

УДК 66.095.264+768.742+542.952.6

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ α -БУТИЛЕНА И АЛКИЛИРОВАНИЕ
БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПРОДУКТОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ
СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ В СРЕДЕ
ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

**Г. А. Бейхольд, П. Е. Матковский, Ю. В. Киссин,
Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский**

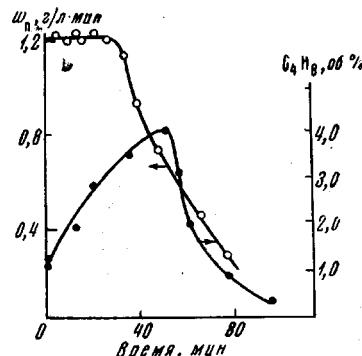
Катализаторы Циглера — Натта проявляют активность не только в реакциях полимеризации и гидрирования олефинов, но и в реакциях изомеризации, алкилирования, циклизации, олигомеризации [1, 2]. Активность их в последних типах реакций связана с катионным характером отдельных компонент катализатора или продуктов их взаимодействия. Хотя известно, что компоненты системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ не являются катализаторами катионных реакций, изучение сополимеризации этилена с α -олефинами на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде галоидсодержащих растворителей показало, что при высоких мольных соотношениях ($Al/Ti \geq 10,0$) через некоторый промежуток времени в системе наблюдалось образование интенсивно окрашенных комплексов, вызывающих олигомеризацию α -олефинов и алкилирование ароматических углеводородов.

В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при изучении катионной активности продуктов взаимодействия гомогенной катализитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде хлористого этила и четыреххлористого углерода.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что в период стационарного действия катализитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ при полимеризации этилена в

Рис. 1. Скорость пропускания и изменение содержания бутилена в газовой фазе при сополимеризации бутилена с этиленом на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в хлористом этиле, 20°; $Al/Ti = 30,0$; $c_{Ti} = 0,3 \text{ ммоль/л}$; $P_{C_2H_5 + C_4H_8} = 0,3 \text{ ат} = \text{const}$. Содержание бутилена в исходной смеси мономеров — 5,5 об. %



присутствии бутилена в хлористом этиле происходит накопление бутилена. Через некоторый промежуток времени, когда скорость полимеризации этилена резко уменьшается, наблюдается быстрое уменьшение

содержания бутилена в газовой фазе и повышение температуры (на 2—4°) в зоне реакции, что вызвано интенсивной олигомеризацией бутилена продуктами дезактивации каталитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2$ — $Al(C_2H_5)_2Cl$. Исследование кинетики олигомеризации α -бутилена в среде четыреххлористого углерода показывает, что в отсутствие этилена, так же как и в его присутствии, олигомеризация бутилена начинается только

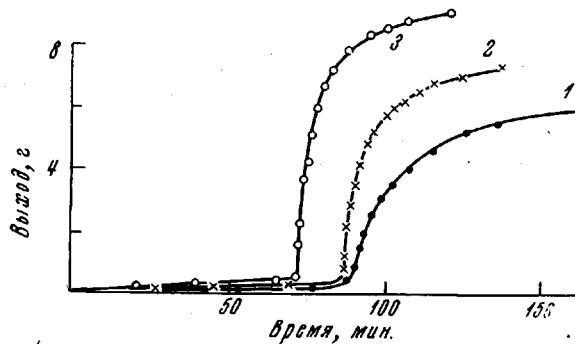


Рис. 2. Кинетика олигомеризации α -бутилена при различных давлениях, 30°; $c_{Ti} = 2,0$ моль/л; $c_{Al(C_2H_5)_2Cl} = 0,0324$ моль/л; $Al/Ti = 16,2$; объем $CCl_4 = 60$ мл; $P_{общ}$, мм: 1 — 310; 2 — 410; 3 — 510

после длительного индукционного периода (рис. 2). Продолжительность его сокращается при повышении концентрации бутилена и увеличивается при повышении мольного соотношения Al/Ti. Предварительное выдерживание системы в четыреххлористом углероде в отсутствие бутилена («старение» — 145 мин.) приводит к значительному сокращению индукционного периода (см. таблицу). Наиболее заметное влияние на длительность индукционного периода оказывает температура (рис. 3). Повышение температуры от 30 до 50° сопровождается сокращением продолжительности индукционного периода с 78 до 18 мин. Специальными опытами было показано, что ни дициклопентадиенилтитандихлорид, ни диэтилалюминийхлорид в отдельности в четыреххлористом углероде,

Влияние условий синтеза на выход и свойства олигомеров *

Концентрация $(C_5H_5)_2TiCl_2$, моль/л	Концентрация $Al(C_2H_5)_2Cl$, моль/л	$T, ^\circ C$	$P_{C_2H_5}, \text{мм}$	Объем растворителя (CCl_4 или C_2H_5Cl), мл	Длительность индукционного периода, мин.	Выход олигомера, г	Молекулярный вес	Бромное число $e_{Br}/100 \times 10^3$ в олигомере	Содержание хлора, вес. %
2,0	0,064	30	150*	60	87	4,3	480	—	—
0,9	0,0445	30	150*	50	87,5	3,7	490	45	1,45
2,0	0,0420	30	150	60	90	5,8	460	47	0,65
2,0	0,036	30	250	60	85	6,7	650	—	—
2,0	0,036	30	350	60	72	9,0	543	54,25	0,79
2,0	0,0189	30	150	65	78,5	3,82	490	—	—
2,0	0,025	40	200	60	31,5	4,26	610	28,9	—
2,0	0,0261	50	200	60	18	3,9	455	—	—
1,8	0,0186	30	150	65	78,5	3,82	490	—	—
1,8	0,034	30	150	65	90	5,83	260	47	0,65
1,8	0,0507	30	150	70	95	12,8	500	44,25	1,50
2,0	0,0316	30	150	65	1,5	8,45	540	—	—
0	0,04	30	150	65	1,0	12,3	360	19,8	—
0,9	0,0241	20	35 г C_2H_5	200 C_2H_5Cl	3,0	30	350	13,5	0,1
0,3	0,003	20	20 г C_2H_5	200 C_2H_5Cl	150	8,5	—	25	—

* В присутствии 5 об. % этилена в газовой фазе.

хлористом этиле и толуоле олигомеризацию бутилена не вызывают. Это указывает на то, что в образовании активных центров олигомеризации принимают участие все компоненты системы.

Можно предположить, что олигомеризация бутилена протекает по катионному механизму с участием AlCl_3 . Действительно, сам треххлористый алюминий (рис. 4, кривая 4) [1] в отсутствие $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ яв-

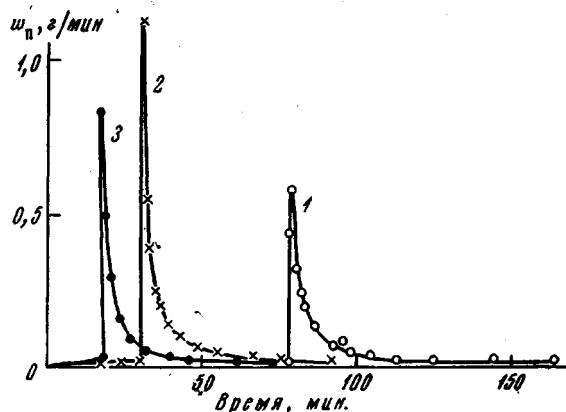


Рис. 3. Влияние температуры на кинетику олигомеризации α -бутилена, $c_{\text{ти}} = 2,0 \text{ моль/л}$; $c_{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}} = 0,025 \text{ моль/л}$; $\text{Al/Ti} = 12,5$; объем $\text{CCl}_4 = 60 \text{ мл}$. $P_{\text{общ}}$, мм: 1 — 310; 2 — 410; 3 — 510. Температура, $^{\circ}\text{C}$: 1 — 30; 2 — 40; 3 — 50

ляется эффективным катализатором олигомеризации бутилена. В отличие от системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, олигомеризация бутилена на системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ начинается сразу же после введения его в зону реакции. Этилалюминийдихлорид катализатором олигомеризации бутилена в четыреххлористом углероде, по-видимому, не является, так как процесс олигомеризации в его присутствии протекает с индукционным периодом (рис. 4, кривая 5). Приведенные данные свидетельствуют о том, что индукционный период при олигомеризации бутилена обусловлен переходом $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в AlCl_3 .

На основании литературных [3, 4] и наших данных можно сделать вывод о том, что образование $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ в системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в хлористом этиле или CCl_4 протекает с участием $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$. Действительно, по данным [3, 4], триэтилалюминий и диэтилалюминийхлорид не взаимодействуют с хлористым этилом даже при 100° в течение длительного времени. При $20-50^{\circ}$ диэтилалюминийхлорид не взаимодействует и с четыреххлористым углеродом [5]. Из этого следует, что переход диэтилалюминийхлорида в этилалюминийдихлорид вызван, по-видимому, реакциями алкилирования

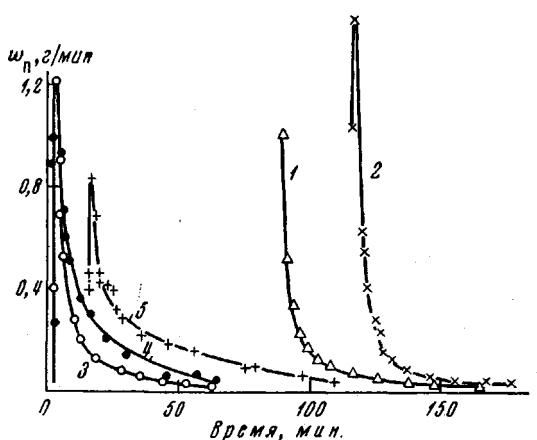
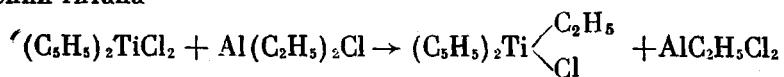


Рис. 4. Кинетика олигомеризации α -бутилена при разбавлении и на «модельных» системах при 30° , объем $\text{CCl}_4 = 65 \text{ мл}$ (в опыте 2—125), $P_{\text{C}_4\text{H}_8} = 150 \text{ мм}$ (2—250); $c_{\text{ти}} = 1,9 \text{ моль/л}$ (1—3); c_{AlCl_3} , моль/л: 3 — 0,029; 4 — 0,037; $c_{\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2} = 0,045 \text{ моль/л}$ (5)

соединений титана



Последующий период $AlC_2H_5Cl_2$ в $AlCl_3$ происходит в CCl_4 , а также в хлористом этиле [4, 6] и в отсутствие $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (рис. 4, кривая 5). Механизм этой реакции недостаточно ясен, но она протекает с большей скоростью и с выделением большого количества тепла $AlC_2H_5Cl_2 + C_2H_5Cl \rightarrow AlCl_3$.

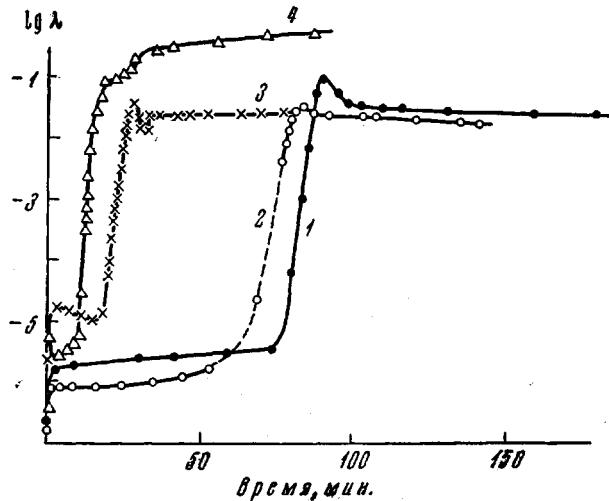


Рис. 5. Изменение электропроводности в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl - CCl_4$ в процессе олигомеризации α -бутилена; $c_{Ti} = 2,0$ моль/л. $P_{обш.}$, м.м.: 1, 2 — 310; 3 — 410; 4 — 510; $c_{Al(C_2H_5)_2Cl}$, моль/л: 1 — 0,0263; 2 — 0,042; 3, 4 — 0,032. Температура, °С: 1, 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

В связи с протеканием реакции симметризации $AlCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl \rightleftharpoons 2AlC_2H_5Cl_2$, треххлористый алюминий в системе не образуется до тех пор, пока полностью не израсходуется диэтилалюминийхлорид. Это и является причиной индукционного периода, длительность которого увеличивается с увеличением мольного отношения Al/Ti (таблица).

Аналогичным образом происходит, видимо, реакция взаимодействия n -пропилмагнийбромида с n -пропилбромидом в присутствии $(C_5H_5)_2TiCl_2$ [7].

За превращениями в системе в процессе олигомеризации легко следить по изменению электропроводности. Из рис. 5 видно, что сразу же после прибавления $Al(C_2H_5)_2Cl$ к раствору $(C_5H_5)_2TiCl_2$ в CCl_4 электропроводность раствора резко увеличивается примерно на порядок, после чего в течение длительного времени почти не меняется. Это время соответствует индукционному периоду на кинетических кривых олигомеризации, на протяжении которого происходит, по-видимому, переход $Al(C_2H_5)_2Cl$ в $AlC_2H_5Cl_2$. Затем происходит скачкообразное увеличение электропроводности на 5—6 порядков, что, возможно, связано с дальнейшим превращением этилалюминийдихлорида в треххлористый алюминий. Через две—три минуты после этого наблюдается резкое изменение желто-зеленой окраски раствора до красно-бурой и начинается олигомеризация. В процессе олигомеризации электропроводность изменяется незначительно. Сопоставление изменения электропроводности системы и скорости олигомеризации бутилена (рис. 3 и 5) показывает, что на этапе инициирования эти параметры изменяются симбатно, однако в дальнейшем соответствие нарушается: скорость олигомеризации быстро падает, тогда как электропроводность остается примерно на том же уровне.

Резкое возрастание электропроводности после индукционного периода свидетельствует об ионном механизме реакций инициирования.

Быстрый переход этилалюминийдихлорида в треххлористый алюминий без участия $(C_5H_5)_2TiCl_2$ является одной из причин, не позволяющих получить более одной макромолекулы полиэтилена на молекулу $Al(C_2H_5)_2Cl$ при полимеризации этилена в хлористом этиле на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ [8, 9], так как реакция алкилирования титана этилалюминий-

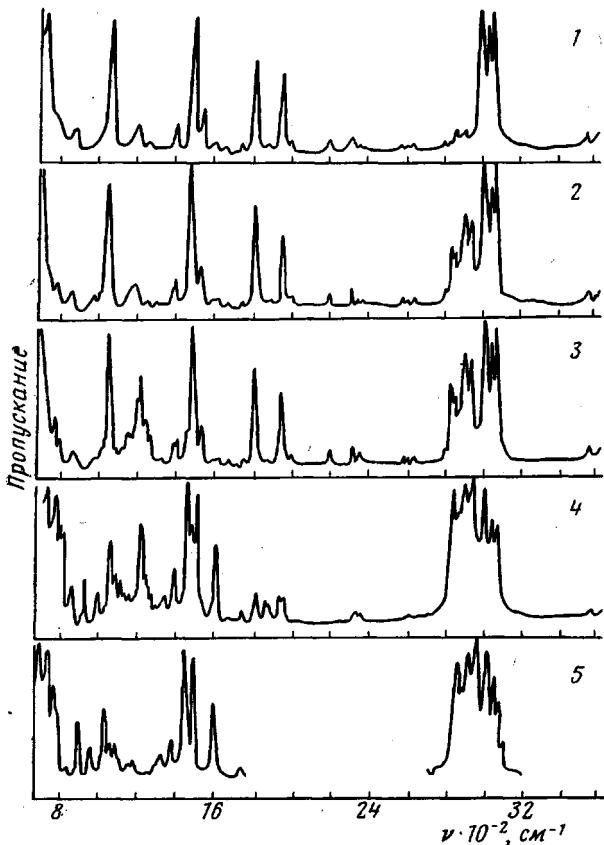


Рис. 6. ИК-спектры бензола (1), этилбензола (5) и фракций после разгонки продуктов, выделенных при осуществлении полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в хлористом этиле в присутствии бутилена (0,8%) и бензола (20 м.), 20°; $c_{Ti} = 0,3$ моль/л; $Al/Ti = 20,0$; хлористый этил — 0,2 л.; $P_{C_2H_4} = 0,3$ ат

дихлоридом протекает, по-видимому, медленнее, чем переход $AlC_2H_5Cl_2 \rightarrow AlCl_3$.

Для подтверждения катионной природы катализаторов олигомеризации изучено также влияние бензола на кинетику полимеризации этилена.

Присутствие до 10 об. % бензола в системе мало влияет на стационарную скорость полимеризации, но сокращает длительность стационарного действия системы. Во фракциях, полученных путем разгонки смеси растворителей после полимеризации этилена в присутствии бутилена и бензола, кроме бензола содержатся продукты его алкилирования этиленом и бутиленом. Катализатором этой реакции, видимо, также является треххлористый алюминий.

Рассмотрение ИК-спектров (рис. 6) жидких фракций показало, что первая и вторая фракции (т. кип. 79—81 и 82—85°, выход 38 и 33 об. %,

соответственно) представляют собой смеси бензола и алифатических углеводородов разветвленного типа. О наличии этих углеводородов свидетельствует присутствие полос валентных колебаний $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ -групп (2860, 2876, 2928, 2959 cm^{-1}) и полосы симметричных деформационных колебаний CH_3 -групп при 1380 cm^{-1} . Углеводороды являются, по-видимому, частично ненасыщенными, о чем свидетельствует наличие поглощения при 970 cm^{-1} , характерного для единичной *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -связи. Спектр третьей фракции (т. кип. — 136°, выход — 25 об. %) практически идентичен спектру этилбензола.

Реакции алкилирования в изученной системе протекают, скорее всего, по обычному механизму с участием катализаторов Фриделя — Крафтса [4, 7, 10—14]. В процессе этих реакций как в CCl_4 , так и в хлористом этиле наблюдалось интенсивное выделение хлористого водорода. Галоидалкилы в процессе олигомеризации α -бутилена на системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, видимо, выполняют не только функции реагентов, приводящих к образованию AlCl_3 , но и роль сокатализаторов катионных процессов [1, 2].

Детальный механизм инициирования в настоящее время не ясен даже для наиболее хорошо изученной катионной полимеризации изобутилена. Заметим, что образование ионов протекает очень быстро, сразу же после образования AlCl_3 . Внедрение первой молекулы бутилена происходит намного медленней, чем присоединение последующих молекул, так как резкое возрастание скорости олигомеризации происходит с опозданием на 3—4 мин. после скачкообразного увеличения электропроводности (см. рис. 3, 4). Если инициирование происходит с участием галоидалкила, то олигомеры, полученные в CCl_4 , должны содержать хлор. Из таблицы видно, что олигомеры, полученные в четыреххлористом углероде, содержат от 0,8 до 2% хлора, тогда как олигомеры, полученные в хлористом этиле, содержат не более 0,1% хлора.

Характерной особенностью олигомеризации бутилена является также то, что после индукционного периода олигомеризация, протекавшая вначале с высокой скоростью, быстро прекращается. Присутствие в системе в газовой фазе до 5 об. % этилена во время индукционного периода приводит к образованию полиэтилена, но выход олигомеров при этом практически не изменяется. Образующиеся в присутствии этилена олигомеры по данным ИК-спектроскопии не содержат этиленовых звеньев, что является еще одним свидетельством в пользу катионной природы активных центров олигомеризации. Как видно из таблицы, выход олигомеров при повышении концентрации бутилена и мольного отношения Al/Ti увеличивается, однако между выходом олигомеров и концентрацией мономера или катализатора нет линейных корреляций. Отчасти это обусловлено, по-видимому, интенсивной передачей цепи на мономер и образовавшийся олигомер. Передача цепи на мономер приводит к образованию в CCl_4 до 5—8 цепей в расчете на атом алюминия (без учета молекулярно-весового распределения). В хлористом этиле реакции передачи выражены еще более заметно, в связи с чем эффективность системы возрастает до 15—18 (и более) цепей на атом алюминия.

Если принять, что в процессе олигомеризации ограничение цепи происходит в основном путем передачи цепи на мономер, то при 30° отношение

$$k_0^{\text{C}_2\text{H}_5} / k_p = 10 - 12.$$

Из многих возможных причин гибели растущих центров (расходование сокатализатора, спонтанный обрыв с изомеризацией, взаимодействие с примесями, вводимыми с мономером и т. п.) для систем типа $\text{AlCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — олефин наиболее вероятными являются спонтанный обрыв и обрыв путем межмолекулярного переноса протона от мономера или олигомера с последующей аллильной стабилизацией карбониевых ионов [2, 15].

Сложный состав системы не позволяет произвести детальный анализ кинетики олигомеризации. Особые трудности при выполнении кинетических расчетов связаны также с необходимостью введения поправок, учитывающих разницу в растворимости газов и изменение объема жидкой фазы.

Из таблицы видно, что молекулярные веса олигомеров, полученных в четыреххлористом углероде на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (400—650) мало изменяются с изменением мольного отношения Al/Ti , концентрации мономера и температуры. Олигомеры, полученные в присутствии $AlCl_3$ и в хлористом этиле, имеют более низкий молекулярный вес. Расчет молекулярного веса по бромным числам в предположении, что каждая молекула олигомера содержит по одной двойной связи, приводит к заниженным (примерно в полтора раза) значениям молекулярных весов. Одной из возможных причин этого является широкое молекулярно-весовое распределение олигомеров или наличие в некоторых молекулах олигомеров двух двойных связей.

ИК-спектры олигомерных продуктов (рис. 7), полученных на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$, практически совпадают со спектром олигобутилена, полученного на $AlCl_3$. В спектрах этих полимеров помимо интенсивных полос 1465, 1380, 1366 cm^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп, присутствует группа полос средней интенсивности в области 700—800 cm^{-1} , которая позволяет судить о структуре алкильных группировок. Судя по ИК-спектрам, в этих олигомерах сравнительно мало этильных групп (полоса в области 870 cm^{-1} слишком широка и мало интенсивна), что указывает на наличие процессов изомеризации в актах роста цепи. Полоса 737 cm^{-1} может быть отнесена к колебаниям α -пропильных групп, а полоса 727 cm^{-1} — к колебаниям α -бутильных групп. Механизм изомеризации мономера в процессе катионной полимеризации недостаточно ясен, что затрудняет объяснение механизма возникновения пропильных и бутильных групп в олигомере.

В ИК-спектрах олигомеров полосы колебаний двойных связей винильного, винилиденового, *цикло*- и *транс*-виниленового типов отсутствуют. Это подтверждается также тем, что в ИК-спектрах бромированных образцов в области 650—1000 cm^{-1} исчезновение каких-либо полос не наблюдалось. Однако в спектрах бромированных образцов в области 550—600 cm^{-1} существует широкая полоса, которую можно отнести к валентным колебаниям связи C—Br. Совокупность этих данных, а также поглощение брома олигомерами позволяют предположить, что двойные связи, присущие в этих полимерах, являются тетраалкилзамещенными, из-за чего практически не проявляются в ИК-спектрах.

Олигомеры представляют собой светло-желтые или бесцветные масла с плотностью 0,75 $\text{g}/\text{мл}$ при 20°. Они могут найти применение в качестве пластификаторов, присадок к маслам и бензинам, сырья для синтеза поверхностноактивных веществ и т. п.

Экспериментальная часть

Методика полимеризации этилена в присутствии α -бутилена в среде хлористого этила и установка описаны ранее [16, 17]. Олигомеризацию α -бутилена изучали в терmostатированном стеклянном реакторе при постоянном давлении и перемешивании в среде четыреххлористого углерода.

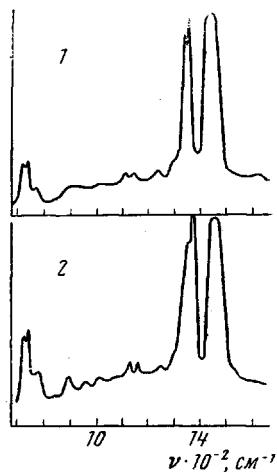


Рис. 7. ИК-спектры олигомеров, полученных на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ (1) и с $AlCl_3$ (2)

Полимеризацию этилена и олигомеризацию бутилена проводили в среде растворителей, методы очистки которых приведены в работах [8, 18]. Бутилен получен каталитической дегидратацией бутилового спирта над окисью алюминия, отравленной 0,5%-ным раствором KOH при 300° [19]. По данным хроматографического анализа (ХЛ-4), после очистки молекулярными ситами он содержал от 0,2 до 0,5 *цис*- и *транс*-бутилов-2. Электропроводность растворов в процессе олигомеризации определяли термоаметром. Молекулярный вес олигомеров определяли методом криоскопии и по бромным числам. ИК-спектры олигомеров, бензола и продуктов его алкилирования записаны на ИК-спектрофотометре UR-10. Содержание хлора в олигомерах после многократной отмычки их метиловым спиртом по данным химического анализа (сжигание) не превышало 2,0%.

Выводы

1. Олигомеризация α -бутилена в присутствии продуктов взаимодействия $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ с растворителем (CCl_4 или C_2H_5Cl) протекает с индукционным периодом, длительность которого зависит от условий проведения процесса. Индукционный период обусловлен медленным переходом $Al(C_2H_5)_2Cl$ в $AlCl_3$. Высказано предположение, что переход $Al(C_2H_5)_2Cl \rightarrow AlC_2H_5Cl_2$ протекает с участием $(C_5H_5)_2TiCl_2$, а переход $AlC_2H_5Cl_2$ в $AlCl_3$ — самопроизвольно с резким (на 4—5 порядков) изменением электропроводности системы.
2. Показано, что олигомеризация α -бутилена в присутствии продуктов взаимодействия $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с $Al(C_2H_5)_2Cl$ и CCl_4 протекает по катионному механизму и приводит к образованию продуктов с молекулярным весом от 400 до 650; реакция роста цепи происходит, по-видимому, с изомеризацией мономера.
3. В процессе олигомеризации бутилена происходит интенсивная передача цепи на мономер (6—15 цепей в расчете на атом алюминия) и гибель активных центров. Наряду с олигомеризацией в присутствии системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ — хлористый этил наблюдается алкилирование бензола этиленом.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Плещ, Катионная полимеризация, изд-во «Мир», 1966.
2. J. P. Kennedy, R. Sauvages, J. Macromolec. Sci., 5, 861, 1967; G. N. Gavlord, L. Kossler, B. Matyska, K. Mach, J. Polymer Sci., A6, 125, 1968.
3. А. Г. Позамантир, М. Л. Генусов, Ж. общ. химии, 32, 1175, 1962.
4. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгопольский, Н. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., 4, 1503, 1962.
5. H. Reinheckel, Angew. Chemie, 78, 1206, 1963; H. Reinheckel, R. Geneske, J. Prakt. Chem., 37, 214, 1968.
6. С. В. Пасынкович, Высокомолек. соед., 5, 1614, 1963.
7. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 956.
8. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
9. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Н. М. Чирков, В. И. Цветкова, Высокомолек. соед., A9, 4269, 1967.
10. Д. С. Быстров, Докл. АН СССР, 149, 814, 1963.
11. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, Докл. АН СССР, 57, 263, 1947.
12. И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 36, 393, 1966.
13. S. Browstein, B. C. Smith, E. Ehrlich, A. W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3826, 1959.
14. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР, 136, 1345, 1961.
15. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, изд-во «Мир», 1965.
16. П. Е. Матковский, Г. П. Белов и др., Высокомолек. соед., A12, 2286, 1970.

17. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 715, 1963.
 18. А. Вайсбергер, Э. Прескауэр, Д. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1968.
 19. И. И. Письман, М. А. Далин и др., Азерб. химич. ж., 1962, 49.
-

THE OLIGOMERIZATION α -BUTYLENE AND THE ALKYLATION
OF BENZENE IN A HALOGEN CONTAINING SOLVENT
IN THE PRESENCE OF THE DEACTIVATION PRODUCTS FORMED
AS A RESULT OF INTERACTION BETWEEN DICHLORODIETHYL
TITANIUM AND MONOCHLORODIETHYL ALUMINIUM

G. A. Beikhold, P. E. Matkovsky, Yu. V. Kissin,
Kh-M. A. Brikenstein, F. S. Dychkovsky

S u m m a r y

The oligomerization of α -butylene in the presence of products formed as the result of interaction between dichlorodiethyl titanium and monochlorodiethyl aluminium in carbon tetrachloride or ethylene chloride took place after an induction period, the length of which depends on the reaction conditions. Monochlorodiethyl aluminium slowly reacts with dichlorodiethyl titanium to form aluminium trichloride during the induction period. Monochlorodiethyl aluminium first reacts with dichlorodiethyl titanium to form dichloromonethyl aluminium which spontaneously acts to form aluminium trichloride accompanied by a sharp 10.000–100.000 fold change in the electroconductivity of the system. The oligomerization of α -butylene in the presence of the reaction products of dichlorodiethyl titanium and monochlorodiethyl aluminium in carbon tetrachloride takes place by a cationic mechanism. Along with oligomerization the ethylene alkylation of benzene is also observed in this system. During the oligomerization of α -butylene intensive chain transfer with monomer (6 to 15 chains by one aluminium atom) and the loss of active centres occur. The oligomers have molecular weights between 400 and 650. The infra-red spectra of the oligomers have been studied and it was shown that the chain growth takes place with the isomerization of the monomer.