

УДК 541.64:543.422.4:547.258.2

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛТИТАНТРИХЛОРИДА ПОД ВЛИЯНИЕМ  
АЛКИЛОВ АЛЮМИНИЯ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ:  
ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ**

**Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бреслер Л. С.,  
Шульдинер М. Д., Кормер В. А.**

Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие этилтитантихлорида с триэтилалюминием и диэтилалюминийхлоридом при последовательной конденсации титанорганического и алюминийорганического соединений на охлаждаемую пластинку иодистого цезия. Обнаружено, что первоначально образуется диэтилтитантихлорид, который при распаде превращается в треххлористый титан. Установлено, что система титанорганическое соединение – алкил алюминия становится активной в стереоспецифической полимеризации лишь на стадии образования треххлористого титана.

В настоящее время общепризнано, что взаимодействие галогенидов четырехвалентного титана с алкилами алюминия в ходе формирования катализаторов Циглера – Натта происходит с промежуточным образованием алкилтригалогенидов титана, которые, распадаясь, дают  $TiCl_3$  – основную составляющую катализатора [1, 2]. Из-за низкой стабильности высших алкильных производных  $RTiCl_3$ , большинство исследований свойств и катализитической активности этих соединений проводили на примере  $CH_3TiCl_3$  [3–5]. Однако поскольку в полимеризации преимущественно используются каталитические системы на основе  $AlEt_3$ , или  $Al(i\text{-}Bu)_3$  и  $TiCl_4$ , представляют интерес изучение  $EtTiCl_3$  или  $(i\text{-}Bu)TiCl_3$  в качестве компонентов циглеровских систем.

Ранее были получены и интерпретированы ИК-спектры поглощения  $EtTiCl_3$ , и  $(i\text{-}Bu)TiCl_3$  [6]. Позднее рассматривалось взаимодействие  $EtTiCl_3$  с изопреном, 1,3-бутадиеном и изобутиленом [7], при этом была зафиксирована полимеризация указанных мономеров под влиянием  $EtTiCl_3$ , а по ИК-спектрам поглощения образовавшихся полимеров установлен катионный механизм полимеризации. Следовательно, для получения катализатора, способного инициировать стереоспецифическую координационную полимеризацию,  $EtTiCl_3$  должен претерпеть дальнейшие изменения под влиянием алюминийорганического соединения (АОС), содержащегося в реальной катализитической системе. Изучению этой реакции, а также выяснению природы превращений  $EtTiCl_3$  в присутствии π-доноров посвящена настоящая работа.

Этилтихлорид титана получали по способу, описанному в работе [8]. Учитывая термическую нестабильность  $EtTiCl_3$ , исследование осуществляли с помощью низкотемпературной методики [6]. На кристаллический слой  $EtTiCl_3$ , нанесенный на подложку (пластинка CsI), в вакуумной низкотемпературной ИК-кувете адсорбировали пары АОС и непредельных углеводородов. ИК-спектры поглощения регистрировали в области 4000–200  $\text{cm}^{-1}$  на спектрофотометре «Perkin – Elmer» модели 577.

На рис. 1, а представлен ИК-спектр поглощения кристаллического  $EtTiCl_3$  в области 1200–200  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр содержит следующие полосы: 1115, 483, 422, 362 и 308  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно отнесению, проведенному ранее [6], полоса 1115  $\text{cm}^{-1}$  принадлежит скелетным колебаниям C–C в этильной группе, связанной с атомом титана  $CH_3\text{—}CH_2\text{—}Ti$ , полоса 483  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям Ti–C, а полосы 422, 362, 308  $\text{cm}^{-1}$  – Ti–Cl. Адсорбция паров триэтилалюминия (ТЭА) и диэтилалюминийхло-

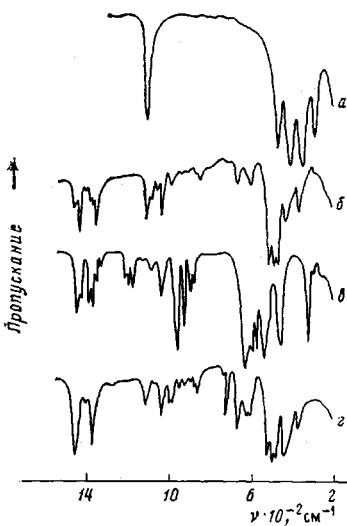


Рис. 1

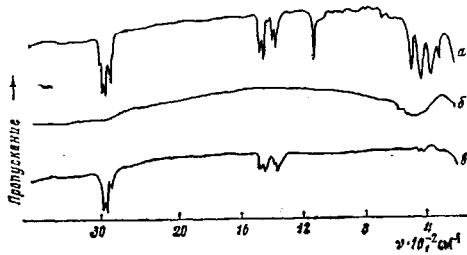


Рис. 2

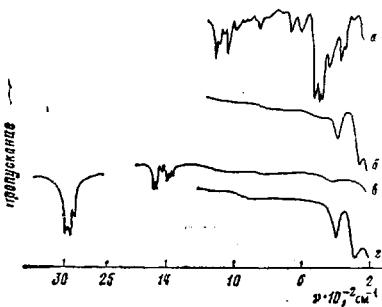


Рис. 3

Рис. 1. ИК-спектры поглощения: *a* –  $\text{EtTiCl}_3$  при  $-50^\circ$ ; *b* –  $\text{EtTiCl}_3 +$  пары ТЭА при  $-15^\circ$ ; *c* – ТЭА при  $-50^\circ$ ; *г* – ТЭА+пары  $\text{EtTiCl}_3$  при  $-15^\circ$  на пластинке CsI

Рис. 2. ИК-спектры поглощения: *a*, *b* –  $\text{EtTiCl}_3$  при  $-15^\circ$  (*a*) и  $20^\circ$  на пластинке CsI (*b*); *в* – газовая фаза продукта разложения  $\text{EtTiCl}_3$

Рис. 3. ИК-спектры поглощения: *a* –  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  при  $-15^\circ$ ; *б*, *в* – соответственно твердая и газовая фазы продукта разложения  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  при  $20^\circ$ ; *г* –  $\text{TiCl}_3$

рида (ДЭАХ) на кристаллический  $\text{EtTiCl}_3$  при температуре  $-50^\circ$  не вызывает заметных изменений в ИК-спектре поглощения титанорганического соединения. По мере повышения температуры подложки до  $-15^\circ$  в присутствии паров АОС наблюдается исчезновение полос поглощения  $\text{EtTiCl}_3$  в области  $600–200 \text{ см}^{-1}$  и появление новых полос: интенсивных  $528$ ,  $503$ ,  $483 \text{ см}^{-1}$  и средней интенсивности  $450$ ,  $380 \text{ см}^{-1}$ ; следует отметить при этом сохранение полосы  $1115 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, *б*). В области  $700–600 \text{ см}^{-1}$  в спектре обнаруживаются слабые полосы АОС, относящиеся к валентным колебаниям Al–C. Введение паров  $\text{EtTiCl}_3$  на предварительно сформированный на пластике CsI при низкой температуре слой алкилалюминия (рис. 1, *г*) приводит к тому, что на фоне спектра АОС появляются, как и в предыдущем случае, интенсивные полосы  $528$ ,  $503$ ,  $483 \text{ см}^{-1}$ . Изменения в ИК-спектре  $\text{EtTiCl}_3$  при  $-15^\circ$  в присутствии алкилов алюминия нельзя объяснить температурным фактором. Действительно, регистрация спектра индивидуального этилтитантрихлорида в отсутствие алуминий-алкила в диапазоне температур от  $-15^\circ$  (рис. 2, *а*) до комнатной (рис. 2, *б*) приводит к постепенному уменьшению интенсивности полос  $\text{EtTiCl}_3$  (включая и полосу  $1115 \text{ см}^{-1}$ ) до полного их исчезновения и появлению в газовой фазе предельных углеводородов (рис. 2, *в*), что указывает на термическое разложение  $\text{EtTiCl}_3$ . Можно предположить, что основной причиной, вызывающей существенные превращения в ИК-спектре  $\text{EtTiCl}_3$  в присутствии АОС, является взаимодействие с алуминийалкилами, в результате которого образуется  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  за счет реакции лигандного обмена. Это подтверждается присутствием в ИК-спектре продукта взаимодействия  $\text{EtTiCl}_3$  с ТЭА полосы  $1115 \text{ см}^{-1}$ , характеризующей наличие алкила у атома Ti. Кроме того, сравнение спектров (рис. 1, *б*, *г*) в области  $600–200 \text{ см}^{-1}$  со спектром  $(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}_2$  [9] свидетельствует о возможности образования нового титанорганического соединения.

По мере повышения температуры подложки от  $-15^\circ$  до комнатной в спектре  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  в области  $600–200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3) наблюдается уменьше-

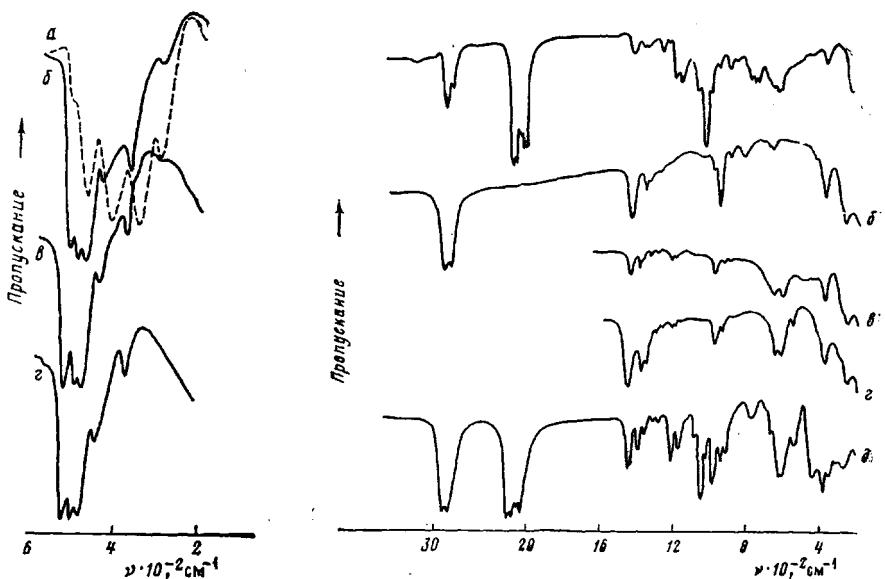


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры поглощения: *a* –  $\text{EtTiCl}_3$ ; *b* –  $\text{EtTiCl}_3 +$  пары изопрена; *c* –  $\text{EtTiCl}_3 +$  пары пропилена; *d* –  $\text{EtTiCl}_3 +$  пары циклогексена

Рис. 5. ИК-спектры поглощения: *a* –  $\text{EtTiCl}_3 + \text{AlEt}_3 + \text{C}_3\text{D}_6$ ; *b* –  $\text{EtTiCl}_3 + \text{AlEt}_3 + 1,3$ -бутадиен; *c* –  $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ ; *d* –  $\text{TiCl}_3 + \text{Et}_3\text{Al}$  при  $20^\circ$ ; *e* –  $\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{C}_3\text{D}_6$

ние интенсивности полос до полного их исчезновения (включая и полосу  $1115 \text{ см}^{-1}$ ) и появление двух новых полос  $395$  и  $260 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б). Анализ спектра и сравнение его со спектром специально синтезированного [10]  $\text{TiCl}_3$  (рис. 3, г), полученного восстановлением паров  $\text{TiCl}_4$  водородом в высокочастотном газовом разряде, позволяет установить образование в данном случае  $\text{TiCl}_3$ , по-видимому, в результате термического распада  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$ . Одновременно в спектре в области валентных и деформационных колебаний СН обнаруживаются полосы предельных углеводородов, присущих в газовой фазе (рис. 3, г). Термическое разложение  $\text{EtTiCl}_3$  в отличие от  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  не приводит к появлению  $\text{TiCl}_3$ , что следует из сравнения рис. 2 и 3. Образование  $\text{TiCl}_3$  из  $\text{EtTiCl}_3$  предшествует процесс алкилирования его АОС до  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$ . Ранее подобный ход реакции был предложен на основании косвенных данных по спектрам ЯМР системы  $\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$  [8].

Спектр на рис. 4, б иллюстрирует превращение  $\text{EtTiCl}_3$  под влиянием изопрена одновременно с его катионной полимеризацией, аналогичное явление наблюдается в случае бутадиена и изобутилена. Тождественность данного спектра спектральной картины при прямом алкилировании  $\text{EtTiCl}_3$  алюминийорганическими соединениями (рис. 1) подтверждает сделанное ранее отнесение [7] полос  $1115, 528, 503, 483, 450, 380 \text{ см}^{-1}$  к  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  и, таким образом, доказывает реакцию диспропорционирования  $2\text{EtTiCl}_3 \rightarrow \text{Et}_2\text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$  под влиянием непредельных соединений при одновременно протекающей катионной полимеризации. Однако следовало выяснить, является ли реакция диспропорционирования результатом образования комплекса  $\text{EtTiCl}_3$  с  $\pi$ -донором или диспропорционирование  $\text{EtTiCl}_3$  происходит под влиянием энергии, выделяющейся при реакции полимеризации.

В настоящей работе в качестве  $\pi$ -доноров были использованы пропилен и циклогексен. Введение этих соединений в ИК-кувету, где на пластинку  $\text{CsI}$  был нанесен  $\text{EtTiCl}_3$ , вызывало его превращение в  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  (рис. 4, в, г). Поскольку полимер или олигомер при этом не появлялся, то, по-видимому, толчком для реакции диспропорционирования явилось образование комплекса  $\text{EtTiCl}_3$  с  $\pi$ -донором – олефином.

Возможность фиксировать по ИК-спектрам отдельные стадии реакции между  $\text{EtTiCl}_3$  и АОС позволила приступить к выяснению вопроса о том,

в какой момент продукты реакции становятся катализатором стереоспецифической полимеризации. В качестве зондирующего мономера использовали пердейтеропропилен, что позволяло дифференцировать полосы катализатора и образующегося полимера. Оказалось, что система  $\text{EtTiCl}_3$  — АОС инициирует полимеризацию пропилена только после появления в ней  $\text{TiCl}_3$ , причем продуктом полимеризации является изотактический полипропилен [11] (рис. 5, а).

Введение мономера в момент начального образования  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  не приводит к полимеризации. Бутадиен в присутствии  $\text{TiCl}_3$  в системе  $\text{EtTiCl}_3$  — АОС дает полимер, содержащий преимущественно *транс*-1,4-звенья (рис. 5, б). Отсутствие катионной полимеризации в этих условиях доказывает введение изобутилена в кювету, содержащую продукты взаимодействия  $\text{EtTiCl}_3$  и АОС (после образования  $\text{TiCl}_3$ ). Удаление из кюветы паров изобутилена вакуумированием приводит к восстановлению спектра системы  $\text{EtTiCl}_3$  — АОС, причем в спектре не обнаруживается даже следов полиизобутилена.

Таким образом, полученные результаты показали, что катализическая система Циглера — Натта становится активной в стереоспецифической полимеризации лишь после того, как диалкилгалогенид титана (IV) превращается в треххлористый титан. Алкильные производные четырехвалентного титана сами по себе не активны в координационной стереоспецифической полимеризации, так как их присутствие в высокой концентрации приводит лишь к инициированию катионных процессов. Однако поскольку доля активных центров по отношению ко всем атомам титана <1% [1, 2], нельзя утверждать, что регистрируемые продукты реакции  $\text{TiCl}_3$  и алкилхлориды алюминия являются единственными, непосредственно входящими в состав активного центра. Можно полагать, что в системе не исключено присутствие алкилхлоридов трехвалентного титана, образующихся как в результате восстановительного дезалкилирования  $\text{Et}_2\text{TiCl}_2$  наряду с основным продуктом  $\text{TiCl}_3$ , так и за счет реакции АОС с поверхностью кристаллического  $\text{TiCl}_3$  [12]. Возможность образования последних иллюстрируется результатом по взаимодействию пердейтеропропилена со специально приготовленным катализатором, моделирующим систему  $\text{EtTiCl}_3$  —  $\text{AlEt}_3$ . С этой целью на поверхность  $\text{TiCl}_3$ , полученного по способу [13] в вакуумной ИК-кувете, адсорбировали пары  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (рис. 5, г). Анализ спектра и сравнение его со спектром системы  $\text{EtTiCl}_3$  —  $\text{AlEt}_3$  (рис. 5, е) убеждает в их идентичности, в обоих случаях в спектре присутствуют полосы  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Наличие в спектре системы  $\text{TiCl}_3$  —  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  интенсивных полосы  $\text{TiCl}_3$  свидетельствует о том, что взаимодействие  $\text{TiCl}_3$  с  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  если и происходит, не затрагивает объема  $\text{TiCl}_3$ , а локализуется на поверхности кристалла.

Введение в ИК-кувету, содержащую  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , пердейтеропропилена приводит к полимеризации его и образованию изотактического пердейтериопропилена, как и в случае системы  $\text{EtTiCl}_3$  —  $\text{AlEt}_3$ . На рис. 5, д на фоне спектров  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  и  $\text{TiCl}_3$  отчетливо проявляются полосы, принадлежащие полимеру.

## ЛИТЕРАТУРА

- Boor J. Ziegler Natta Catalysts and Polymerization. N. Y.: Acad. Press, 1979, p. 110.
- Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 79.
- Karapinka G. L., Smith I. A., Carrick W. L. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 153, p. 143.
- Beerman C., Bestian T. Angew. Makromolek. Chemie, 1959, B, 71, № 19, S. 618.
- Van Looy H. M., Rodriguez L. A. M., Gabant I. A. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 8, p. 1927.
- Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бреслер Л. С. Журн. прикл. спектроскопии, 1981, т. 35, № 6, с. 1005.
- Бузина Н. А., Бреслер Л. С., Иконицкий И. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 246.
- Лванова В. П., Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2742.
- Gray A. P., Callear A. B., Edgecombe F. H. C. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, № 5, p. 1511.

10. Шульдинер М. Д., Иконицкий И. В. В кн.: Научные труды ОНПО «Пластполимер». Л., 1984, с. 25.
11. Murahashi S., Nozakura S., Yasufuku K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, № 6, p. 854.
12. Rodriguez L. A. M., van Looy H. M., Gabant J. A. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 8, p. 1917.
13. Иконицкий И. В., Нельсон К. В., Рейхсфельд В. О. Журн. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, № 1, с. 156.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
3.IX.1984

**TRANSFORMATIONS OF ETHYLTITANIUM TRICHLORIDE  
UNDER THE ACTION OF ALUMINIUM ALKYLS  
AND UNSATURATED HYDROCARBONS FOLLOWING THE DATA  
OF IR ABSORPTION SPECTRA**

Ikonitskii I. V., Buzina N. A., Bresler L. S., Shul'diner M. D.,  
Kormer V. A.

S u m m a r y

The interaction of ethyltitanium trichloride with triethylaluminium and diethylaluminium chloride during successive condensation of organotitanium and organoaluminium compounds onto the cooled plate of cesium iodide has been studied by IR-spectroscopy method. The primary formation of diethyltitanium dichloride being degraded up to titanium trichloride is shown. The organotitanium compound – aluminum alkyl system becomes active in stereospecific polymerization only on the stage of titanium trichloride formation.