

УДК 541.64:547 (313.1+258.2)

**ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ ТИТАН-АЛЮМИНИЕВЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ОТ ПРИРОДЫ
СВЯЗАННЫХ С АТОМОМ ТИТАНА АРИЛОКСИ-РАДИКАЛОВ**

Щегот К.ж., Новаковска М., Иваньски Л.

Изучена катализическая активность органических титан-алюминиевых комплексов, полученных взаимодействием $Ti(OAr)_2Cl_2$ или $Ti(OAr)_4$ с $Al(C_6H_5)_2Cl$, где $Ar=C_6H_4X$ ($X=H$, $Me-n$, $Me-m$, $OMe-n$, $OMe-m$, $Cl-n$, $Cl-m$ и $Br-n$), в полимеризации этилена при низком давлении. Активность исследованных комплексов растет с увеличением акцепторных свойств арилокси-групп. Найдена количественная зависимость между изменением положительного заряда на атоме титана и скоростью элементарных реакций полимеризации этилена. Зависимость между скоростью роста цепи полимера и константами σ заместителей в ароматическом цикле описывается уравнением Гамметта. Показано влияние природы арилокси-радикалов на свойства ПЭ.

В настоящей работе исследована полимеризация этилена при низком давлении в присутствии двух групп катализических систем, содержащих арилокси-радикалы с разными заместителями в ароматическом цикле. Первую группу катализаторов получали взаимодействием $Ti(OAr)_2Cl_2$ и $Al(C_6H_5)_2Cl$ (группа А), вторую – взаимодействием $Ti(OAr)_4$ и $Al(C_6H_5)_2Cl$ (группа Б), где $Ar=C_6H_4X$ ($X=H$, $Me-n$, $Me-m$, $OMe-n$, $OMe-m$, $Cl-n$, $Cl-m$ и $Br-n$).

Соединения титана получали известными методами [1–4]. Синтез катализических комплексов и полимеризацию этилена осуществляли согласно работам [5, 6].

Очистку реактивов проводили известными способами.

Количество Ti^{3+} в комплексах (степень восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} при взаимодействии исходных компонентов) определяли полярографическим методом [7, 8].

ММ полиэтилена рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = KM^a,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость растворов в декалине при 135° [9].

Кристалличность ПЭ измеряли на дифференциальном термографе TA-2000-A «METTLER» [10].

Расчеты выполняли на основании данных по кинетике полимеризации этилена в присутствии титан-алюминиевых комплексов [5].

Из полярографических определений количества Ti^{3+} вытекает, что акцепторно-донарный эффект арилокси-радикалов в двух исследованных группах катализических систем практически не влияет на оптимальное мольное отношение $Al:Ti$ (рис. 1). Наблюдается только небольшое различие в значениях максимального содержания Ti^{3+} в зависимости от природы радикала OC_6H_4X . Исходя из экспериментально определенных величин оптимальных отношений $Al:Ti$, составляющих $2 \pm 0,05$ и $4 \pm 0,10$ для катализаторов А и Б соответственно, можно предположить, что их синтез осуществляется по типу реакции образования титан-алюминиевых комплексов, содержащих фенокси-радикалы [6].

Остальные параметры процесса получения комплексов А и Б, т. е. время активации t , концентрация титана с и температура, аналогичны приведенным в работе [6].

Для обеих исследованных катализических групп, содержащих арилокси-радикалы, выход ПЭ в зависимости от природы радикала OC_6H_4X

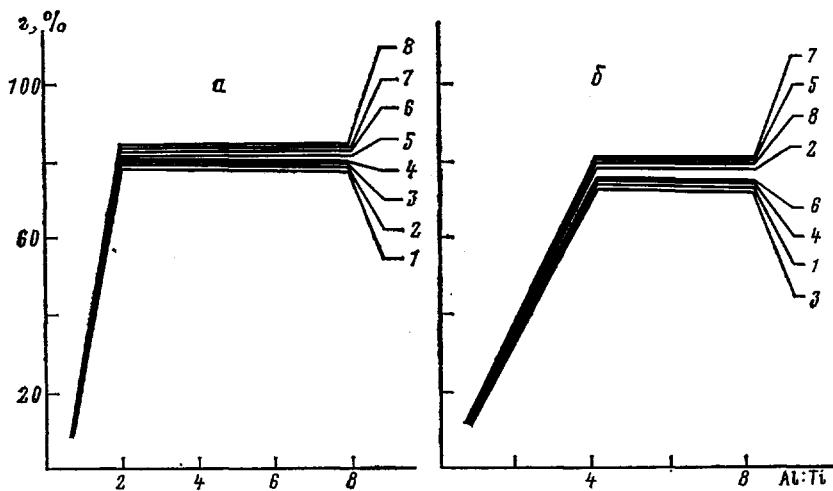


Рис. 1. Зависимость степени восстановления титана от мольного соотношения Al : Ti для катализитических систем А (а) и Б (б). Здесь и на рис. 2: X в связанных с титаном радикалах $\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ соответствует H (1), Me-*m* (2), Me-*n* (3), OMe-*m* (4), Cl-*n* (5), Cl-*m* (6), Br-*n* (7) и OMe-*n* (8); $c=0,2$ моль Ti/l, время 15 мин, 40°

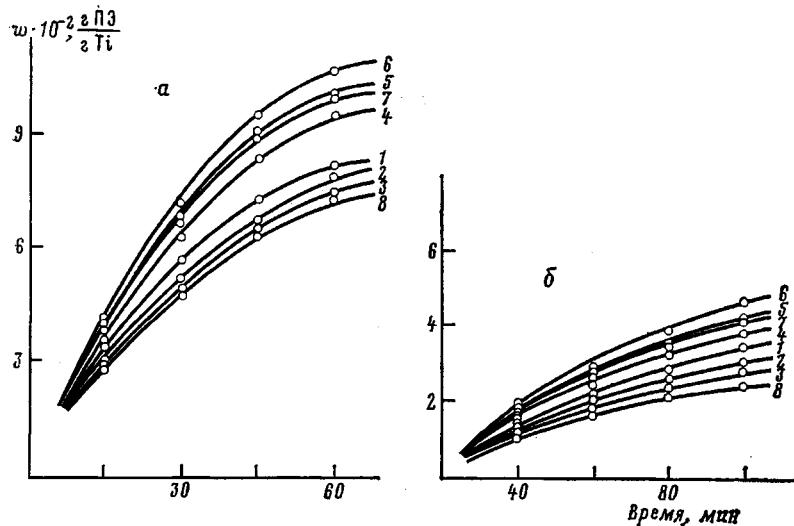


Рис. 2. Выход ПЭ в зависимости от времени полимеризации при использовании катализитических систем А (а) и Б (б). Al : Ti = 2 (а) и 4 (б); $T_p = 50^\circ$

увеличивается в ряду заместителей X (табл. 1, рис. 2).



Этот ряд коррелирует с рядом возрастающего акцепторного эффекта арилокси-радикалов. Полученные результаты согласуются с наблюдениями Сангалова и сотр. [11, 12], которые, сравнивая каталитическую активность комплексов, полученных из $\text{Ti}(\text{OR})_3$ и алюминийорганических соединений, установили, что скорость полимеризации олефинов как функция pK_a соответствующих ROH увеличивается с повышением их кислотности.

Наиболее важным результатом работы является определение количественной зависимости между изменением величины положительного заряда металлического центра (или полярности связи металл — углерод) и скоростью элементарных реакций полимеризации этилена в присутствии ис-

Таблица I

Константы скорости элементарных реакций полимеризации этилена и другие данные, характеризующие катализитические системы А и Б

X в радикале $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$	σ	\bar{P}_0	Константы, * л/моль·мин				Концентрация активных центров		Выход, г ПЭ г Ти
			k_n	k_p	k_T	k_g	$[n_0]^* \cdot 10^5 / \text{моль} / \text{л}$	$n_0^*, \%$	
Катализитическая система А									
OMe- <i>n</i>	-0,27	912	848±21	0,571	0,358	136±19	7,83	39,1	1559
Me- <i>n</i>	-0,17	1025	871±23	0,519	0,331	90±11	7,76	38,8	1797
Me- <i>m</i>	-0,07	1098	974±25	0,547	0,337	116±18	7,81	39,0	1811
H	0,00	1200	1017±26	0,518	0,331	96±15	7,98	41,1	2168
OMe- <i>m</i>	+0,12	1280	1154±23	0,544	0,352	89±14	7,80	38,9	2271
Br- <i>n</i>	+0,23	1524	1368±32	0,548	0,351	97±15	6,98	35,1	2424
Cl- <i>n</i>	+0,23	1498	1259±36	0,516	0,329	91±16	7,62	38,0	2565
Cl- <i>m</i>	+0,37	1788	1608±34	0,547	0,351	71±11	6,34	31,8	2600
Катализитическая система Б									
OMe- <i>n</i>	-0,27	3591	2399±11	0,407	0,260	291±44	0,70	3,4	568
Me- <i>n</i>	-0,17	4079	2604±61	0,389	0,248	266±61	0,74	3,7	686
Me- <i>m</i>	-0,07	4299	2725±68	0,387	0,246	246±41	0,75	3,7	730
H	0,00	4917	3163±72	0,392	0,250	268±54	0,73	3,6	819
OMe- <i>m</i>	+0,12	5488	3579±46	0,398	0,254	231±38	0,73	3,6	914
Br- <i>n</i>	+0,23	6243	4129±54	0,402	0,257	231±55	0,68	3,3	957
Cl- <i>n</i>	+0,23	6280	4051±121	0,396	0,248	247±56	0,71	3,5	973
Cl- <i>m</i>	+0,37	6970	4481±60	0,395	0,247	147±26	0,70	3,5	1064

* k_n — экспериментально определенные константы скорости роста цепи полимера; k_p и k_T — константы скорости регенерации и дезактивации активных центров, соответственно; k_g — константа, информирующая о рассеянии ММ полимера.

следуемых катализитических систем. До настоящего времени изучали только зависимость между основностью мономера и его активностью [13].

Влияние донорно-акцепторного эффекта радикала на активность металлического центра полимеризации можно представить зависимостью Гамметта [14]

$$\lg(k_n/k_{n_0}) = \rho\sigma,$$

где k_n и k_{n_0} — экспериментально определенные константы скорости роста цепи полимера для катализитической системы, содержащей радикалы $\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ (кроме $\text{X}=\text{H}$), и для эталонной системы с радикалами OC_6H_5 ; ρ — коэффициент, характеризующий реакционноспособность металлического центра в зависимости от его электронной плотности, обусловленной природой арилокси-радикала в катализитических системах (ρ рассчитывали методом наименьших квадратов); σ — константа заместителя.

Уравнение Гамметта позволяет количественно определить влияние заместителя в ароматическом кольце на величину положительного заряда титана и, следовательно, на скорость реакции, в том числе и на скорость элементарных реакций полимеризации. Заместители X в исследованных арилокси-радикалах $\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ представлены в табл. 1, а зависимость $\lg(k_n/k_{n_0})$ от величины σ — на рис. 3.

Из табл. 1 видно, что остальные константы скорости элементарных реакций полимеризации k_p , k_T и k_g , а также концентрация активных центров n_0^* незначительно изменяются в зависимости от природы арилокси-радикала.

Найденная зависимость скорости роста цепи полимера от величины положительного заряда атома титана в катализитическом комплексе показывает, что решающим этапом полимеризации этилена в присутствии металлоорганических титан-алюминиевых комплексов является, вероятно,

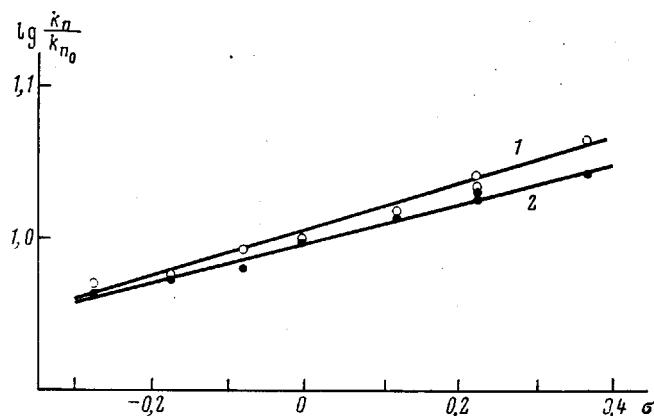
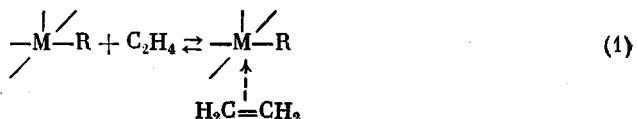
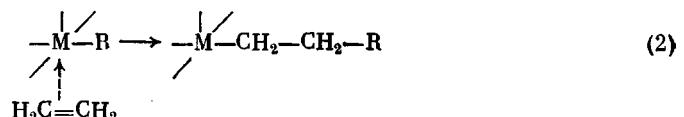


Рис. 3. Зависимость $\lg (k_n/k_{n_0})$ от величины σ . Значения $\rho = 0,176$ (1) и $0,113$ (2)

первый этап — образование π -комплекса олефина с металлом, что согласуется с результатами работ [15—17]



Так как реакция (1) между олефинами и ионами платины, палладия или серебра обратима [18, 19], можно полагать, что координация олефина с атомом титана является также обратимой. Результатом введения арилокси-радикалов с постепенно возрастающим акцепторным эффектом будет увеличение скорости образования π -комплекса. Оливе [20] и Ингберман [21] утверждают, что скорость полимеризации определяется вторым этапом процесса — внедрением олефина в связь Ti—C. Этот этап зависит прежде всего от лабильности π -комплекса олефина с металлом [22]



Реакция (2) необратима, так как комплекс неустойчив, потому что Ti^{+3} не имеет электронов, способных стабилизировать его путем так называемой обратной отдачи (back-donation) их незаполненным антисвязывающим π^* -орбиталям олефинов [22]. Кроме того, рост цепи полимера не ограничен другими константами скорости элементарных реакций (табл. 1); следовательно, изменение положительного заряда на титане не влияет на второй этап механизма. Если скорость роста цепи полимера определяется скоростью образования π -комплекса, то изменение ее в зависимости от влияния природы X в радикале OC_6H_4X должно сопровождаться изменением ММ полимера (степени полимеризации P_0) и катализической активности комплекса. Действительно, ММ полиэтилена и активность комплексов растут с увеличением σ (табл. 1).

Присутствие у металлического центра радикалов с разными электронными эффектами вызывает нарушение октаэдрического окружения титана (*транс-влияние*) (рис. 4, a, структуры a, b, c), что приводит к перегруппировке энергетических уровней его d-орбиталей, участвующих в образовании π -комплекса олефина с титаном. Это, несомненно, будет влиять на механизм внедрения олефина (рис. 4, б). Если структура b нарушится, то понижение энергетического уровня d_{xy} , участвующего в образовании молекулярной орбитали, с антисвязывающей орбиталью π^* -олефина уменьшит разницу между Φ_2 и Φ_{RM} , благодаря чему миграция R-группы (*cis-migration rearrangement*), а также стабилизация частицы мономера как

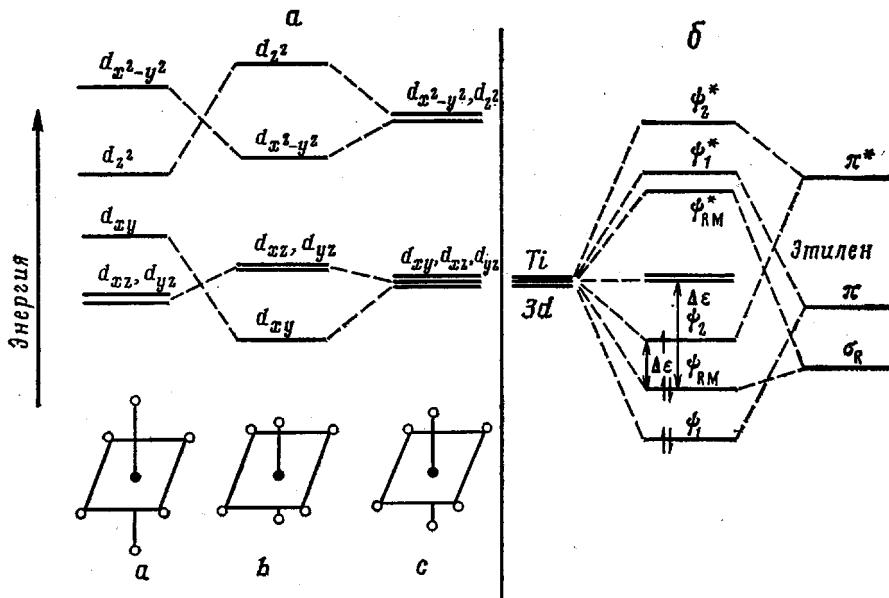


Рис. 4. Энергетические уровни d -орбитали титана в зависимости от транс-влияния радикалов (а) и качественная диаграмма молекулярных орбиталей комплекса $\text{TiR}(\text{Cl})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ (б)

звена цепи полимера [20, 23] будут осуществляться значительно легче. Однако, принимая во внимание вышеизложенное, представляется мало-вероятным, чтобы эти факторы имели решающее влияние на полимеризацию этилена.

Таблица 2
Свойства полиэтилена, полученного на катализитической системе А
(Время полимеризации 45 мин)

X в радикале $\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$	$M \cdot 10^{-2}$	$\alpha, \%$	$T_{\text{пл}}^\circ$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\delta_p, \text{МПа}$	$\varepsilon_p, \%$
Me- <i>n</i>	894	53	133,0	0,9486	18,4	749
H	1111	55	134,6	0,9501	19,2	695
Br- <i>n</i>	1284	58	135,7	0,9537	21,4	650
Cl- <i>n</i>	1288	59	137,0	0,9542	22,9	647

В табл. 2 представлены свойства ПЭ в зависимости от природы радикала $\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$. Чем больше величина σ заместителя X в ароматическом кольце, тем выше ММ полимера и прочность на разрыв σ_p . При увеличении значения σ возрастает также степень кристалличности α , температура плавления и плотность ρ полиэтилена, зато разрывное удлинение ε_p уменьшается.

Таким образом, показана возможность получения ПЭ с необходимыми свойствами путем подбора соответствующего арилокси-радикала $\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ в металлоорганическом титан-алюминиевом комплексе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Feld R., Cowe P. L. The Organic Chemistry of Titanium. L., 1965.
2. Clark R. J. H. The Chemistry of Titanium and Vanadium. Amsterdam – L. – N. Y.: Elsevier Publ. Co., 1968.
3. Yoshino T., Kajima I., Ochi M., Sampei A., Set S. J. Chem. Soc. Japan, 1957, v. 60, p. 1124.
4. Щегот К., Новаковска М. (в печати).
5. Новаковска М., Чая К., Маковски М., Марцинкевич К., Майзнер Л. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2243.
6. Щегот К., Новаковска М., Крюгер А. Высокомолек. соед. А, т. 23, № 11, с. 2551.

7. Щегот К., Новаковска М., Кондзеля П. (в печати).
8. Поздеева А. А., Игошкина С. С., Иванова А. М., Лукманова Р. З., Монакова Ю. Б. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, № 4, с. 746.
9. Henry R. J. Polymer Sci., 1956, v. 36, № 1, p. 3.
10. Krzyszowska K. Polimery, 1979, t. 24, s. 43.
11. Сангалов Ю. А., Ильясова А. И., Минскер К. С. Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров, т. 1, с. 3.
12. Сангалов Ю. А., Ильясова А. И., Минскер К. С. Высокомолек. соед. 1976, т. 18, № 4, с. 772.
13. Kubisa P., Stomkowski S. Wiadom. Chem., 1972, t. 26, s. 427.
14. Johnson C. D. The Hammett equation. Cambridge: Univ. Press, 1973.
15. Carrick W. L., Karol F. J., Karpinka C. L., Smith J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1502.
16. Burfield D. R., Tait P. J. T. Polymer, 1972, v. 13, p. 315.
17. Pasquon I. Pure Appl. Chem. 1967, v. 15, p. 465.
18. Ludlum D. B., Anderson A. W., Ashby C. E. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1380.
19. Karol F. J., Carrick W. L. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2654.
20. Henrici-Olive G., Olive S. Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, p. 421.
21. Ingberman A. K., Levine I. J., Turbett R. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, p. 2781.
22. Cossee P. Recueil trav. chim., 1966, v. 85, p. 1151.
23. Хенричи-Олив Г., Олив С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.

Институт химии
Педагогический институт
Ополе, Польша

Поступила в редакцию
25.V.1982

**DEPENDENCE OF ACTIVITY OF TITANIUM-ALUMINIUM COMPLEXES
DURING POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON THE NATURE
OF ARYLOXYL RADICALS BOUNDED WITH TITANIUM ATOM**

Csegot K., Novakovska M., Ivanski L.

Summary

The catalytic activity of organometallic titanium-aluminum complexes synthesized by interaction of $Ti(OAr)_2Cl_2$ or $Ti(OAr)_4$ with $Al(C_2H_5)_2Cl$, where $Ar=C_6H_4X$ ($X=H$, $Me-n$, $Me-m$, $OMe-n$, $OMe-m$, $Cl-n$, $Cl-m$ and $Br-n$) has been studied in the case of polymerization of ethylene under low pressure. The activity of these complexes is increased with increasing of acceptor properties of aryloxyl groups. The quantitative dependence of the rate of elementary reactions of polymerization of ethylene on the change of positive charge of titanium atom has been found. The relation between the rate of chain propagation and σ constants of substituents is described by the Hammett equation. The influence of the nature of aryloxyl radicals on properties of PE is shown.