

УДК 541.64:547 (25+313.2+322)

**О РЕАКЦИЯХ В КАТАЛИЗАТОРЕ
 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ЭТИЛЕНА В СРЕДЕ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА**

***П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Г. А. Бейхольд,
 Ф. С. Дьячковский, Т. И. Ларкина,
 Х.-М. А. Брикенштейн, [Н. М. Чирков]***

Известно [1–6], что растворимые в углеводородных растворителях трехкомпонентные системы $\text{SnR}_4 - \text{VCl}_4$ (или VOCl_3) – AlBr_3 в присутствии небольшого количества кислорода при полимеризации этилена проявляют высокую и стабильную активность. Растворимость этих систем обеспечивается низкой общей концентрацией катализатора, комплексообразованием между компонентами системы и слабой восстанавливающей способностью сокатализатора по отношению к соединениям переходных металлов. Вместо VCl_4 или VOCl_3 в трехкомпонентных катализаторах указанного типа можно использовать TiCl_4 , CH_3TiCl_3 , TiCl_2 , VOCl_2 , CrO_2Cl_2 [6–11], $\text{Ti}(\text{OR})_4$ [8], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$ [12, 13], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ [14] и, по-видимому, другие соединения переходных металлов. Система, состоящая из тетраэтилолова, дициклопентадиенилтитандихлорида и треххлористого алюминия, в интервале температур 0–40° и давлений этилена 0,1–3,0 ат в углеводородных растворителях при полимеризации этилена практически не активна. При повышенных давлениях этилена (10–30 ат) в присутствии этой системы в среде ароматических растворителей, согласно патентным данным, образуется линейный полиэтилен с незначительным выходом по катализатору [14]. Несмотря на целый ряд преимуществ, уже отмечавшихся в цитированной выше литературе, практическое использование этих катализаторов столкнулось с рядом трудно решаемых проблем, главными из которых являются регулирование молекулярного веса, устойчивости к растрескиванию и реологических характеристик образующегося высоколинейного полиэтилена с узким молекулярно-весовым распределением. Использование галоидсодержащих растворителей, и в частности хлористого этила, при полимеризации этилена и сополимеризации его с α -олефинами на системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ позволило в значительной степени преодолеть указанные недостатки. В связи с этим, а также с целью выяснения возможностей повышения активности последней системы и механизма ее действия нами изучены особенности полимеризации этилена на трехкомпонентной системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - \text{AlCl}_3$, а также некоторые реакции, ответственные за образование и гибель активных центров в среде хлористого этила и толуола.

Результаты и их обсуждение

Полимеризация этилена. Каталитическая система $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$, являющаяся во многих отношениях модельной, в среде хлористого этила в относительно мягких условиях (0–40°, давле-

ние этилена 0,3–4,0 ат) полимеризует этилен с относительно невысокой, незначительно изменяющейся во времени скоростью (рис. 1, кривые 1, 2). Отличительной особенностью этой системы и большим ее преимуществом является устойчивость всех компонентов к кислороду, что значительно облегчает приготовление катализатора и делает эту операцию безопасной. Приближенный расчет, исходя из интегрального выхода полимера и средневязкостного молекулярного веса образующегося полиэтилена без учета его молекулярно-весового распределения, показывает, что в конечном счете на каждый атом титана образуется не менее одной макромолекулы

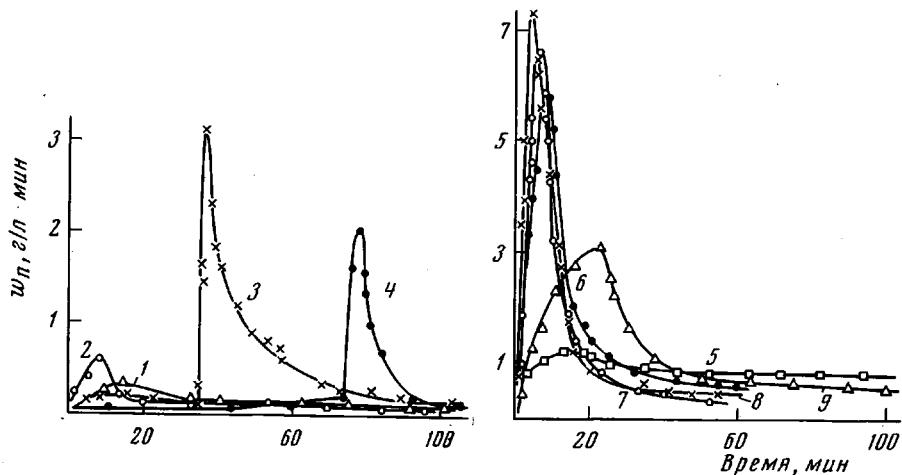


Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена на системе $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3 - n(\text{C}_2\text{H}_5)_n$ в среде хлористого этила при 20°, $c_{\text{Ti}} = 0,3$ ммоль/л; $p_{\text{C}_2\text{H}_5} = 1,0$ ат; $n = 0$ (1, 2); 1 (3, 4) и 2 (5–9); $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 / \text{Ti} = 10$ (1–4); 0 (5); 4 (6); 8 (7); 12 (8) и 18 (9); $\text{AlCl}_3 / \text{Ti} = 5$ (1) и 7,8 (2); $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{AlCl}_2 / \text{Ti} = 4,35$ (3, 4); $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{AlCl} / \text{Ti} = 10$ (5–9); $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ прибавлено в систему через 32 (3) и 72 мин. (4)

полиэтилена, но эффективная концентрация центров роста в системе очень низка, по-видимому, вследствие медленного формирования активных центров. Благодаря интенсивным процессам ограничения цепи, образующийся в этих условиях полиэтилен имеет низкий молекулярный вес ($[\eta] = 0,8$ дл/г), что существенно отличает систему $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ от трехкомпонентных катализаторов, включающих соединения ванадия, с которыми в большинстве случаев образуется высокомолекулярный полиэтилен [1–5, 12, 13].

Замена треххлористого алюминия на этилалюминийдихлорид сопровождается резким повышением активности системы, причем скорость полимеризации этилена на системе $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ значительно превышает скорость полимеризации на двухкомпонентном катализаторе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (рис. 1, кривые 3, 4). Активирующее воздействие тетраэтилолова на систему $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ при полимеризации этилена, очевидно, связано с увеличением скорости алкилирования и резким возрастанием эффективной концентрации центров роста. Тетраэтилолово аналогичным образом воздействует на систему $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (рис. 1). В обоих случаях в присутствии тетраэтилолова большая часть дицикlopентадиенилтитандихлорида, видимо, сразу же после смешения компонентов системы превращается в центры роста, после чего следует их дезактивация, по-видимому, в реакциях дезалкилирования с участием треххлористого алюминия и хлористого этила. В результате процесс полимеризации имеет ярко выраженный нестационарный характер. Эффективное значение константы скорости полимеризации k_n , вычисленное из уравнения $w_p = -dM/dt = k_n M n_p$ по максималь-

ной скорости в предположении, что концентрация центров роста n_p равна исходной концентрации дициклопентадиенилтитандихлорида, при 20° оказалось равным $60 \text{ л / моль} \cdot \text{сек}$.

Тетраэтилолово, по-видимому, не принимает непосредственного участия в реакциях ограничения цепи, так как при полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ — тетраэтилолово молекулярный вес полиэтилена изменяется в незначительных пределах, причем наблюдаемые изменения в некоторой степени, по-видимому, связаны с различной продолжительностью полимеризации. Данные о влиянии концентрации тетраэтилолова на молекулярный вес полиэтилена, образующегося при полимеризации этилена на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl - Sn(C_2H_5)_4$ при 20° , давлении этилена — $1,0 \text{ ат}$, $c_{Ti} = 0,3 \text{ ммол / л}$, $Al / Ti = 10$, приведены ниже.

| Кривая на рис. 1, б. № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-----|------|------|------|-----|
| $Sn(C_2H_5)_4, \text{ммоль/л}$ | 0 | 1,2 | 2,4 | 3,6 | 5,4 |
| $[\eta], \text{дл/г}$ | 3,1 | 2,85 | 2,58 | 2,23 | 2,9 |
| $M_\eta \cdot 10^{-3}$ | 290 | 253 | 220 | 175 | 260 |

Видно, что ограничение цепи в системе $Sn(C_2H_5)_4 - (C_5H_5)_2TiCl_2 - AlCl_3$ протекает с участием $AlCl_3$ или $C_2H_5AlCl_2$. Полиэтилен с характеристической вязкостью $2,0 - 3,5 \text{ дл/г}$, полученный в присутствии трехкомпонентных систем, обладает физико-механическими свойствами, сравнимыми со свойствами полиэтилена, полученного на системе $(C_5H_5)_2 - TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ в среде хлористого этила [15]. С повышением температуры до 40° скорость полимеризации на модифицированном катализаторе существенно снижается, причем введение тетраэтилолова в систему $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$ не вызывает предполагавшейся стабилизации двухкомпонентного катализатора. Более того, даже при 20° полимеризация на системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl - Sn(C_2H_5)_4$, как это видно из рис. 1, б, протекает нестационарно.

Приведенные выше данные о полимеризации этилена на системах, включающих SnR_4 , свидетельствуют о том, что активирующее воздействие тетраалкилолова связано с его участием в процессах образования активных центров.

Реакции в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Sn(C_2H_5)_4 - AlCl_3$. Системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Sn(C_2H_5)_4$ и $(C_5H_5)_2TiCl_2 - SnCl_4 - Sn(C_2H_5)_4$ не являются катализаторами полимеризации этилена, что связано, видимо, с отсутствием алкилирования титана. Специальными опытами установлено, что даже при 135° четырехвалентный титан в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Sn(C_2H_5)_4$ или $Sn(C_6H_5)_4$ не восстанавливается до трехвалентного состояния. Отсутствие химического взаимодействия в системе $Sn(C_2H_5)_4 - (C_2H_5)_2TiCl_2$ подтверждается также тем, что спектр ядерного γ -резонанса (ЯГР) толуольного раствора этой системы ($Sn / Ti = 1,5$) при 20° оказался полностью идентичным спектру раствора $Sn(C_2H_5)_4$. Учитывая это, можно сделать предположение, что первым актом взаимодействия в системе $Sn(C_2H_5)_4 - (C_5H_5)_2TiCl_2 - AlCl_3$ является комплексообразование тетраэтилолова с треххлористым алюминием, сопровождающееся при некотором избытке тетраэтилолова быстрым и полным растворением треххлористого алюминия. Образующиеся при этом комплексы $AlCl_3 \cdot 2Sn(C_2H_5)_4$ и $Sn(C_2H_5)_4 \cdot AlCl_3$ [16—18] в дальнейшем быстро перегруппированы с образованием этилалюминийдихлорида и оловоорганических соединений, содержащих хлор. Изучение кинетики расходования тетраэтилолова в реакции его с избытком треххлористого алюминия методом ЯГР показало, что уже через 8 мин. после прибавления раствора тетраэтилолова к суспензии треххлористого алюминия в толуоле $Sn(C_2H_5)_4$ в растворе не обнаруживается. Из рис. 2, а, на котором приведены мессбауэровские спектры растворов $Sn(C_2H_5)_4$ промежуточных и конечных продуктов взаимодействия его с треххлористым алюминием, следует, что в ходе этой реакции тетраэтил-

олово, для которого изомерный сдвиг $\delta = 1,32 \pm 0,05$ мм / сек, полностью превращается в комплекс алкилоловохлорида с $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ или AlCl_3 , дающий в спектре ЯГР симметричный дублет ($\delta = 1,83 \pm 0,05$ мм / сек) с квадрупольным расщеплением $\Delta = 4,8 \pm 0,05$ мм / сек. Высокое значение отношения Δ / δ ($\sim 2,8$), согласно [19], свидетельствует о шестикоординационном состоянии олова в этом комплексе. Основными продуктами этой реакции является, по-видимому, этилалюминийдихлорид и диэтилоловодихлорид. Эти данные согласуются с наблюдениями Кренцеля с сотр. [20–23] для других трехкомпонентных каталитических систем.

Таким образом, взаимодействие $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с AlCl_3 приводит к образованию этилалюминийдихлорида, который алкилирует далее дицикlopен-

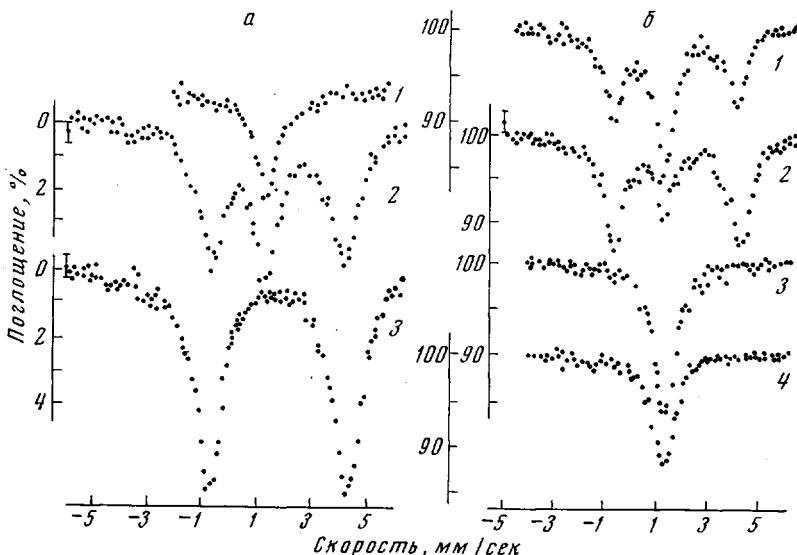


Рис. 2. Спектры ЯГР продуктов взаимодействия $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с избытком AlCl_3 (а) и с $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_{(3-n)}$ при $n = 1,2$ (б) при 20°:

а: 1 — растворы $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ в толуоле, 2 — промежуточные ($\tau = 4$ мин.) и 3 — конечные ($\tau = 8-55$ мин.) продукты взаимодействия $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с избытком AlCl_3 ;
б: $\text{Al} / \text{Sn} = 1$ (1, 3), 2 (2, 4); $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] = 1,04$ моль/л; $n = 1$ (1, 2), $n = 2$ (3, 4)

тадиениллитандихлорид и образует растворимый, каталитически активный комплекс, как и в случае обычных комплексных металлоорганических катализаторов. Вследствие низкой равновесной концентрации этилалюминийдихлорида и относительно слабой его алкилирующей способности по отношению к $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ концентрация центров роста в рассматриваемой системе весьма низка, но существенно возрастает при переходе к системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_3-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, где в реакции $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ с этилалюминийдихлоридом образуется диэтилалюминийхлорид (рис. 2, б). Диэтилалюминийхлорид с тетраэтиловым, судя по спектрам ЯГР (рис. 2, б), не реагирует и комплексов не образует. Из этих данных следует, что в рассмотренной выше трехкомпонентной системе треххлористый алюминий выполняет функции переносчика алкильной группы от олова к титану. Замена тетраэтилолова или эквивалентного ему тетрабутилового на тетрафенилолово в системе $\text{SnR}_4-(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2-\text{AlCl}_3$, приводит к полной ее дезактивации. Неактивной при полимеризации этилена оказалась также система $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_2\text{H}_5\text{Cl}-\text{SnCl}_4$, что, возможно, связано с дезалкилированием титана четыреххлористым оловом.

Дополнительная информация о реакциях, протекающих в системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4-\text{AlCl}_3$, получена методом ЭПР. Как и в системе

$(C_5H_5)_2TiCl_2 - C_2H_5AlCl_2$, в указанном трехкомпонентном катализаторе происходит медленное восстановление четырехвалентного титана до трехвалентного состояния (рис. 3).

В процессе взаимодействия между компонентами системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 - AlCl_3 - Sn(C_2H_5)_4$ в толуоле и в хлористом этиле наблюдается разрушение ценовой структуры дициклопентадиенилтитандихлорида и образование моноциклоцентадиенильных комплексов четырех- и трехвалентного титана. Замечено, что потеря одного циклопентадиенильного кольца может происходить при взаимодействии треххлористого алюминия с $(C_5H_5)_2TiCl_2$ или его комплексами. Действительно, при 20° из реакционной смеси $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с $AlCl_3$ (1 : 1) в хлористом этиле после вакуумной отгонки



Рис. 3

Рис. 3. Кинетика восстановления титана в системах $(C_5H_5)_2TiCl_2 - C_2H_5AlCl_2$ (1) и $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Sn(C_2H_5)_4, AlCl_3$ (2) при 20° в толуоле. Начальная концентрация Ti^{IV} , ммоль/л: 3,5 (1) и 1,75 (2); $Al/Ti = 10,0$ (1); $Sn/Ti = 50$ и $AlCl_3/Sn = 6,0$ (2)

Рис. 4. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с $AlCl_3$ (избыток) и $(C_2H_5)_4Sn$ (а) с $AlCl_3 + Sn(C_2H_5)_4$ (1 : 1) (б) и «голубого комплекса» $(C_5H_5)_2TiCl \cdot C_2H_5AlCl_2$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ (1 : 9) с аллилхлоридом (в); $c_{Ti} = 3$ ммоль/л; $Sn/Ti = 10$; 20°

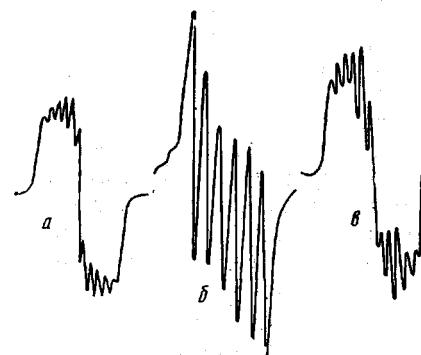


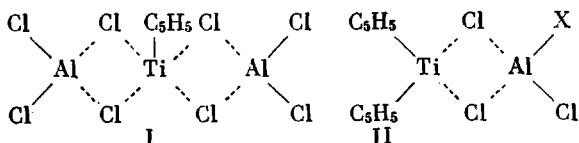
Рис. 4

растворителя экстракцией *n*-гептаном с выходом около 5% нами выделено желто-оранжевое вещество (т. пл. 208°), по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии идентифицированное как моноциклоцентадиенилтитантрихлорид. Механизм этой реакции, по-видимому, сходен с механизмом описанной Горзихом [24] реакции дициклопентадиенилтитандихлорида с четыреххлористым титаном.

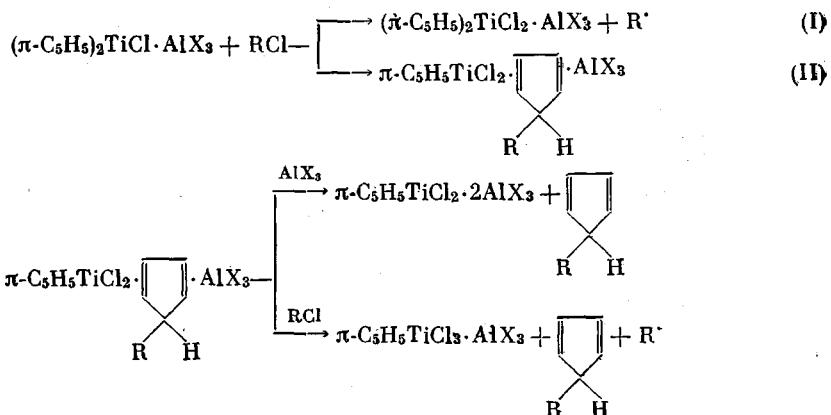
С другой стороны, комплексы моноциклоцентадиенильных производных трехвалентного титана, дающие одиннадцатикомпонентный сигнал ЭПР с *g*-фактором 1,972 (рис. 4, а) в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Sn(C_2H_5)_4 - AlCl_3$, могут образоваться не только при восстановлении $C_5H_5TiCl_3$ этиалюминийдихлоридом, но и путем непосредственного взаимодействия $(C_5H_5)_2TiCl$ либо его комплексов с треххлористым алюминием, вводимым в систему в значительном избытке. Последнее подтверждено тем, что в модельных условиях при взаимодействии треххлористого алюминия с дициклопентадиенилтитанмонохлоридом получен комплекс, также дающий одиннадцатикомпонентный сигнал ЭПР с *g*-фактором 1,972.

При смешении толуольного раствора $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с продуктами взаимодействия $Sn(C_2H_5)_4$ и $AlCl_3$ (1 : 1) в толуоле происходит восстановление титана, но образующийся при этом комплекс дает шестикомпонентный сигнал ЭПР с *g*-фактором 1,976, общей шириной спектра $\Delta H = 39,5$ э и константой сверхтонкого расщепления $a = 4,5$ э (рис. 4), полностью идентичный сигналу трехвалентного титана, образующегося в системе $(C_5H_5)_2TiCl_2 - C_2H_5AlCl_2$ при низких соотношениях Al/Ti . В соответствии с литературными данными, одиннадцатикомпонентный сигнал отвечает

комплексу I, в котором неспаренный электрон взаимодействует с двумя атомами алюминия, а шестикомпонентный — комплексу II [25–28]



Разрушение ценовой структуры может происходить и в актах окисления «голубого комплекса» II галоидорганическими соединениями с подвижным атомом хлора [26–28]. Процессы такого типа наблюдались нами при частичном окислении комплекса $(C_5H_5)_2TiCl_2-AlCl_3$ аллилхлоридом в присутствии девятикратного (по отношению к титану) избытка диэталюминийхлорида (рис. 4). Однако в процессе окисления комплекса II такими сильными окислителями, как трифенилхлорметан и четыреххлористое олово [29], ценовая структура не разрушается. Имеющиеся в настоящее время данные о процессах гомолитического окисления комплекса II дихлорэтаном [26], хлористым метиленом [27], трифенилхлорметаном и четыреххлористым оловом [29] свидетельствуют о том, что разрушение дициклопентадиеновой структуры происходит, по-видимому, только в тех случаях, когда в актах окисления трехвалентного титана образуются достаточно активные радикалы, способные присоединяться в клетке растворителя к π -циклопентадиенильным группам. Последовательность указанных превращений может быть представлена следующей схемой:



Направление превращений в системе $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2-AlX_3-RCl$ определяется природой группы R и мольным соотношением RCl/Ti .

Таким образом, видно, что в процессе полимеризации этилена на системе $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2-Sn(C_2H_5)_4-AlCl_3$ в среде толуола и хлористого этила треххлористый алюминий взаимодействует как с тетракилоловом, так и с дициклопентадиенильными соединениями титана, причем ситуация еще более осложняется, если в некоторых актах принимают участие присутствующие в сфере реакции хлорсодержащие модификаторы или растворитель.

Экспериментальная часть

Методика полимеризации этилена в среде хлористого этила, очистка растворителей, этилена и компонентов катализатора описаны ранее [29–31]. Молекулярный вес полиэтилена рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ [32]. Характеристическую вязкость определяли в декалине при 135° . Мессбауэровские спектры снимали на установке с постоянной скоростью. Источник γ-лучей в виде $Sn^{119m}O_2$ находился при комнатной температуре, а образцы в кюветах из органического стекла — при температуре жидкого азота. Изомерные сдвиги даются относительно $Sn^{119m}O_2$. Оловоорганические соединения приготавливали из необогащенного изотопом

Sn^{119} олова. Методика приготовления образцов и работы с ними исключала действие воздуха и влаги. Статистическая ошибка измерений не превышала 0,5%. Спектры ЭПР записывали на приборе ЭПР-2 ИХФ АН СССР с использованием специальных кювет.

Выводы

1. Каталитическая система $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ в среде хлористого этила в относительно мягких условиях полимеризует этилен. Замена треххлористого алюминия на этилалюминийхлорид или диэтилалюминийхлорид приводит к резкому возрастанию активности катализатора, но полимеризация протекает нестационарно.

2. Ограничение цепи при полимеризации протекает с участием AlCl_3 , или $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. Оловоорганические соединения в реакциях ограничения цепи участия не принимают.

Методами ядерного γ -резонанса и ЭПР изучены превращения в трехкомпонентной системе $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$. Показано, что треххлористый алюминий выполняет функции переносчика алкильной группы от олова к титану. Кроме того, он принимает участие в процессе разрушения целевой структуры дициклопентадиенильных соединений титана. Рассмотрен возможный механизм указанных превращений.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Carrick, R. W. Kluiber, E. F. Bonner, L. H. Warfman, F. M. Rugg, J. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3883, 1960.
2. W. L. Carrick, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6455, 1958; Chem. and Engng. News, 36, 46, 1958.
3. W. L. Carrick, A. G. Chasar, J. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5319, 1960.
4. G. W. Phillips, W. L. Carrick, Химия и технол. полимеров, 1961, № 11, 3; J. Amer. Chem. Soc., 84, 920, 1962; J. Polymer Sci., 59, 401, 1962.
5. H. J. de Liefde Meijer, J. W. G. vanden Hurk, G. J. M. van der Kerk, Recueil trav. chim., 85, 1018, 1966.
6. Швед. пат. 205755, 1966; РЖХим., 1967, 14C128П; Пат. ФРГ 1105167, 1961; РЖХим., 1962, ГОП171; Голланд. пат. 120058, 1965; РЖХим., 1967, 14C247П.
7. Takamijasuo, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 234, 1962; Repts. Cort. chem., Ind. Res. Inst., Tokyo, 57, 213, 1962; РЖХим., 1963, 4C41.
8. F. B. Joyner, Пат. США 3072634, 1963; РЖХим., 1964, 19C153П.
9. M. Roha, L. C. Kreider, M. R. Frederick, W. L. Beebe, J. Polymer Sci., 38, 51, 1959.
10. Ashikagi Nobuyuki, Honda Masakazu, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 767, 1961.
11. Бельг. пат. 620387, 1962; РЖХим., 1966, 24C172П; Бельг. пат. 620081, 1962; РЖХим., 1965, 18C142.
12. С. В. Шулындина, Диссертация, 1966.
13. А. К. Шилова, С. В. Шулындина, Г. И. Сотникова, Высокомолек. соед., А9, 808, 1967.
14. Франц. пат. 1388997, 1965; РЖХим., 1966, 6C159П.
15. Л. Н. Распопов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, И. В. Еремина, Высокомолек. соед., 7, 1301, 1965.
16. О. А. Осипов, О. Е. Каширенинов, Ж. общ. химии, 32, 1717, 1962.
17. W. P. Neuman, R. Schick, R. Köster, Angew. Chemie, 76, 380, 1964.
18. М. Ф. Шостаковский, В. З. Анненкова, А. К. Халилиуллин, Р. Г. Мирсков, А. И. Июткин, Высокомолек. соед., А13, 763, 1971.
19. R. Parish, C. E. Johnson, Chem. Phys. Letters, 6, 239, 1970.
20. А. В. Топчиев, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Пласт. массы, 1962, № 12, 3.
21. Л. Л. Стоцкая, И. Ф. Лещева, Б. А. Кренцель, Нефтехимия, 4, 43, 1964.
22. Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 151, 295, 1963.
23. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, изд-во «Химия», 1969.
24. R. G. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4744, 1958; 82, 4211, 1960.
25. А. Е. Шилов, А. К. Шилова, Б. Н. Бобков, Высокомолек. соед., 4, 1688, 1962; Т. С. Джабиров, А. Е. Шилов, Ж. структ. химии, 6, 302, 1965.
26. Э. А. Фушман, Диссертация, 1966.

27. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Н. М. Семенова, А. Е. Шилов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 267.
28. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., 121, 70, 1969; J. Organomet. Chem., 17, 83, 1969.
29. П. Е. Матковский, Т. С. Джабиев, Ф. С. Дьячковский, Г. А. Бейхольд, Х.-М. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А13, 1762, 1971.
30. П. Е. Матковский, Г. П. Белов, Л. Н. Руссиян, А. П. Лисицкая, Ю. В. Киссин, Т. И. Соловьева, А. А. Брикенштейн, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А12, 2286, 1970.
31. О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, И. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 715, 1963.
32. P. S. Francis, R. C. Cooke, J. H. Elliot, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.

ON THE REACTIONS IN THE CATALYST
 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ DURING
 POLYMERIZATION OF ETHYLENE IN ETHYL CHLORIDE

*P. E. Matkovskii, L. N. Russyan, G. A. Beikhold,
 F. S. D'yachkovskii, T. I. Larkina, Kh.-M. A. Britkenshtein,
 [N. M. Chirkov]*

Summary

Under relatively mild conditions the catalytic system $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ in ethyl chloride polymerizes ethylene. Substitution of AlCl_3 by ethylaluminium dichloride or diethylaluminium chloride increases sharply the activity of the catalyst, but polymerization proceeds under nonsteady-state conditions. The chain termination during ethylene polymerization occurs with participation of AlCl_3 or $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. Tin-organic compounds do not participate in the chain termination reactions. The minimum value of the constant of the chain propagation rate at 20° has been found equal to 60 l/molesec. The transformations in the three-component system $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{AlCl}_3$ have been studied by the nuclear gamma resonance and ESR methods. It is shown that AlCl_3 acts as a carrier of an alkyl from tin to titanium and also participates in the breaking of the cenic structure of dicyclopentadienyl compounds of titanium. A possible mechanism of these transformations is considered.