

УДК 541.64:546.82

О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА
ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЕМ

Т. С. Джабиев, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов

Реакцию триэтилалюминия с тетрабутоксититаном, в которой образуются активные центры, инициирующие полимеризацию ненасыщенных соединений, изучали в ряде работ [1—4]. Как показывают исследования спектров ЭПР [4, 5], электронных спектров [6], а также химическое титрирование [1], при взаимодействии компонентов происходит восстановление титана, однако данные, позволяющие судить о степени восстановления титана, противоречивы. Значительное количество выделяющегося при реакции газа заставило нас предположить ранее, что восстановление идет довольно глубоко [4]. Поскольку титанаты легко восстанавливаются избытком диалкилалюминийхлорида до трехвалентного состояния [7, 8], можно было ожидать более глубокого восстановления в реакции с триэтилалюминием, являющимся более сильным алкилирующим и восстанавливающим агентом [9]. Однако количество парамагнитных частиц, образующихся при взаимодействии компонентов системы, соответствует малой доле взятого вначале титана [4]; кроме того, непосредственное определение Ti^{3+} с помощью титрования [1] указывает на неполное восстановление даже до трехвалентного состояния.

Следует еще упомянуть, что система $Ti(OR)_4 - AlR_3$ является азотфикссирующей [10], что вынуждает предполагать наличие в ней продуктов, содержащих титан в степени окисления более низкой, чем трехвалентное состояние, поскольку фиксация азота наблюдается только при наличии низковалентных производных титана [11].

Для объяснения этих противоречивых данных мы решили более подробно изучить кинетику и продукты восстановления тетрабутоксититана триэтилалюминием.

Экспериментальная часть

Реакцию $Ti(OCH_3)_4$ с $Al(C_2H_5)_3$ проводили при комнатной температуре в стеклянном реакторе, соединенном с вакуумной установкой. Использовали растворы компонентов в бензоле и толуоле; концентрацию тетрабутоксититана меняли в пределах от 0,03 до 0,06 моль/л. Перед сливанием растворы тщательно освобождали от аргона. Все операции по приготовлению и дозировке компонентов проводили в аргонном боксе; аргон освобождали от следов кислорода и влаги пропусканием через концентрированный раствор алюминийалкила.

Растворители после очистки по обычной методике [12] сушили над прокаленным $CaCl_2$ и после шестичасового кипячения над натриевой проволокой перегоняли под аргоном. Храли растворы в аргонном боксе.

Продажный $Ti(OCH_3)_4$ перегоняли в вакууме три — четыре раза с отбором средней фракции до полного обесцвечивания и хранили в аргонном боксе.

Технический $Al(C_2H_5)_3$ (раствор в гептане) перегоняли в вакууме; отбирали среднюю фракцию с т. кип. 63—65°.

Перегнанный продукт хранили в запаянных ампулах. Хроматограммы снимали на хроматографах ХЛ-4 и «Цвет I-64».

Масс-спектры снимали на спектрометрах МХ-1302 и МИ-1305. Разделение газовых продуктов реакции перед запуском в масс-спектрометр производили хроматографически.

Спектры ЭПР снимали на приборе ЭПР-2 ИХФ.

Результаты опытов

Газовые продукты и кинетика газовыделения. При взаимодействии тетрабутоксититана с триэтилалюминием наблюдается бурное выделение газа, который состоит из этана (при $Al:Ti = 1$ образу-

ется 9 % этилена), затем длительное время идет медленное выделение этана. В зависимости от соотношения компонентов газовыделение обусловлено, очевидно, различными реакциями, поскольку формальный порядок скорости газовыделения по $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при постоянной концентрации тетрабутилоксититана меняется от 4,5 (при изменении $\text{Al} : \text{Ti} = 2-4$) до $1/2$ (при $\text{Al} : \text{Ti} = 4-10$). Количество газа, выделившегося за определенное время, растет с увеличением отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ (рис. 1). На рис. 2 приведена за-

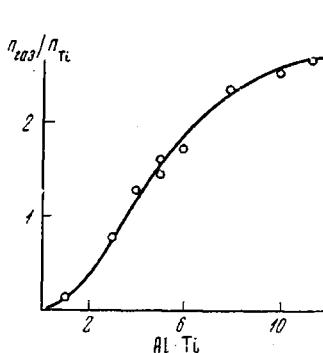


Рис. 1

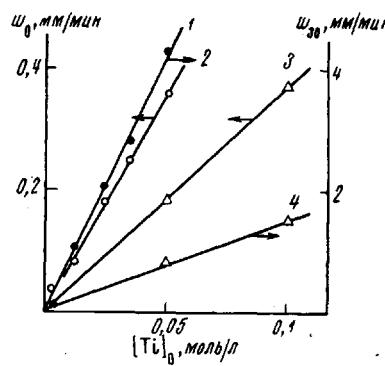


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества газа восстановления от соотношения компонентов; 20°, толуол, время реакции 1 час

Рис. 2. Зависимость скорости газовыделения от концентрации тетрабутилоксититана при постоянном соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2,5$ (1, 2) и $\text{Al} : \text{Ti} = 4$ (3, 4); 20°, толуол

вимость начальных скоростей газовыделения w_0 и скоростей, измеренных через 30 мин. взаимодействия w_{30} для соотношений $\text{Al} : \text{Ti} = 2,5$ и 4. Как видно, при постоянном соотношении $\text{Al} : \text{Ti}$ скорость газовыделения пропорциональна первой степени концентрации комплекса. На основании этих данных можно заключить, что процесс отщепления этана от катализитического комплекса происходит по мономолекулярной реакции.

Если в реагирующую систему добавить дивинил, то при $\text{Al} : \text{Ti} = 2$ в газовых продуктах возрастает содержание этилена (~20 % через несколько часов). Для катализатора с соотношением $\text{Al} : \text{Ti} = 4$ только в первые минуты после напуска дивинила появляется этилен, затем он исчезает, очевидно, сополимеризуется с дивинилом. Аналогичные явления наблюдали в [3].

Аналогично дивинилу действуют изопрен и стирол. В случае восстановления $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ триизобутилалюминием кинетика газовыделения отличается от соответствующей кинетики в системе с триэтилалюминием: при восстановлении триизобутилалюминием сразу (первые 0,5–1 мин.) выделяются газы и затем газовыделения уже не наблюдается. В случае этой системы в газах восстановления даже при $\text{Al} : \text{Ti} = 2$ и 4 присутствуют заметные количества изобутилена. При дальнейшем добавлении этилена из этой системы выделяется в основном изобутилен, а также некоторое количество изобутана. Кроме того, при полимеризации этилена на этой системе ($\text{Al} : \text{Ti} \geq 2$) образуются α -бутилен и β -бутиены (табл. 1).

Продукты гидролиза. Для выяснения природы образующихся соединений были изучены газовые продукты, выделяющиеся после гидролиза катализитической системы как без мономера, так и в присутствии различных мономеров и при различных соотношениях компонентов катализатора (табл. 2). После гидролиза катализитической системы при больших отношениях компонентов в продуктах появляются заметные количества бу-

Таблица 1

Газовые продукты, образующиеся в системе $Ti(OC_4H_9)_4 - Al(OC_4H_9)_3$ *

Al : Ti	Коинкремето ларас, мол/л	C_2H_6	$n-C_4H_{10}$	$n-C_6H_6$	Состав газов восстановления, об. %		Состав газа после реакции с этиленом, об. %		Состав газа после гидро- лиза, об. %		Бензен бенз. кас- тических макромолеку- лярных
					$n-C_4H_6$	$n-C_6H_6$	$n-C_2H_6$	$n-C_4H_8$	$n-C_6H_6$	$n-C_2H_6$	
1	0,09	1,6	0,5	0,6	—	Следы	72,5	50	0	0,2	4
2	0,32	0,4	0,7	—	Следы	86,3	2,0	1,5	87,5	0,5	4
4	1,03	—	—	—	—	86,5	2,3	7,9	47,5	0,7	4
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2

* Во всех опытах $[Ti]_0 = 0,4$ мол/л; толуол; гидролиз в присутствии растворителя.

тана. Особенно много бутана образуется после гидролиза катализатора, некоторое время контактировавшего с этиленом (табл. 2).

Масс-спектры газов, образующихся при взаимодействии с D_2O . Масс-спектры газов, образующихся после гидролиза катализитической системы тяжелой водой, показывают наличие этанов и бутанов с разным содержанием дейтерия. Результаты этих опытов приведены в табл. 3 и 4. Содержание дейтероэтанов в пробе этана рассчитывали с помощью относительных интенсивностей фрагментов, приведенных в [13]. Естественное содержание C^{13} в углероде принято 1,1%.

Обсуждение результатов

Ранее было показано [4], что восстановление титана в реакции тетрабутоксититана с триэтилалюминием происходит не по радикальному механизму. Пропорциональность начальной скорости газовыделения концентрации катализатора (при $Al:Ti = const$) в первой степени может быть объяснена восстановлением двукратноалкилированного соединения титана по механизму внутримолекулярного диспропорционирования с выделением этана и этилена, как это было предложено для реакции бисциклогептадиенилтитандихлорида с алюминийалкилами [14]. Однако этилен при $Al:Ti > 1$ не выделяется в свободном виде, а вступает в дальнейшие реакции с каталитической системой.

Прежде всего он может внедриться по связи титан — углерод, в результате чего образуются бутильные группы. Приведенные в табл. 1 данные подтверждают этот вывод. Как видно из табл. 1, особенно много групп C_4H_9 образуется в том случае когда в систему подается этилен, который как и образующийся при диспропорционировании алкильных групп, внедряется по связи титан — алкил.

В случае восстановления тетрабутоксититана триизобутилалюминием изобутилен выделяется в заметных количествах даже при $Al:Ti = 4$; это свидетельствует о том, что изобутилен менее активен, чем этилен по отношению к реакциям дальнейшего взаимодействия с каталитической системой.

Однако взаимодействие этилена с изученной каталитической системой не ограничивается внедрением по связи $Ti - C$. Из полученных данных следует, что эти-

Таблица 2

Продукты восстановления n_B и гидролиза n катализитической системы
 $Ti(OCH_3)_4 - Al(C_2H_5)_3$

Al : Ti	$Ti(OCH_3)_4$, ммоль	τ^* , мин.	n_B , ммоль	Состав, об. %			n_T , ммоль	Состав, об. %			Примечание
				C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}		C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	
1 : 1	0,8	—	0,21	91	9	0	1,64	100	0	0	
	2,0	45	0,3	91	9	0	3,9	100	0	0	
2 : 1	0,2	60	0,12	—	0	—	0,83	—	0	—	
	0,4	—	0,21	—	0	—	1,85	—	0,03	—	
2,5 : 1	1,0	8	0,74	100	0	0	4,16	99,5	0	0,5	
	0,32	0	—	—	0	—	1,73	95	0	4,8	ПМ** C_2H_4 (30 мин.)
3 : 1	1,0	65	0,74	—	0	—	6,5	95	0	5	
4 : 1	0,2	0	—	—	0	—	1,06	84,5	0	15,5	ПМ C_2H_4 (15 мин.)
4,37 : 1	0,2	60	0,28	—	0	—	1,83	—	—	—	
	0,2	180	—	—	0	—	1,17	94	0	5,8	ПМ C_2H_4 (60 мин.)
4,37 : 1	0,5	∞	0,8	—	0	—	4,4	96	0	4	
	0,32	35	0,37	—	—	—	2,68	94,7	Следы	5,2	ПМ стирола ПМ C_2H_4 (90 мин.)
4,37 : 1	0,32	45	0,44	98	0	2	3,15	—	—	—	
	0,32	55	0,48	90	0	10	2,88	—	—	—	Алкилалюминий
4,37 : 1	0,32	65	—	—	—	—	—	95	0	5	Содержание 2,25% бутиль- ных групп
	0,32	190	0,48	91	0	9	3,23	—	—	—	
6 : 1	1,0	60	1,66	97	0	2,6	10,3	96,3	0	3,5	

* τ — время реакции $Ti(OCH_3)_4$ и $Al(C_2H_5)_3$.

** ПМ — полимеризация.

Таблица 3

Состав дейтероэтанов после гидролиза катализитической смеси D_2O

Al : Ti	$Ti(OCH_3)_4$, ммоль/л	τ , мин.	Состав дейтероэтанов, % от $[Ti(OCH_3)_4]_0$						Примечание
			C_2H_5D	$C_2H_4D_2$	$C_2H_3D_3$	$C_2H_2D_4$	C_2HD_5	C_2D_6	
2	67	∞	380	12,2	5,3	0,8	0,2	0,1	
2,5	44	0	490	14,8	5,4	2,3	1,2	0,05	ПМ C_2D_4 (30 мин.)
4	33	0	490	16,8	10,5	3,3	2,9	0,8	ПМ C_2D_4 (15 мин.)
4	33	60	780	17	26	6,6	1,6	0,4	
4	33	180	510	0	3,1	2,1	2,1	0,3	ПМ C_2D_4 (60 мин.)
4	50	∞	650	41,7	16,4	10,7	2,4	1,2	
4,37	58	45	830	8,7	21,7	6,1	0,9	0	ПМ C_2H_4 (10 мин.)
4,37	58	∞	810	21,6	10,5	8,2	4,4	2,5	

лен, кроме того, окисляет образующиеся при восстановлении производные титана, давая соединения, включающие фрагмент $TiCH_2CH_2Ti$.

Аналогичное взаимодействие наблюдали в [15] при изучении реакции $(цикло-C_5H_5)_2ZrCl_2$ с $Al(C_2H_5)_3$, в которой образовывался продукт состава $(C_2H_5)_2AlCl_2(C_5H_5)_2$, $ZrCH_2CH_2Zr(C_5H_5)_2$, $Cl_2Al(C_2H_5)_2$. Кроме этого соединения, в [15] был выделен продукт более глубоко металлизированного этана — $C_2H_2Zr^{4+}$. В этой реакции совершенно не происходило восстановления циркония, хотя этан выделялся в значительных количествах.

По сравнению с изученной в [15] реакцией в случае взаимодействия тетрабутооксититана с триэтилалюминием титан частично восстанавливается до трехвалентного состояния, но и здесь количество выделившегося этана, как видно, не соответствует степени восстановления.

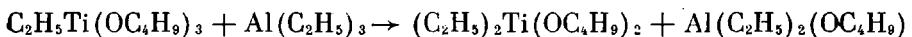
Таблица 4

Интенсивности пиков масс-спектров дейтеробутанов после гидролиза катализитической смеси D₂O

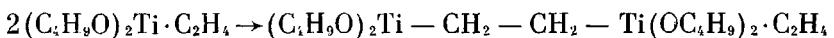
Al:Ti	τ, мин.	Количество бутана, % от [Ti] ₀	Относительные интенсивности пиков										Примечание
			59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	
2,5	0	27	100	16	25	21	51	12	78	8	11	2	ПМ C ₂ D ₄ (30 мин.)
4	0	96	100	6	22	34	77	38	54	26	67	26	ПМ C ₂ D ₄ (15 мин.)
4	60	35	100	8	9	25	69	10	114	12	66	12	ПМ C ₂ D ₄ (60 мин.)
4	180	32	100	6	6	9	22	12	22	5	10	7	

Образующиеся соединения Ti³⁺ комплексуются за счет мостиковых донорно-акцепторных связей через OC₄H₉ с соединениями алюминия, причем часть из них можно наблюдать методом ЭПР [4]. В предположительных схемах, которые приводятся ниже, это комплексообразование также, очевидно, происходит, однако условно для краткости мы будем рассматривать только фрагменты, включающие атомы титана.

Можно предположить следующую последовательность реакций, первые стадии которой уже обсуждены ранее [1, 5]:

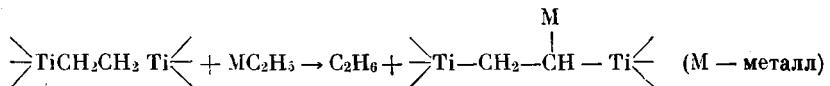


Образовавшаяся в результате внутримолекулярного диспропорционирования частица двухвалентного титана в виде комплекса с молекулой этилена может вступать далее в реакции с четырехвалентным титаном с образованием двух частиц Ti³⁺, которые могут либо одновременно окисляться до четырехвалентного состояния молекулой этилена с образованием соединения Ti—CH₂—CH₂—Ti, либо вступать в другие реакции. Взаимодействие двух частиц Ti·C₂H₄ друг с другом может также привести к их окислению до трехвалентного состояния



Вторая молекула этилена при этом может внедриться по связи Ti—C в этом же бититановом соединении, либо в другой молекуле по связи Ti—C₂H₅ с образованием бутильной группы, которая после гидролиза даст бутан (табл. 2).

Значительные количества бидейтероэтана, выделяющегося при действии D₂O (табл. 3), подтверждают вывод об образовании TiCH₂CH₂Ti. Образовавшиеся в бититановых соединениях метиленовые группы активно взаимодействуют с металлоорганическим соединением, например с (C₂H₅)₂·AlOC₄H₉ с дальнейшим металлированием углеводородного острова и отщеплением этана



Как видно из табл. 3, такое металлирование может доводить до полного замещения атомов водорода на металл. Образующийся по этой реакции этан дает существенный вклад в общее количество выделяющегося этана (рис. 1). Так же легко может металлироваться и цепочка —(CH₂)₄—, что видно из табл. 4: в системе образуются бутаны, у которых даже все водородные атомы могут быть замещены на металл, в основном, по-видимому, алюминий.

Выделение этилена при добавлении в катализитическую систему дивинила и изопрена может происходить по реакции C₄H₆ + Tiⁿ CH₂CH₂Tiⁿ →

$\rightarrow C_2H_4 + Ti^{n-1} + C_4H_8 \cdot Ti^{n-1}$ ($n = 3$ или 4), поскольку известно, что под действием оснований и ненасыщенных соединений может происходить ослабление и разрыв связи $Ti-C$ [16].

Титан в бититановом соединении может заменяться на алюминий по реакции межмолекулярного обмена с образованием $(C_4H_8O)_nTi - C_2H_5$ и $(C_2H_5)_2Al - (CH_2)_k - Ti(OC_4H_8)_n$, где $n = 2$ или 3 и $k = 2$ или 4 .

Такое последовательное замещение титана на алюминий в бититанете-не находится в согласии с наблюдавшимся уменьшением количества вытесняемого этилена в зависимости от продолжительности реакции $Ti(OC_4H_8)_4$ и $Al(C_2H_5)_3$.

Этилен, добавляемый в систему, может вести себя аналогично внутрисферному, образованному при восстановлении и удерживаемому в координационной сфере титана. Это подтверждается опытом 3 (табл. 3), где в присутствии дейтероэтилена при дальнейшем действии D_2O образовалось несколько больше гексадейтероэтана, чем в опыте 4, где в системе не было дейтероэтилена. C_2D_6 мог возникнуть при гидролизе D_2O продукта окисления низковалентных соединений титана тетрадейтероэтиленом. Однако такое конкурентное окисление «внешним» этиленом, очевидно, незначительно, так как, согласно табл. 1, при добавлении к каталитической системе $Ti(OC_4H_8)_4 - Al(iso-C_4H_8)_3$ этилена после гидролиза образуются лишь незначительное количество этана и *n*-бутана.

С точки зрения развитых представлений становится понятным различие систем $Ti(OC_4H_8)_4 - Al(C_2H_5)_3$ и $Ti(OC_4H_8)_4 - Al(iso-C_4H_8)_3$ в фиксации азота. Активной по отношению к N_2 является только последняя система. Так как изобутилен значительно менее способен к окислению образующихся низковалентных производных титана, чем этилен, то при восстановлении триизобутилалюминием титан остается в низковалентном состоянии и способен реагировать с N_2 .

Соединения, включающие группировку $TiCH_2CH_2M$, являются, по-видимому, активными в полимеризации, так как в присутствии мономера доля бидейтеро- и тридейтероэтанов после гидролиза D_2O меньше, чем в отсутствие мономера (табл. 3, опыты 3—5). Уменьшение доли би- и тридейтероэтанов связано с внедрением мономера по связи $Ti-C$ в соединении $TiCH_2CH_2M_x$ ($x = 1$ или 2), с превращением группировки $-(CH_2)_2-$ в $-(CH_2)_4$ и т. д.

Таким образом, окисление низковалентных производных переходных металлов мономером может приводить к образованию связей металл — углерод, которые могут быть активными центрами полимеризации. Можно полагать, что именно так образуются активные центры циглеровской полимеризации в безалкильных катализитических системах, где иначе трудно представить образование связи металл — углерод.

Авторы выражают благодарность В. И. Ратникову за снятие масс-спектров и Л. С. Бреслер за обсуждение результатов.

Выводы

1. Показано, что этилен, образующийся при восстановлении тетрабутоксититана триэтилалюминием, вступает во взаимодействие с восстановленными формами титана. Продуктом этого взаимодействия является соединение, включающее группировку $Ti - CH_2 - CH_2 - Ti$ с повышением степени окисления титана.

2. Предполагается, что такого типа соединения ответственны за каталитическую активность при полимеризации олефинов на безалкильных катализаторах Циглера — Натта.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. H. Baarn, R. Symcox, J. Polymer Sci., **34**, 139, 1959.
2. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Stoppa, Makromolek. Chem., **77**, 114, 1964.
3. D. H. Dawes, C. A. Winkler, J. Polymer Sci., **A2**, 3029, 1964.
4. Т. С. Джабиев, Р. Д. Сабирова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **5**, 441, 1964.
5. M. Takeda, K. Iimura, Y. Nozawa, M. Hisatome, N. Koide, J. Polymer Sci., **C23**, 741, 1969.
6. Em. Angelescu, S. Moldoveanu, Rev. Roumaine chim., **11**, 541, 1966.
7. Г. П. Буданова, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., **A9**, 2393, 1967.
8. L. Kollár, H. Schnesko, W. Kegn, International Symposium of Makromolekular Chemistry, Budapest, 1969, v. II, p. 221.
9. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая, Успехи химии, **30**, 462, 1961.
10. М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, Е. И. Лариков, М. Л. Хидекель, Ю. А. Швецов, В. Б. Шур, Докл. АН СССР, **164**, 331, 1965.
11. E. E. van Tamelen, Björg Akergärd, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4492, 1968.
12. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Ридик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
13. J. Turkevich, D. O. Shissler, P. Irsia, J. Phys. Chem., **55**, 1078, 1951.
14. А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, Докл. АН СССР, **136**, 599, 1961.
15. H. Sinn, E. Kolk, J. Organomet. Chem., **6**, 373, 1966.
16. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Ж. физ. химии, **41**, 2515, 1967.

ON THE MECHANISM OF REDUCTION OF TITANIUM TETRABUTOXIDE BY TRIETHYLALUMINUM

T. S. Dzhabiev, F. S. D'yachkovskii, A. E. Shtlov

Summary

The reduction of titanium tetrabutoxide by triethylaluminum involves intramolecular disproportionation of ethyl groups in alkylated titanium compounds. Ethylene formed in the process oxidizes the low valency titanium compounds to form bititanium products of the type $\text{Ti} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Ti}$. In these products methylene groups can be easily metallated by metalloorganic compounds. Bititanium compounds seem to be active in the polymerization of unsaturated substances.