectric permeance of the solvent. Rate of reaction of α -decene with the complex is also increased with ϵ of the solvent. Logarithm of the rate constant linearly depends on $1/\epsilon$. Inference about ionic character of active centers and close analogy of mechanisms of catalytic systems based on $TiCl_4$ and $(C_5H_5)_2TiCl_2$ has been made.