

УДК 541.64:547(256.2+313.2)

**МЕТАЛЛОГРАНИЧЕСКИЕ ТИТАНАЛЮМИНИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ
С ФЕНОКСИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

Щегот К., Новаковска М., Крюгер А.

Исследовали реакцию образования металлоганических Ti—Al-комплексов, содержащих феноксилиганды. Критериям оценки образования катализического комплекса приняты степень восстановления титана, а также его активность в процессе полимеризации этилена. Определили оптимальные параметры образования катализически активных комплексов, отличающихся количеством феноксилигандов. Результаты исследования кинетики полимеризации этилена позволили дать оценку влияния феноксилигандов на элементарные реакции полимеризации. Анализ полученных результатов показал, что присутствие OC_6H_5 -лигандов облегчает перегруппировку энергетических уровней, благодаря π -сопряжению электронной пары атома кислорода с ароматическим кольцом. Это влияет на понижение энергетического барьера реакции внедрения олефина по связи Ti—C.

В обширной литературе, касающейся полимеризации непредельных соединений, нет достаточной информации об активности металлоганических комплексов, содержащих феноксилиганды. Эта информация содержится главным образом в патентной литературе. Например, в итальянских и немецких патентах [1–3] сообщается о полимеризации олефинов $\text{C}_2\text{—C}_{10}$, которую катализируют системы, полученные из $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_3$ и алюминийорганических соединений. Сообщалось, что ортоитанаты $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ (R — арил, X — галоген) в сочетании с комплексами Гриньара [4, 5] или алюминийорганическими соединениями [6] катализируют полимеризацию и сополимеризацию олефинов. В патентной литературе можно найти результаты исследований с применением $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [7] в качестве компонента систем, катализирующих полимеризацию этилена и других α -олефинов. В 1961 г. появилось сообщение [8] о получении полиолефинов с высокой степенью кристалличности в присутствии катализатора, полученного из Al , TiCl_4 и $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$. В работе [9] показана возможность применения катализического комплекса состава $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ для полимеризации изопрена, а в работе [10], применяя $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в качестве восстановительного агента, получили полизопрен с высокой степенью кристалличности. Заслуживает внимания применение соединений $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_{4-n}\text{Cl}_n$ в сочетании с другими металлоганическими соединениями в качестве катализаторов полимеризации эпоксидных соединений [11], а в сочетании с фосфорными соединениями — особо активных катализаторов для промышленного производства эпоксидных смол [12, 13].

В 70-х годах появились два сообщения [14, 15], в которых сравнивали катализическую активность арилокси- и алcoxсиметаллоганических комплексов в процессе полимеризации этилена. В первом из них [14] показано, что комплексы с феноксилигандами проявляют большую катализическую активность. Однако из сообщения [15] следует, что катали-

тическая активность обеих групп металлорганических комплексов сравнима. Как в том, так и в другом случаях проводили лишь частичные исследования комплексов Ti – Al с феноксилигандами.

По сравнению с акцепторными лигандами (хлор) феноксилиганды в металлорганическом комплексе несомненно уменьшают частичный заряд на атоме титана, что не может не сказаться на каталитической активности комплекса в реакциях полимеризации. Поэтому установление корреляции между каталитической активностью и частичным зарядом атома титана в металлорганическом комплексе Ti – Al может дать новую информацию о механизме каталитической полимеризации олефинов.

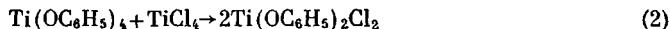
Цель настоящей работы – исследование влияния феноксилигандов титана на каталитическую активность металлорганических комплексов Ti – Al в процессе полимеризации этилена. Исследовали каталитические комплексы, содержащие различные количества феноксигрупп (от одной до четырех), что имело целью изменить электронную плотность на атоме титана.

Фениловые эфиры ортотитановой кислоты и их хлорпроизводные являются кристаллическими телами, слабо растворимыми в углеводородах. Поэтому в реакции образования комплекса



в углеводородной среде концентрация дифеноксидихлортитана очень мала, что неблагоприятно влияет на скорость образования комплекса. Представлялось необходимым исследование этой реакции и определение условий, обеспечивающих образование наибольшего количества активных центров.

Дифеноксидихлортитан, использованный в реакции (1), получали по реакции (2), протекающей в гетерогенной системе



Для реакции (2) было также необходимо установить условия полного превращения исходных веществ. Четыреххлористый титан, если он присутствует среди исходных веществ реакции (1), реагирует с алюминийорганическим соединением, образуя в конечном счете классический каталитический комплекс Ti–Al на твердом TiCl_3 , поэтому примеси исходных веществ в $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ будут приводить к образованию смеси различных каталитических комплексов.

Необходимые для контроля реакции (2) определения степени превращения исходных веществ оказались невыполнимыми. Хроматографический анализ продукта реакции (2) не удалось осуществить из-за высокой температуры кипения $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$. Непосредственное определение активных центров в комплексе K^+ (реакция (1)) никем до сих пор не осуществлено; поэтому в качестве критерия оценки хода реакций (1) и (2) принимали каталитическую активность комплекса K^+ в процессе полимеризации этилена, которую сравнивали с активностью комплекса, полученного с применением дифеноксидихлортитана, приготовленного другим методом [16]



Реакция (3) обеспечивает полное превращение TiCl_4 путем удаления HCl из сферы реакции.

Каталитический комплекс, полученный с использованием продукта реакции (2), будет в дальнейшем обозначен символом А, а полученный с использованием продукта реакции (3) – символом В.

Тетрафеноксититан получали по методике, описанной в работе [17]. Синтез каталитических систем проводили в среде гексана по методике, описанной в работе [15]. Диизопропилюминийхлорид – 65%-ный раствор в гексане. Четыреххлористый титан перегнан над медным порошком, т. кип. 126°. В качестве растворителя применяли экстракционный бензин с т. кип. 66–68°, содержащий менее 50 ppm кислородных соединений в пересчете на H_2O . В качестве инертного газа использовали технический азот, очищенный от кислородных примесей над натрием, нанесенным на Al_2O_3 . Таким же образом очищали мономер – пиролитический этилен.

Количество титана(III) в исследованных каталитических системах по отношению к исходному количеству титана(IV) (степень восстановления титана) определяли потенциометрическим методом, применяя в качестве окислителя раствор, содержащий ионы $\text{Fe}^{(III)}$.

Полимеризацию этилена проводили в бензине при 50° по методике, описанной в работе [15]. Молекулярную массу ПЭ рассчитывали по уравнению $[\eta] = KM^\alpha$ на основе определения характеристической вязкости растворов в декalinе при 135° [18].

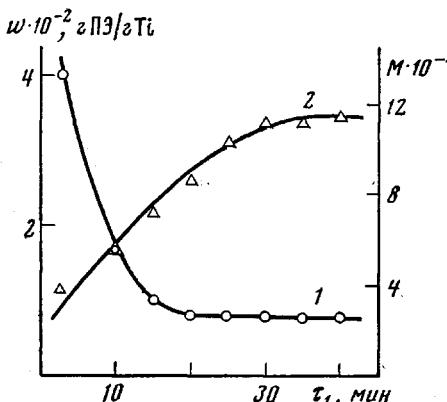


Рис. 1

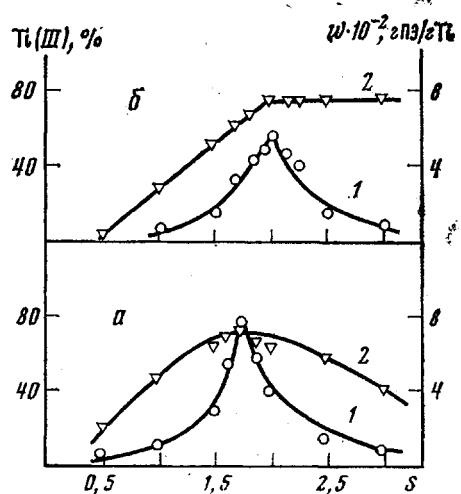


Рис. 2

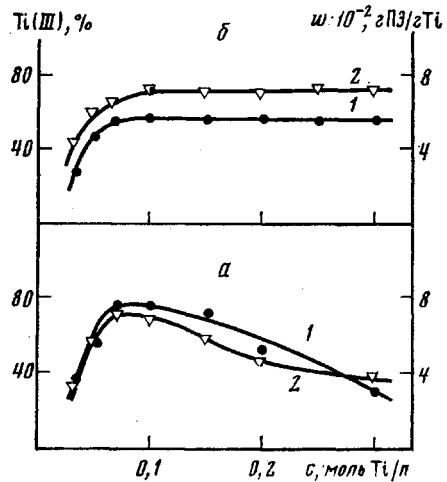


Рис. 3

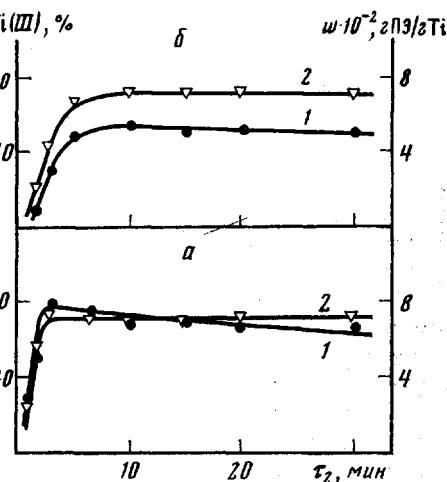


Рис. 4

Рис. 1. Выход (1) и ММ (2) ПЭ как функция времени реакции (1). Мольное соотношение $S=2.0$, концентрация титана $c=0.1$ моль Ti/l , время активации комплекса $\tau_2=10$ мин, концентрация катализатора $n=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l , время полимеризации 30 мин

Рис. 2. Выход ПЭ (1) и степень восстановления титана (2) как функция S : а - комплекс А: $c=0.1$ моль Ti/l , $\tau_1=30$ мин, $\tau_2=5$ мин, $n=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l , $t=30$ мин; б - комплекс В: $c=0.2$ моль Ti/l , $\tau_1=15$ мин, $n=2 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l , $t=30$ мин

Рис. 3. Выход ПЭ (1) и степень восстановления титана (2) как функция концентрации титана в реакции (2): а - комплекс А: $S=1.75$, $\tau_1=30$ мин, $\tau_2=5$ мин, $n=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l , $t=30$ мин; б - комплекс В: $S=2.0$, $\tau_1=15$ мин, $n=2 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l , $t=30$ мин

Рис. 4. Выход ПЭ (1) и степень восстановления титана (2) как функция времени активации комплекса: а - комплекс А: $S=1.75$, $c=0.07$ моль Ti/l , $\tau_1=30$ мин, $n=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l , $t=30$ мин; б - комплекс В: $S=2.00$, $c=0.2$ моль Ti/l , $n=2 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l , $t=30$ мин

С увеличением времени получения дифеноксидихлортитана (реакция (2)) выход ПЭ в присутствии комплекса А уменьшается. Одновременно увеличивается ММ полимера (рис. 1). Обе величины достигают постоянных значений через 30 мин. Эти изменения свидетельствуют о неполном превращении исходных веществ в начальной фазе реакции (2). Результаты, представленные на рис. 1, позволяют, однако, сделать вывод о том, что в случае, когда реакция (2) длится дольше 30 мин, $TiCl_4$ претерпевает

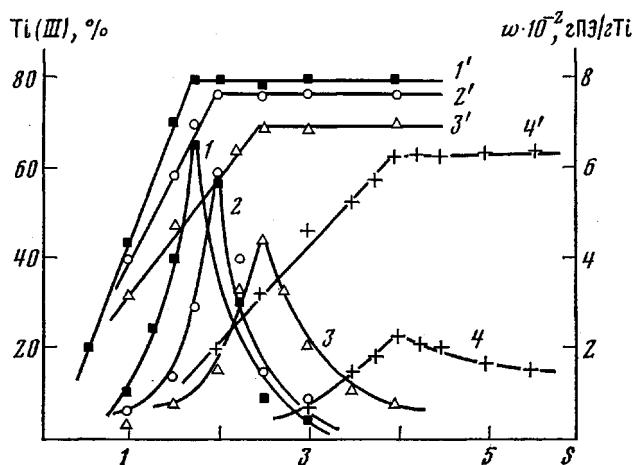


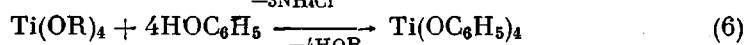
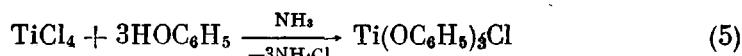
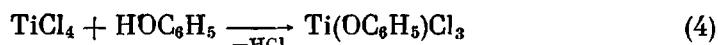
Рис. 5. Выход ПЭ (1–4) и степень восстановления титана (1'–4') как функция мольного соотношения Al:Ti в комплексе: $c=0,1$ моль Ти/л, $t_2=15$ мин, $n=2 \cdot 10^{-3}$ моль Ти/л, $t=50^\circ$; 1, 1' – $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, 2, 2' – $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, 3, 3' – $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$, 4, 4' – $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$

полное превращение. Поэтому для сравнения с комплексом В в комплексе А использовали $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, полученный за первые 30 мин.

Для исследования реакции (1) определяли степень превращения дифеноксидхлортитана в катализическом комплексе и выход ПЭ как функции следующих параметров получения комплексов А и В: мольное отношение компонентов Al:Ti=S (рис. 2), концентрация титана (рис. 3), время реакции (рис. 4).

Как комплекс А, так и комплекс В образуются только при определенном мольном отношении компонентов (рис. 2). Максимальный выход ПЭ достигается при оптимальном отношении Al:Ti. Для комплекса А выход полимера немного выше при несколько меньшем отношении Al:Ti по сравнению с комплексом В. Это наблюдение, а также труднообъяснимый ход восстановления титана (рис. 2) наводят на мысль о том, что в катализической системе, кроме характерного комплекса с лигандами $-\text{OC}_6\text{H}_5$, присутствует также комплекс, не содержащий этих лигандов, т. е. образовавшийся из TiCl_4 и алюминийорганического соединения. Сравнение результатов исследования остальных параметров подтверждает это предположение (рис. 3, 4). Комплекс А образуется быстрее (рис. 4) и требует меньшей концентрации компонентов (рис. 3).

Из результатов, представленных на рис. 1–4, следует, что в случае реакции комплексообразования с использованием титаната, полученного в реакции (2) (комплекс А), мы имеем дело с неоднородной катализической системой. Это свидетельствует о том, что в реакции (2) образуется титанат, содержащий примесь непрореагировавшего TiCl_4 . Поэтому в дальнейших исследованиях использовали титанаты, полученные в реакциях, обеспечивающих полное превращение четыреххлористого титана [19].



Исследовали реакцию образования еще трех катализических комплексов, получаемых в реакции (7). Как и раньше, в качестве критерия использовали степень восстановления титана в комплексе и его активность

Таблица 1

Каталитическая активность различных комплексов

Комплексы	Параметры уравнений (8) и (9)				Каталитическая активность комплексов	
	a_1	b_1	a_2	b_2	$\lim_{c \rightarrow \infty} w_c = \frac{1}{b_1}$	$\lim_{t \rightarrow \infty} w_t' = \frac{1}{b_2}$
Ti(OC ₆ H ₅)Cl ₃ +Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,0172	1,4512	0,0246	1,4715	0,6891	0,6796
Ti(OC ₆ H ₅) ₂ Cl ₂ +Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,0539	1,5275	0,0429	1,6192	0,6547	0,6176
Ti(OC ₆ H ₅) ₃ Cl+Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,0235	2,1630	0,1858	1,9167	0,4623	0,5217
Ti(OC ₆ H ₅) ₄ +Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,0201	3,4710	0,1562	3,2543	0,2881	0,3073

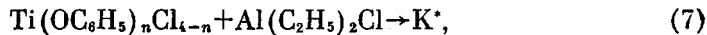
Таблица 2

Константы скоростей элементарных реакций и другие величины, характеризующие исследованные каталитические комплексы

Комплексы	$n \cdot 10^3$, моль/л	\bar{P}_0	b	k_p	k_r	k_d	k_m	$n_0 \cdot 10^4$, моль/л	X^* , %	A
				л/моль·мин						
Ti(OC ₆ H ₅)Cl ₃ +Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	2	519	61,22	540±9	0,56	0,36	83±14	17,54	87,7	2394
Ti(OC ₆ H ₅) ₂ Cl ₂ +Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	2	1200	63,18	1017±26	0,52	0,33	96±15	7,98	39,9	2168
Ti(OC ₆ H ₅) ₃ Cl+Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	2	2263	62,61	2194±72	0,59	0,38	138±18	2,99	14,9	1555
Ti(OC ₆ H ₅) ₄ +Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	2	4917	67,6	3163±73	0,39	0,25	268±54	0,74	3,7	819

* X — доля катализатора, образующего активные центры.

в полимеризации этилена



где $n=1-4$.

Степень восстановления Ti(IV) в Ti(III) достигает максимального значения при разных мольных отношениях Al:Ti в зависимости от количества феноксигрупп в молекуле титанового соединения (рис. 5). Как следует из рис. 5, мольное отношение Al:Ti, при котором степень восстановления титана достигает максимальной величины, увеличивается с возрастанием количества группы $-\text{OC}_6\text{H}_5$, в то время как максимальные значения количества Ti(III) уменьшаются. Присутствие групп $-\text{OC}_6\text{H}_5$ тормозит не только алкилирование, но и восстановление титанового компонента комплекса. Как и ожидалось, величины мольного отношения Al:Ti, равные соответственно 1,75; 2,00; 2,50 и 4,00, при которых достигается максимальное содержание Ti(III), обеспечивали достижение самого большого выхода ПЭ. Эти мольные отношения оказались оптимальными (рис. 5).

Рост выхода ПЭ в начальной фазе увеличения мольного отношения Al:Ti определяется увеличением количества Ti(III) в комплексе (увеличение концентрации активных центров) вплоть до достижения максимума при определенном отношении Al:Ti. При дальнейшем увеличении отношения Al:Ti выше оптимальной величины избыток алюминийорганического соединения в среде полимеризации уменьшает катализическую активность комплекса (падение выхода полимера), несмотря на то, что степень восстановления титана не изменяется. Вероятно, увеличение количества алюминийорганического соединения выше оптимальной величины по отношению к титановому компоненту комплекса приводит к уменьшению количества активных центров путем дальнейшего восстановления Ti(III) в Ti(II) или способствует образованию нового неактивного комплекса. Избыток алюминийорганического соединения может также адсорбироваться на поверхности катализатора, блокируя доступ мономера к активным центрам.

Из вышесказанного следует, что для каждой из исследованных металлоорганических систем Ti-Al активным катализатором является только такой комплекс, который получен в реакции (7) при определенном оптимальном соотношении компонентов. Скорость достижения равновесия при образовании активного комплекса в реакции (7) зависит от концентрации и температуры. Поэтому исследовали влияние этих параметров на степень восстановления титана в комплексе. Показано, что при образовании комплекса по реакции (7) максимальная степень восстановления титана достигается при концентрации титанатов $c \geq 0,05$ и $T \geq 30^\circ$. Влияние указанных параметров образования комплексов на их катализическую активность характеризует экспериментально определенные функции

$$w_c = \frac{c}{a_1 + b_1 c} \quad (8)$$

$$w_{t'} = \frac{t'}{a_2 + b_2 t'}, \quad (9)$$

где c — концентрация титаната в реакции (7), моль/л, t' — температура этой реакции, a_1, b_1, a_2, b_2 — численные коэффициенты, определенные экспериментально (табл. 1).

Анализ функций (8) и (9) показывает, что с ростом концентрации титаната в комплексе и температуры реакции (7) растет катализическая активность комплекса. Пределы функций (8) и (9) для $c \rightarrow \infty$ и $t' \rightarrow \infty$, выраждающие максимальные выходы ПЭ, характеризуют катализическую активность исследуемых комплексов. Пределом функции (8) является $\lim_{c \rightarrow \infty} w_c = 1/b_1$, а функции (9) $\lim_{t' \rightarrow \infty} w_{t'} = 1/b_2$. Это означает, что величины

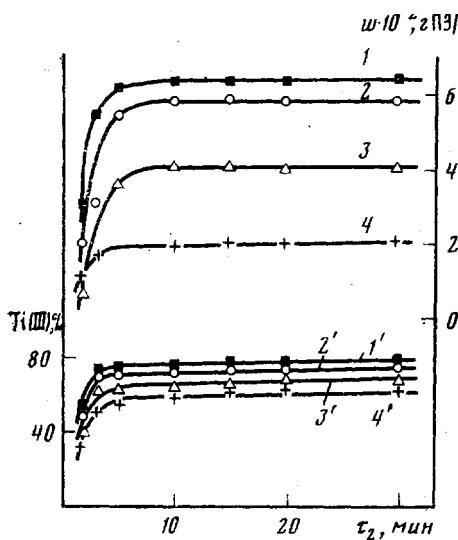


Рис. 6

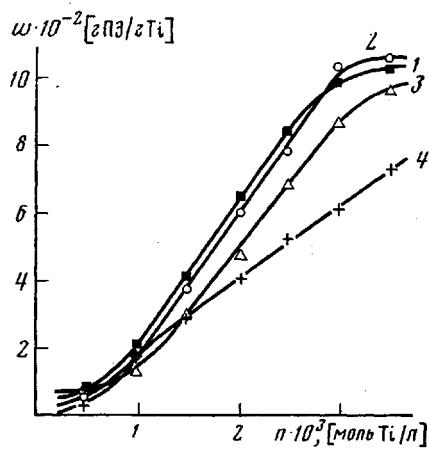


Рис. 7

Рис. 6. Выход ПЭ (1-4) и степень восстановления (1'-4') титана как функция времени активации комплекса: 1, 1' - $Ti(OCH_3)_3Cl_3$, $S=1,75$, $\tau_2=15$ мин, $n=2 \cdot 10^{-3}$ моль Ti/l; 2, 2' - $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $S=2,00$; 3, 3' - $Ti(OCH_3)_3Cl$, $S=2,50$; 4, 4' - $Ti(OCH_3)_4$, $S=4,00$

Рис. 7. Влияние концентрации катализатора на выход ПЭ: $\tau_2=15$ мин, $t=30$ (1-3), 120 мин (4); обозначения и параметры см. на рис. 6

Рис. 8. Выход ПЭ (1-4) и ММ (1'-4') как функции времени полимеризации; обозначения и параметры см. на рис. 6

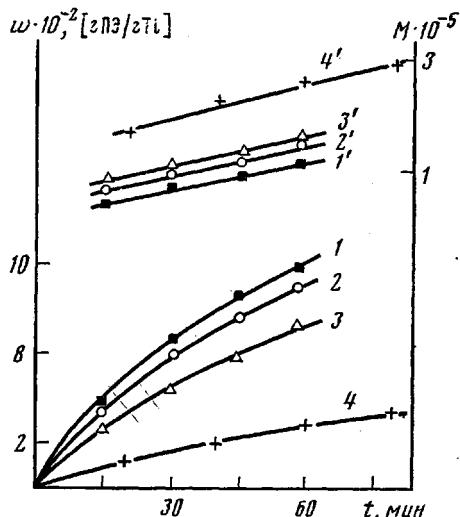


Рис. 8

$1/b_1 \approx 1/b_2$ определяют максимально возможные выходы ПЭ, характеризующие активность комплексов (табл. 1).

В качестве оптимальных условий приняли концентрацию и температуру, при которых в реакции (7) получается комплекс с катализитической активностью равной $0,95 \cdot 1/b$, близкой к максимально возможной активности.

Результаты исследования времени и реакции образования комплексов на их активность приведены на рис. 6. Кинетический ход реакции (7) аналогичен для всех исследованных комплексов: после 10 мин образуются активные катализитические комплексы.

Следующим параметром, влияющим на полимеризацию этилена, является концентрация катализатора, определяющая количество активных центров в реакционной среде. Выход ПЭ линейно зависит от количества активных центров [15], как это следует из уравнения (10)

$$w = \frac{k_p}{k_r - k_d} n_0^* [1 - e^{-(k_r - k_d)[M] \cdot t}], \quad (10)$$

где k_p – константа скорости роста цепи полимера; k_r , k_d – константы скоростей реакций регенерации и дезактивации активных центров; n_0^* – начальная концентрация активных центров; $[M]$ – концентрация мономера; t – время полимеризации.

Линейный характер зависимости выполняется только в интервале концентраций катализатора $1 \cdot 10^{-3}$ – $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л для хлорариловых титанатов и выше $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л для $(C_6H_5O)_4Ti$ (рис. 7). Для концентраций катализатора ниже $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация центров роста полимера уменьшается, в частности из-за дезактивирующего влияния примесей, содержащихся в среде полимеризации. Причиной торможения полимеризации при концентрации титана выше $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л может быть слишком высокая концентрация активных центров по сравнению с концентрацией мономера в реакторе (ограничение скорости растворения этилена в растворителе).

Экспериментально определенные функции $w=f(t)$ для четырех исследованных комплексов, полученных в оптимальных условиях, представлены на рис. 8. Эти результаты позволили определить влияние количества лигандов $-OC_6H_5$ в каталитическом комплексе на стадиях: инициирования, роста и отрыва цепи.

Используя ранее предложенный механизм полимеризации этилена в присутствии $Ti - Al$ -органических комплексов [15], мы рассчитали константы скоростей элементарных реакций, а также другие данные, характеризующие каталитические системы (табл. 2).

Увеличение количества феноксилигандов в комплексе вызывает увеличение начальной степени полимеризации \bar{P}_0 , а также константы скорости роста цепи полимера k_p , в то время как начальная концентрация активных центров n_0^* и каталитическая активность комплексов А уменьшаются. Константы скоростей реакций регенерации k_r и дезактивации активных центров k_d в случае каталитической системы, полученной из тетрафеноксититана, в ~ 2 раза меньше констант, полученных для остальных систем. Константы скорости взаимодействия макрочастиц между собой k_m увеличиваются с ростом количества лигандов $-OC_6H_5$ в каталитической системе.

То обстоятельство, что величина тангенса угла наклона ($b=63,7 \pm 3$) в уравнении, описывающем рост степени полимеризации \bar{P} во времени, в 2 раза больше, чем величина b для систем, содержащих алкооксильные лиганды [15], объясняется, во всей вероятности, свойствами этих лигандов. Феноксилиганды, несомненно, затрудняют образование активных комплексов (увеличение мольного отношения $Al : Ti$, уменьшение концентрации центров роста цепи полимера) из-за стерических затруднений. Одновременно эти лиганды вызывают изменение природы активных центров, что проявляется помимо прочего в увеличении константы скорости реакции роста цепи полимера.

Присутствие феноксигрупп в комплексе должно вызывать изменение парциального заряда на атоме титана, что изменяет скорость образования комплекса олефина с активным центром, а также его прочность. С другой стороны, лиганды C_6H_5O по сравнению с «жесткими» лигандами хлора способны изменить электронную плотность на атоме титана в момент внедрения молекулы этилена по связи $Ti-C$. Присутствие феноксилигандов облегчает перегруппировку энергетических уровней благодаря возможности появления π -сопряжения электронной пары атома кислорода с ароматическим кольцом, влияя таким образом на понижение энергетического барьера реакции внедрения олефина по связи $Ti-C$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 873689 (Италия).
2. Пат. 1936201 (ФРГ).
3. Пат. 2013730 (ФРГ).
4. Пат. 74119982 (Япония).

5. Пат. 74119977 (Япония).
6. Пат. 79789 (ПНР).
7. Пат. 1358503 (Франция).
8. Пат. 2948712 (США).
9. *Takahashi H., Yamaguchi M.* Oska Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho.—Chem. Abstrs., 1964, v. 63, p. 6833.
10. Пат. 7250230 (Япония).
11. Пат. 7317679 (Япония).
12. Пат. 7317678 (Япония).
13. Пат. 7310958 (Япония).
14. *Санголов Ю. А., Ильясова А. И., Минскер К. С.* Полимеризация этилена в присутствии аллокси-(арокси)титантихлоридов и триизобутилалюминия.—Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 772.
15. *Nowakowska M., Chał K., Makowski M., Marcinkevich K., Maysner L.* Катализическая активность Al—Ti-комплексов как функция электронодонорности аллоксидных лигандов.—Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2243.
16. *Frazer M. J., Goffer Z. J.*—Inorg. nucl. Chem., 1960, v. 28, p. 2410.
17. *Hanic F.*—Chem. Listy, 1955, v. 49, p. 370.
18. *Henry R.*—J. Polymer Sci., 1956, v. 36, p. 3.
19. *Feld R., Cowe P. L.* The Organic Chemistry of Titanium. London: 1965.

Опольский педагогический
институт, Польша

Поступила в редакцию
15.VIII.1980

ORGANOMETALLIC Ti-Al COMPLEXES CONTAINING PHENOXY LIGANDS AS CATALYSTS OF ETHYLENE POLYMERIZATION

Szczegot K., Nowakowska M., Krueger A.

Summary

The reaction of formation of organometallic Ti-Al complexes containing phenoxy ligands has been studied. The criteria of evaluation of the reaction were both reduction degree of Ti(IV) to Ti(III) in the complex and its catalytic activity in polymerization process. The optimal parameters of formation of catalytically active complexes containing different number of phenoxy ligands were found. The results of kinetic study of ethylene polymerization permitted to evaluate the influence of phenoxy ligands on the elementary reactions of polymerization. The analysis of the results shows that the presence of $-OC_6H_5$ ligands promotes the rearrangement of energy levels in the complex due to the π -coupling of oxygen electron pair with aromatic ring. This affects the decrease of the energy barrier of the reaction of insertion of olefine into Ti—C bond.