

УДК 541.64:547.313:546.621

О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ТРЕХХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

П. Е. Матковский, В. Н. Белова, Ф. С. Дьячковский

Методом ЭПР изучены продукты реакции этилена с AlCl_3 и TiCl_4 или VOCl_3 . Показано, что иницирование олигомеризации этилена AlCl_3 при $80-90^\circ$ в n -гептане протекает в результате двухэлектронного переноса по схеме: $\text{Cl}_2\text{Al}^+ \parallel \text{AlCl}_4^- + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+ \parallel \text{AlCl}_4^-$.

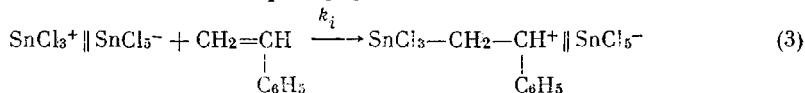
Исследования Цорна и сотр. [1, 2] привели к выводу о том, что активным катализатором олигомеризации этилена является не безводный хлористый алюминий, а продукт реакции его с этиленом и водой, неизбежно присутствующей в неконтролируемых количествах в реакционной среде. Предполагалось, что иницирование олигомеризации этилена протекает по схеме



Однако в дальнейшем было показано, что сокаталитическое действие воды состоит в разделении ионных пар при взаимодействии между сольватированными растворителем s и гидратированными контактными ионными парами. Так, при инициировании катионной полимеризации стирола SnCl_4 потенциально активные центры образуются по реакции [3]



На основании кинетических данных предполагалось, что собственно иницирование полимеризации происходит в результате взаимодействия гидратированных ионов с мономером [3]



В работах Плеша [4] и других авторов [5, 6] по катионной полимеризации олефинов, стирола, 1,1-дифенилэтилена в присутствии галогенидов непереходных и переходных металлов также предполагалась возможность иницирования катионной полимеризации в результате взаимодействия мономеров с катионом металла в потенциально активном центре. Можно было предположить, что иницирование катионной полимеризации этилена AlCl_3 происходит аналогично.

Настоящая работа посвящена непосредственному обоснованию применимости схемы (3) при катионной олигомеризации этилена. Для обоснования этого пами изучена олигомеризация этилена в спектрально чистом и осущенном n -гептане в присутствии AlCl_3 (30 г/л) при 90° и давлении этилена 15–20 ат. Кинетические кривые олигомеризации этилена в указанных выше условиях приведены на рис. 1. Видно, что скорость олигомеризации постепенно увеличивается, достигает некоторого максимального значения, после чего в течение длительного промежутка времени остается неизменной. Замечено, что в процессе олигомеризации этилена происходит

растворение AlCl_3 . Однако после прекращения олигомеризации (длительность реакции 2 часа) реакционная масса в инертной атмосфере постепенно расслаивалась — происходило осаждение темно-красной смелообразной однородной массы (в дальнейшем эту массу мы называем осадком). Под действием кислорода воздуха и воды этот осадок разогревался до 50–80°. Анализ на хлор показал, что осадок содержит практически весь хлор в ионносвязанном виде, который был введен в реактор вместе с AlCl_3 . Отобранные в инертной атмосфере пробы осадка,

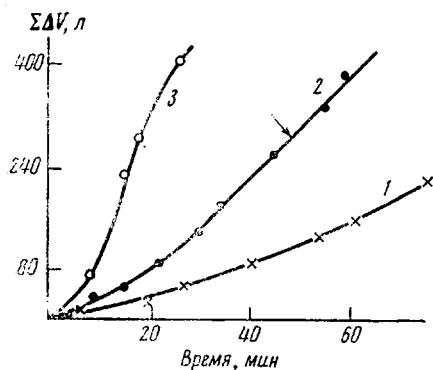


Рис. 1

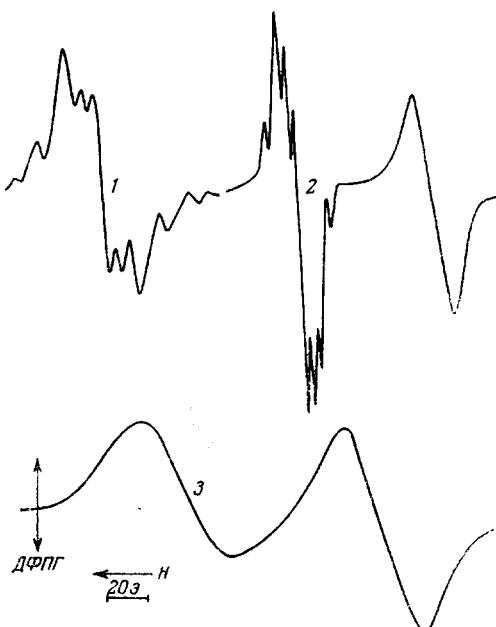


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расходования этилена в процессе олигомеризации в присутствии AlCl_3 (1, 2) и $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (3), AlCl_3 , г: 1 – 4, 4, 2 – 6, 8 (90°, 0,2 л н-гептана, давление этилена 20 ат; стрелкой указан момент ввода в зону реакции 0,3 г TiCl_4 ; $\Sigma\Delta V$ – расход этилена к данному моменту времени)

Рис. 2. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия этилена с AlCl_3 (1) и TiCl_4 (2, 3) при 90° и давлении этилена 20 ат

выделенного через 2 часа после начала реакции, дают сигнал ЭПР с ярко выраженной сверхтонкой структурой (СТС) и g -фактором 2,0036 (рис. 2, спектр 1). Парамагнитные частицы в процессе олигомеризации этилена образуются, видимо, в результате циклизации олигомеров этилена, ароматизации циклов и конденсации алкилароматических углеводородов. Образование такого типа соединений наблюдалось методом спектрофотометрии (полоса при 565 нм) при изучении олигомеризации пропилена в присутствии AlCl_3 при 80–150° [7], а также при ароматизации парафинов C_3 – C_5 в присутствии хлорированной окиси алюминия [8].

Парамагнитные частицы, очевидно, представляют собой катион-радикалы алкилароматических углеводородов, стабилизированные противоионами Al_2Cl_7^- или AlCl_4^- . Наличие СТС в спектрах ЭПР обусловлено делокализацией неспаренных электронов на ядрах алюминия и протонов ароматического углеводорода в ионной паре.

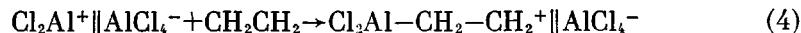
Введение в процессе олигомеризации в зону реакции TiCl_4 или VOCl_3 сопровождается значительным тепловым эффектом, но не влияет на скорость олигомеризации. В спектре ЭПР осадка, выделенного из реакционной смеси, после прибавления на 55-й мин. четыреххлористого титана (1,6 г/л), наряду с описанным выше сигналом ароматического катион-радикала, появляется синглетный сигнал ЭПР $\Delta H=37,6$ э и g -фактором, равным 1,9260, обусловленным трехвалентным титаном (рис. 2, спектр 2).

В контрольных опытах было показано, что при 90° ни этилен в отсутствие AlCl_3 , ни AlCl_3 в отсутствие этилена не восстанавливают TiCl_4 . Че-

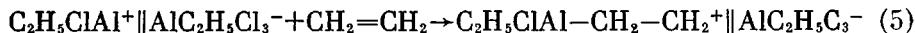
тыреххлористый титан не восстанавливается и катион-радикальными парамагнитными продуктами. Этот вывод следует из того, что введение $TiCl_4$ в зону реакции на стадии инициирования через 5–10 мин. после начала реакции, когда катион-радикальные парамагнитные продукты отсутствуют, также сопровождается образованием $TiCl_3$. При этом, однако, в спектре ЭПР наблюдаются две линии с g -факторами 1,9260 и 1,9790 и $\Delta H=37,6$ и 44,3 э соответственно (рис. 2, спектр 3). Сигнал ЭПР с g -фактором 1,9260 и $\Delta H=37,6$ э обусловлен изолированными ионами трехвалентного титана. Предполагают, что диамагнитная изоляция наблюдаемых ионов $TiCl_3$ обеспечивается ионами алюминия [9]. Спектр ЭПР с g -фактором 1,9790 и $\Delta H=-44,3$ э, вероятно, обусловлен алкильными производными $TiCl_3$, или комплексами $TiCl_3$, с исходным $AlCl_3$, на поверхности кристаллов треххлористого алюминия [9].

При 80–90° система $AlCl_3$ – этилен в гептане в процессе олигомеризации восстанавливает и трихлорокись ванадия. Осадок, выделенный из продуктов олигомеризации этилена после прибавления трихлорокиси ванадия, дает восьмикомпонентный сигнал ЭПР с g -фактором 1,986, появление которого обусловлено образованием $VOCl_2$ [10]. Ни в одном из рассмотренных выше случаев парамагнитные продукты в растворе (n -гептан – олигомер) не были обнаружены. Эти наблюдения приводят к выводу о том, что в процессе олигомеризации этилена в присутствии $AlCl_3$ образуются алюминийорганические соединения, которые алкилируют четыреххлористый титан (или $VOCl_3$) и тем самым обуславливают их восстановление.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что алюминийорганические соединения и активные центры олигомеризации образуются одновременно в реакциях этилена с треххлористым алюминием в результате переноса по схеме



Еще более вероятен предлагаемый механизм инициирования олигомеризации этилена под действием этиалюминийдихлорида



Олигомеризация этилена в n -гептане на этиалюминийдихлориде при 80–90° приводит к продуктам такого же типа, как и в случае олигомеризации этилена в присутствии треххлористого алюминия. В этом случае особенно очевидна неприемлемость схемы (1) для объяснения механизма инициирования катионной олигомеризации этилена, так как этиалюминийдихлорид при 80–90° гидролитически неустойчив и сокатализ водой по типу схемы (1) маловероятен.

Олигомеризацию этилена изучали на установке высокого давления УВД-6П-150 (КБ ИХФ АН СССР) в реакторе из нержавеющей стали 1X18H9T с приспособлением для отбора проб при постоянной температуре и интенсивном перемешивании. Спектрально-чистый n -гептан, полученный тщательной очисткой технического n -гептана по методике [11], после осушки молекулярными ситами и натрием содержал не более 0,0005 вес.-% влаги.

Треххлористый алюминий перед употреблением возгоняли, а $TiCl_4$ и $VOCl_3$ подвергали вакуумной дистилляции.

Спектры ЭПР записывали на приборе ЭПР-2 (ИХФ АН СССР) с использованием специальных кювет.

Отделение института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zorn, Angew. Chemie, 60, 185, 1948.
 2. Ф. Азингер, Химия и технологияmonoолефинов, Гостоптехиздат, 1960, стр. 599.
 3. M. Kucera, J. Macromolec. Sci., A7, 1611, 1973.
 4. P. H. Plesh, Makromolek. Chem., 175, 1065, 1974.
 5. P. Lopour, M. Marek, Makromolek. Chem., 134, 23, 1970; J. Organomet. Chem., 78, 69, 1974.
 6. G. Sauvet, J. P. Vairon, P. Sigwalt, Bull. Soc. chim. France, 1970, 4031.
 7. Imanaka Tosinobe, Kisimoto Keiti, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 85, 819, 1964.
 8. S. M. Csicsery, Пат. США 3296324, 1967; 3374281, 1968; Chem. and Engng News, 47, 71, 1969.
 9. Н. Г. Максимов, Е. Г. Кушнарева, В. А. Захаров, В. Ф. Ануфриенко, П. А. Ждан, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 15, 738, 1974.
 10. П. Е. Матковский, Г. А. Бейхольд, Т. С. Джабиев, Ж. А. Зиненко, Н. М. Чирков, А. Е. Шилов, Ж. общ. химии, 42, 1979, 1972.
 11. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители Изд-во иностр. лит., 1958.
-