

УДК 541.64 : 546.826

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ МОНОМЕРОВ И
МЕТАЛЛАЛКИЛОВ С α -TiCl₃*

*B. A. Ходжемиров, B. E. Островский, E. B. Заболотская,
C. C. Медведев*

Стереоспецифическая полимеризация на катализаторах Циглера — Натта относится к числу наиболее сложных случаев гетерогенного катализа. Весьма важной задачей при изучении этой проблемы является исследование реакции между компонентами комбинированного катализатора, приводящей к образованию активных центров полимеризации.

Результаты ряда работ, посвященных взаимодействию галогенидов переходных металлов с различными металлалкилами в жидком [1] или парообразном [2] состоянии, указывают на реакцию алкилирования переходного металла металлоорганическим соединением.

В настоящей работе методом адсорбционной калориметрии изучалось взаимодействие некоторых мономеров и металлалкилов с α -TiCl₃.

Методика эксперимента

В работе использовали α -TiCl₃, полученный восстановлением TiCl₄ металлическим титаном; содержание основного вещества — не менее 96 %. Перед употреблением его многократно промывали сухим гептаном для удаления примесей TiCl₄. TiCl₂ получали по методу, описанному ранее [3]. После измельчения в вибромельнице и

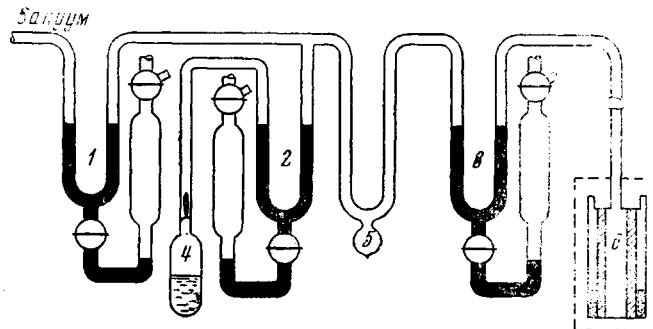


Рис. 1. Схема адсорбционной установки для проведения калориметрических опытов. Объяснения см. в тексте

промывки сухим гептаном его удельная поверхность, измеренная по адсорбции паров криптона при температуре жидкого азота, составляла 17,3 $\text{м}^2/\text{г}$. Здесь и далее при вычислении величины удельной поверхности принимали, что $p_0 = 3,175 \text{ мм}$ и $\sigma_0 = 19,5 \text{ \AA}^2$. Al(CH₃)₃ и Al(C₂H₅)₃ представляли собой практически чистые вещества, не содержащие растворитель, и дальнейшей очистке не подвергались. Zn(C₂H₅)₂ получали из этилмагнийбромида и ZnCl₂ в эфире при комнатной температуре. Температура кипения чистого продукта 118°/760 мм**.

* В работе принимали участие Р. В. Кириллова, С. П. Костарева и Г. А. Гуляева.

** Авторы благодарны И. Е. Палеевой за предоставленный образец диэтилцинка.

Этилен предварительно пропускали через колонки с пиролюзитом и молекулярными ситами [4]. Бутадиен, изопрен и толуол очищали по ранее описанной методике [5].

Все измерения проводили при комнатной температуре в калориметре ФОСКА. Его конструкция и метод расчета теплот реакций были уже описаны [4, 6]. Основная часть адсорбционной установки для проведения опытов приведена на рис. 1. Она представляла собой цельнопаянную систему из стекла пирекс. Вместо кранов использовали ртутные затворы, одновременно служившие манометрами. К затвору 2 присоединяли ампулу 4 с жидким металлалкилом или диеноовым углеводородом, к затвору 3 — калориметрическую ячейку 6 с навеской $\alpha\text{-TiCl}_3$, помещенную в калориметр. Через затвор 1 устанавливали соединения с вакуумным насосом ДРН-10. Этилен хранили в колбе, припаянной к установке. Пары мономера или металлалкила набирали в калиброванный объем с ловушкой 5 между затворами 1—3. Давление определяли по разности уровней ртути в коленах затвора 1. При расчетах учитывали изменение объема при различных уровнях ртути в затворах. Далее с помощью затвора 2 отсоединяли ампулу 4, открывали затвор 3 ипускали пары мономера или металлалкила в ячейку с $\alpha\text{-TiCl}_3$. По окончании тепловыделения продукты реакции (в случае металлалкилов) вымораживали жидким азотом в ловушке 5 и измеряли давление паров в калиброванном объеме. Изменяя температуру ловушки 5, определяли давление невымораживающихся газов при 0, -78, -183 и -196°. Затем рассчитывали фракционный состав продуктов реакции.

При изучении адсорбции мономеров после вымораживания их паров в ловушке 5 жидким азотом определяли конечное давление в калиброванном объеме, и по разности исходного и конечного давлений подсчитывали количество необратимо адсорбированного газа.

Калориметрическая ячейка (рис. 2) представляла собой ампулу 1 с впаянным цилиндрическим стеклянным фильтром 2. Загрузку $\alpha\text{-TiCl}_3$ в ячейку производили в вакууме ($P_{ост} = 10^{-5}$ мм) из ампулы 4 с известным количеством $\alpha\text{-TiCl}_3$. С помощью разбивалки на ампуле 4 вскрывали тонкостенную перегородку, титан пересыпали в ячейку и отпаивали ее по перетяжке 3. Далее ячейку помещали в калориметр и припаивали к затвору 3 (см. рис. 1) с помощью одной из тонкостенных перегородок 5.

Результаты опытов и их обсуждение

При изучении адсорбции этилена на чистом $\alpha\text{-TiCl}_3$, давление мономера ступенчато увеличивали или уменьшали в интервале от 0 до 700 мм. Было проведено три последовательные серии опытов на разных навесках $\alpha\text{-TiCl}_3$. Полученные результаты представлены на рис. 3 в виде графика в координатах $Q/S - P$, где Q/S — интегральное количество тепла, выделившееся при повышении давления от нуля до данного равновесного давления P на 1 m^2 поверхности.

Результаты как адсорбционных, так и десорбционных опытов описываются одной прямой без гистерезиса. Это означает, что в данных условиях адсорбция этилена на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$ обратима.

Приведенную на рис. 3 зависимость Q/S от P можно объяснить, если принять, что адсорбция происходит в области малых покрытий поверхности, когда выполняется закон Генри, и что в этой области покрытий дифференциальная теплота адсорбции постоянна.

Опыты по изучению адсорбции бутадиена проводили на трех образцах $\alpha\text{-TiCl}_3$: образец 1 (общая площадь поверхности $14,7\text{ m}^2$), образец 2 ($29,7\text{ m}^2$) и образец 3 ($1,87\text{ m}^2$). В этом случае имеет место как обратимая,

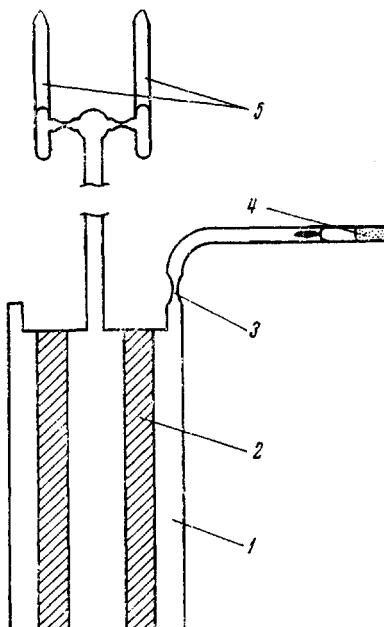


Рис. 2. Калориметрическая ячейка с $\alpha\text{-TiCl}_3$. Объяснения см. в тексте

так и необратимая адсорбция. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 3.

На образце 2 было проведено три последовательных опыта по адсорбции бутадиена. После каждого из них проводили десорбцию обратимо адсорбированного мономера с помощью ловушки, охлаждаемой жидким азотом, как описано выше. Наблюдавшиеся тепловые эффекты относили к $1 \text{ м}^2 \text{ TiCl}_3$. Разность между тепловым эффектом адсорбции q_a и тепловым эффектом десорбции q_d характеризовала теплоту адсорбции необратимо адсорбированного бутадиена q_n .

Как видно из табл. 1, в первом опыте $q_n = 0,304 \text{ кал}/\text{м}^2$, в то время как для TiCl_3 $q_d = 0,0086 \text{ кал}/\text{м}^2$. Во втором опыте q_n больше, чем q_d лишь на $0,0107 \text{ кал}/\text{м}^2$. В третьем опыте q_n еще ниже. Аналогичная картина наблюдалась и для образца 1. Теплота необратимой адсорбции в расчете на моль поглощенного бутадиена по ре-

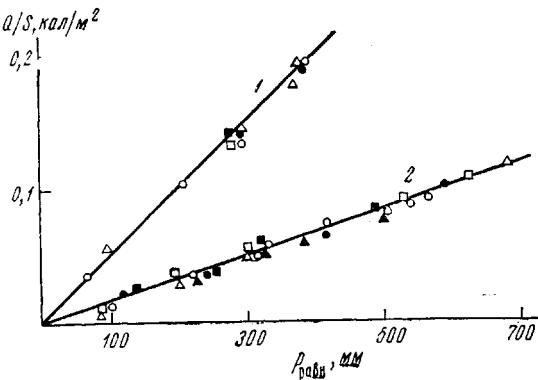


Рис. 3. Зависимость количества тепла, выделившегося при адсорбции и поглощавшегося при десорбции бутадиена (1) и этилена (2) на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$, от давления мономера (светлые точки соответствуют адсорбции, черные — десорбции)

зультатам измерений на образцах 1 и 2 составляет 22,81 и 25,88 ккал/моль. Если принять, что каждая молекула $\alpha\text{-TiCl}_3$ на поверхности кристалла занимает площадь $16,3 \text{ \AA}^2$ [7], на основании данных, приведенных в табл. 1, можно рассчитать число молекул бутадиена, необратимо адсорбированных в течение первого опыта в расчете на один поверхностный атом титана. Расчет приводит к значениям 1,2 и 1,3 молекул бутадиена для образцов 1 и 2 соответственно. Как следует из последующих опытов, количество бутадиена на поверхности увеличивается незначительно. Отсюда можно сделать вывод, что число необратимо адсорбированных молекул бутадиена в

Таблица 1

Адсорбция сопряженных диенов на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$

q_a , кал/м ²	q_d , кал/м ²	q_n , кал/м ²	$P_{\text{равн.}}$, мм	Количество необратимо адсорбиро- ванного мономера см^3	Теплота адсорбции, ккал/моль
Б у т а д и е н (образец 1)					
0,338	0,0304	0,3076	359,7	4,45	22,81
0,0592	0,018	0,0412	—	—	—
0,0386	0,0196	0,0190	—	—	—
Б у т а д и е н (образец 2)					
0,313	0,00863	0,3044	277,5	7,83	25,88
0,0266	0,0159	0,0107	276,1	—	—
0,0204	0,0188	0,0016	315,6	—	—
И з о п р е н					
0,875	0,0402	0,8348	172,5	3,278	25,85
0,19	0,073	0,117	170,5	—	—
0,10	0,0675	0,0325	170,1	—	—

пределах точности расчета соответствует количеству атомов титана на поверхности. Для того чтобы проверить, не является ли это совпадение случайным и не протекает ли на части поверхности полимеризация бутадиена, были поставлены опыты по полимеризации бутадиена на чистом α - $TiCl_3$. Через 45 суток давление паров бутадиена над катализатором при комнатной температуре, а также после продолжительных прогревов ампулы с α - $TiCl_3$ при 70–80°, осталось тем же, что и через несколько минут после начала опыта (после установления равновесия).

Пары изопрена также необратимо взаимодействуют с поверхностью α - $TiCl_3$ ($4,52\text{ m}^2$) с выделением тепла. В табл. 1 приведены результаты трех последовательных опытов, проведенных на одной навеске α - $TiCl_3$ аналогично опытам по адсорбции бутадиена. В первом опыте поглощалось около $0,70\text{ cm}^3/\text{м}^2$ $TiCl_3$ и выделилось при этом примерно $0,83\text{ ккал}/\text{м}^2$ $TiCl_3$. В последующих опытах скорость необратимого взаимодействия изопрена с поверхностью резко падает, хотя время контакта α - $TiCl_3$ с изопреном было таким же, как и в первом опыте. Так, в третьем опыте разность абсолютных величин теплоты адсорбции и теплоты десорбции была в 25 раз меньше, чем в первом опыте. Теплота взаимодействия изопрена с α - $TiCl_3$ составляет $25,85\text{ ккал/моль}$ необратимо поглощенного мономера. Количество необратимо поглощенного изопрена составляет около 3,7 молекул на один атом титана на поверхности. Это свидетельствует о том, что на поверхности α - $TiCl_3$ идет полимеризация изопрена. При длительной полимеризации изопрена на чистом α - $TiCl_3$ при комнатной температуре образуется порошкообразный полимер, который, как показали ИК-спектры, в значительной степени циклизован. Этот факт позволяет предположить, что полимеризация в данном случае протекает по катионному механизму.

Сходный результат был уже получен ранее [8]. Процесс газофазной полимеризации изопрена на поверхности α - $TiCl_3$ при комнатной температуре сопровождался хемосорбцией мономера. Полученный полимер имел циклическую структуру. Авторы полагают, что на поверхности α - $TiCl_3$ имеются катионактивные центры, ответственные за полимеризацию изопрена.

Полученные нами результаты не являются неожиданными, так как известно, что изопрен более активен в катионной полимеризации, чем бутадиен, благодаря большей плотности электронов на двойных связях.

На основании полученных данных можно заключить, что диены образуют относительно прочные комплексы с атомами титана на поверхности α - $TiCl_3$. Этилен, если и образует соответствующие комплексы, то они гораздо слабее и полностью разрушаются, когда его давление над α - $TiCl_3$ понижается до нуля.

Реакция кристаллических галогенидов титана с AlR_3 приводит к образованию активных центров на поверхности катализатора. В связи с этим представлялось интересным выяснить характер взаимодействия α - $TiCl_3$ с некоторыми металлалкилами. Мы изучали реакцию α - $TiCl_3$ с парами $Al(CH_3)_3$ и $Zn(C_2H_5)_2$ и жидким $Al(C_2H_5)_3$.

На навеску α - $TiCl_3$ ($14,7\text{ м}^2$) пускали последовательно порции паров $Al(CH_3)_3$ при начальном давлении 7 мм . Объем паров в каждой порции составлял около $3,0\text{ н}\cdot\text{см}^3$.

Первая порция паров $Al(CH_3)_3$ взаимодействовала с α - $TiCl_3$, с выделением $0,769\text{ ккал}$, что соответствует около $10,0\text{ ккал/моль}$ $Al(CH_3)_3$. Давление паров в системе во время опыта практически не изменялось. После окончания выделения тепла продукты реакции были выморожены при -196° , как описано выше. При этом поглощалось $0,28\text{ ккал}$, что свидетельствует о вымораживании продуктов реакции не только из газовой фазы, но и с поверхности катализатора. Часть продуктов, например метан, по-видимому, не вымораживается жидким азотом. Количество тепла, выделившегося при взаимодействии α - $TiCl_3$ с $Al(CH_3)_3$, быстро убывает от опыта к

опыту и в третьем опыте составляет лишь 12% от выделившегося в первом опыте.

Отсюда следует, что поверхность $\alpha\text{-TiCl}_3$ уже после взаимодействия с первыми порциями паров $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ алкилируется и практически полностью насыщается продуктами реакции. Они надежно экранируют поверхность катализатора от доступа новых молекул $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и останавливают дальнейшее протекание процесса.

При добавлении жидкого $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (0,167 г) к $\alpha\text{-TiCl}_3$ ($5,5 \text{ м}^2$) при 65° наблюдалась интенсивная химическая реакция с выделением тепла и газообразных продуктов. Давление в системе росло и через 18 час. достигло 82 мм. Отсюда следует, что при указанной температуре жидкий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ интенсивно восстанавливает $\alpha\text{-TiCl}_3$. В состав газообразных продуктов реакции входит, в основном, фракция C_{2-4} .

Кроме того, мы изучали взаимодействие толуольного раствора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с $\alpha\text{-TiCl}_3$ при 65° (1 мл раствора содержал 0,0086 г $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). При добавлении 0,2 мл раствора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (0,00172 г $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) к $\alpha\text{-TiCl}_3$ ($1,7 \text{ м}^2$) при 65° наблюдали химическую реакцию с выделением газообразных продуктов. Давление в системе в течение всего опыта не менялось и было примерно равно упругости паров толуола при комнатной температуре. При введении второй порции раствора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (0,2 мл) тепло практически не выделялось. Остаточное давление после вымораживания жидким азотом составляет $\sim 1,5$ мм. В состав газовой смеси, кроме паров толуола, входит, в основном, фракция C_{2-4} . Уменьшение теплового эффекта взаимодействия от порции к порции свидетельствует о быстром затухании реакции между компонентами.

Пары $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при начальном давлении около 10 мм при комнатной температуре энергично взаимодействуют с $\alpha\text{-TiCl}_3$ ($1,96 \text{ м}^2$). Давление над катализатором во время каждого опыта меняется незначительно. Результаты последовательных опытов приведены в табл. 2. Продукты реакции практически полностью вымораживаются при температуре жидкого азота. Газовая смесь содержит лишь небольшие количества непрореагировавшего диэтилцинка и состоит в основном из углеводородной фракции C_{2-4} . Тепловой эффект реакции составляет около 20 ккал/моль $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Следует отметить, что от опыта к опыту эта величина почти не меняется, что свидетельствует о глубоком алкилировании титана парами диэтилцинка.

При взаимодействии TiCl_2 ($2,1 \text{ м}^2$) с парами $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ при комнатной температуре и начальном давлении 7,0 мм выделяется тепло (0,755 ккал) и образуются газообразные продукты, в состав которых входит в основном

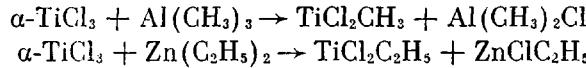
Таблица 2
Взаимодействие последовательных порций паров $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с $\alpha\text{-TiCl}_3$
($\alpha\text{-TiCl}_3 = 0,4142$ г; $s_{\text{кат}} = 1,96 \text{ м}^2$; 25°)

Порции паров $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, №	Объем введенного $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, cm^3	Давление $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ над TiCl_3 , мм	Объем полученного продукта, cm^3	Вымораживается (в cm^3) при температуре, $^\circ\text{C}$				Количество выделившегося тепла на моль введенного $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ккал/моль
				0	-75	-183	-196	
1	3,11	10,6	2,31	0,18	0,12	2,31	--	21,1
2	3,09	10,4	3,09	0,68	1,18	--	--	17,2
3	3,19	10,8	2,37	0,18	0,40	2,37	2,37	--
4	3,09	10,4	3,85	0,29	0,59	3,75	3,75	--
5	3,00	10,1	3,38	--	0,10	3,38	3,38	--
6	2,71	9,15	2,07	0,30	0,50	--	2,07	19,5
7	2,51	8,5	--	--	--	--	--	28,4
8	2,71	9,15	4,05	--	0,68	--	4,05	--
9	1,74	5,9	2,12	--	0,59	--	2,12	19,2

* TiCl_3 находился 15 час. в контакте с газовой смесью.

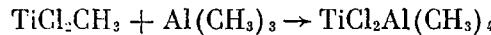
метан. Во втором опыте выделилось в семь раз меньше тепла, чем в первом, причем количество тепла, поглощенного при вымораживании продуктов реакции (0,116 кал), было почти равно количеству тепла, выделившемуся при взаимодействии компонентов (0,103 кал). Это говорит о практически полном насыщении поверхности $TiCl_2$ продуктами взаимодействия.

Из полученных результатов следует, что во всех случаях при взаимодействии галогенида титана с металлалкилами имеет место алкилирование соединения переходного металла



Существует мнение, что из алкильных производных титана устойчивы только те, которые не имеют атомов водорода на β -углеродном атоме алкильной группы [9]. Следовательно, метильное производное $TiCl_2CH_3$ значительно устойчивее в условиях эксперимента.

Согласно схеме, предложенной для этой реакции Родригезом [10], метильное производное $TiCl_2CH_3$ частично разлагается с выделением метана, но скорей всего в данном случае преобладает реакция присоединения второй молекулы $Al(CH_3)_3$:



Дальнейшее алкилирование $TiCl_3$ вряд ли возможно из-за мягких условий реакции. Соединение $TiCl_2Al(CH_3)_4$ также может разлагаться, выделяя метан и поверхностный продукт неизвестного состава, который постепенно экранирует всю поверхность катализатора, закрывая доступ новым порциям $Al(CH_3)_3$ и прекращая, таким образом, реакцию.

В случае комбинации $\alpha-TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ взаимодействие идет примерно таким же путем, но относительная доля реакций разложения этильных производных $TiCl_3$ здесь гораздо выше из-за неустойчивости этих соединений. В случае жидкого $Al(C_2H_5)_3$ алкилирование $\alpha-TiCl_3$ идет значительно глубже. Это обусловлено высокой концентрацией металлалкила и высокой температурой реакции (65°). Эти же два фактора, вместе с тем, способствуют довольно интенсивному разложению образующихся этильных производных титана и глубокому его восстановлению.

При использовании раствора $Al(C_2H_5)_3$ в толуоле с низкой концентрацией металлалкила глубокого алкилирования и восстановления титана не происходит. Наблюдающееся затухание реакции при добавлении новых порций раствора $Al(C_2H_5)_3$ вызвано, как и в случае $Al(CH_3)_3$, постепенным экранированием поверхности $\alpha-TiCl_3$ продуктами взаимодействия обоих компонентов.

В случае $Zn(C_2H_5)_2$ образующийся $TiCl_2C_2H_5$ легко разлагается с выделением углеводородной фракции C_{2-4} и поверхностного продукта. Присоединение второй молекулы $Zn(C_2H_5)_2$ если и имеет место, то в очень малой степени. При разложении происходит как бы «регенерация» поверхности $\alpha-TiCl_3$, и новая порция паров $Zn(C_2H_5)_2$ взаимодействует со «свежей» поверхностью катализатора. В этом случае может происходить довольно глубокое восстановление $\alpha-TiCl_3$.

Реакция $TiCl_2$ с $Al(CH_3)_3$ мало изучена и нет достоверных данных о характере взаимодействия компонентов в этой системе. Существует предположение, что здесь должно преобладать присоединение алкильной группы к $TiCl_2$ [1]. На основании полученных нами данных можно полагать, что первой стадией реакции $TiCl_2$ с $Al(CH_3)_3$ является алкилирование $TiCl_2$, протекающее, видимо, с образованием производных типа $TiClCH_3$. Так как устойчивость титаналкилов быстро падает с уменьшением числа электронодонорных заместителей у атома титана [11], то соединение $TiClCH_3$ должно быстро разлагаться с выделением метана. При этом происходит насыщение поверхности $TiCl_2$ продуктами взаимодействия, что приводит к прекращению реакции.

Суммируя полученные результаты, можно сказать, что во всех разобранных случаях первой стадией реакции является алкилирование галогенида титана. В случае AlR_3 в дальнейшем преобладает присоединение к полученному алкильному производному титана второй молекулы AlR_3 . В случае ZnR_2 преимущественно происходит разложение образующихся титаналкилхлоридов.

Следует отметить, что после удаления газообразных продуктов реакции образовавшиеся поверхностные продукты являются «сухими» катализаторами полимеризации этилена и бутадиена.

В заключение выражаем глубокую признательность А. Р. Гантмахеру за интерес, проявленный к работе, и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Установлен различный характер адсорбции этилена и диенов (бутадиен, изопрен) на поверхности $\alpha\text{-TiCl}_3$ при комнатной температуре.
2. Найдено, что даже в мягких условиях протекает реакция алкилирования $\alpha\text{-TiCl}_3$ и TiCl_2 парами $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$.
3. Показано, что алкилирующая способность металлалкилов возрастает при переходе от $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ к $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. M. Rodriguez, H. M. van Looy, J. Polymer Sci., A4, 1951, 1966.
2. F. H. C. Edgcombe, Canad J. Chem., 41, 1265, 1963.
3. В. Г. Гоппенко, Ж. прикл. химии, 33, 2600, 1960.
4. В. Е. Островский, В. А. Ходжемиров, С. П. Костарева, Докл. АН СССР, 184, 103, 1969.
5. В. А. Ходжемиров, Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A9, 538, 1967.
6. В. Е. Островский, Н. Н. Добровольский, И. Р. Карпович, Ф. Я. Фролов, Ж. физ. химии, 42, 550, 1968.
7. G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, J. Polymer Sci., 51, 399, 1961.
8. B. Matyska, E. Drahoradova, M. Krivanek, J. Polymer Sci., A3, 3671, 1965.
9. H. de Vrie, Recueil trav. chim., 80, 866, 1961.
10. L. A. M. Rodriguez, H. M. van Looy, J. A. Gabant, J. Polymer Sci., A4, 1905, 1966.
11. Е. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тилякова, О. К. Шарпашев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968, стр. 8.

THE INTERACTION OF SEVERAL MONOMERS AND METAL ALKYLS WITH $\alpha\text{-TiCl}_3$

V. A. Khodzhemirov, V. E. Ostrovsky, E. V. Zabolotskaya,
S. S. Medvedev

Summary

A adsorption calorimetric study of the interaction between several monomers and metal alkyls with $\alpha\text{-TiCl}_3$ was carried out. The reversible character of ethylene adsorption on the surface of $\alpha\text{-TiCl}_3$ at room temperature was established. Diene hydrocarbons irreversibly adsorb on $\alpha\text{-TiCl}_3$ under the same conditions. It was shown that even in mild conditions the alkylation of $\alpha\text{-TiCl}_3$ and TiCl_2 by $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ vapours takes place. The alkylation capacity of metal alkyls increases in the following order $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.