

УДК 541.64:547.314.2

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ $Ti(O-n-C_4H_9)_4-AlR_3$ В СРЕДЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ¹

© 1998 г. В. Н. Носкова, А. П. Лисицкая, Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 12.10.96 г.
Принята в печать 19.08.97 г.

Обнаружено влияние различных факторов на кинетические закономерности полимеризации ацетилена на системе $Ti(O-n-C_4H_9)_4-AlR_3$ в среде простых эфиров. Изучены кинетика выделения и состав газообразных продуктов реакции тетрабутиксититана с триэтилалюминием в среде простых эфиров. Методом ЭПР установлено, что в среде растворителей, содержащих гетероатомы, образуются только два парамагнитных комплекса в отличие от углеводородных сред, в которых наблюдается до десятка различных парамагнитных комплексов. Выявлен характер влияния природы среды, мольного соотношения $Al : Ti$, температуры и концентрации мономера на кинетику накопления и расходования этих комплексов. Полученные результаты указывают на то, что один из них включает $Ti(III)$ и две молекулы алюминийорганического соединения, а второй представляет собой радикал с центром на атоме титана, координированный несколькими молекулами растворителя. Последний комплекс, включающий одновалентный титан, ведет полимеризацию ацетилена, расходуясь одновременно на образование диамагнитных продуктов и нового парамагнитного комплекса, не содержащего алюминийорганического компонента исходной катализитической системы.

Вопросам синтеза, структуры и свойств полиацетилена посвящено большое число работ [1–6], однако лишь в немногих из них приводятся данные о кинетике и механизме полимеризации. При получении полиацетилена используют в основном металлокомплексные катализаторы, и полимеризацию проводят в среде углеводородных растворителей (гептана, толуола).

Между тем известно [7], что природа растворителя оказывает большое влияние на процесс полимеризации, обусловленное тем, что в большинстве случаев растворитель выполняет не только функции среды, но и сам принимает участие в реакциях с компонентами катализатора, активными центрами и продуктами их дезактивации.

Нами впервые установлена возможность полимеризации ацетилена под действием систем тетрабутиксититана (ТБТ) и алюминийорганических соединений (АОС) в среде простых эфиров [8]. Цель настоящей работы – изучение характера влияния различных факторов на кинетику полимеризации ацетилена в среде дибу-

тилового эфира и на реакции, протекающие в указанной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию осуществляли в стеклянной вакуумной установке. Давление ацетилена в реакторе поддерживали постоянным; за скорость расходования ацетилена следили по падению давления в сосуде с известным объемом.

Компоненты комплексных катализаторов, сам процесс полимеризации и полиацетилен чувствительны к различным примесям, поэтому все операции проводили в инертной атмосфере. Для получения воспроизводимых результатов реакционный сосуд стеклянной установки низкого давления очищали и сушили в вакуумном шкафу. После присоединения реактора к установке всю систему откачивали до давления 10^{-3} мм рт. ст., заливали в реактор дегазированный растворитель и после терmostатирования насыщали растворитель мономером при перемешивании, а затем вводили компоненты катализатора. Опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки, давление в реакторе поддерживали постоянным с точностью до 1 мм рт. ст. Полученный полимер отмывали

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33835а).

этанолом от компонентов отработанного катализатора в атмосфере аргона и сушили в вакууме при 323 К.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ЭПР-2 ИХФ АН СССР с длиной волны квистрона 3.2 см и модуляцией магнитного поля частотой 975 кГц в термостатируемых кюветах специальной конструкции, позволяющих осуществить все операции в атмосфере аргона.

Растворители перед работой очищали, сушили и дегазировали в соответствии с методиками, описанными в работе [9]. ТБТ и АОС, применявшиеся в ходе экспериментальных исследований, предварительно подвергали вакуумной фракционированной перегонке и использовали в виде разбавленных растворов в соответствующих растворителях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности полимеризации

Нами изучено влияние температуры, давления ацетилена, концентрации катализатора и сокатализатора на кинетику расходования ацетилена при полимеризации его в среде дибутилового эфира в присутствии каталитических систем ТБТ–триэтилалюминий (ТЭА) и ТБТ–триизобутилалюминий (ТИБА) в интервале 288–333 К.

Установлено, что под действием системы ТБТ–АОС в разбавленных растворах при перемешивании ацетилен полимеризуется с образованием черных порошкообразных продуктов, не растворимых в органических растворителях.

Повышение температуры от 288 до 313 К приводит к увеличению скорости расходования ацетилена и выхода продукта. Дальнейшее повышение температуры до 333 К почти не влияет на кинетические параметры процесса (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при постоянных давлении и концентрации ацетилена в зоне реакции максимальная активность каталитической системы при температурах от 288 до 333 К и соотношениях Al : Ti > 10 достигается в первую же минуту после начала полимеризации. Индукционный период на кинетических кривых расходования ацетилена в указанных условиях отсутствует. Это свидетельствует о большой скорости образования активных центров полимеризации.

Скорость полимеризации ацетилена относительно быстро уменьшается во времени. Так, при 313 К скорость полимеризации за 10 мин падает почти вдвое, а через 50 мин составляет 25% от первоначальной скорости.

Зависимость начальной скорости w_0 полимеризации ацетилена от температуры при мольных соотношениях Al : Ti > 10 подчиняется уравнению Аррениуса. Наблюданная энергия активации E_a по-

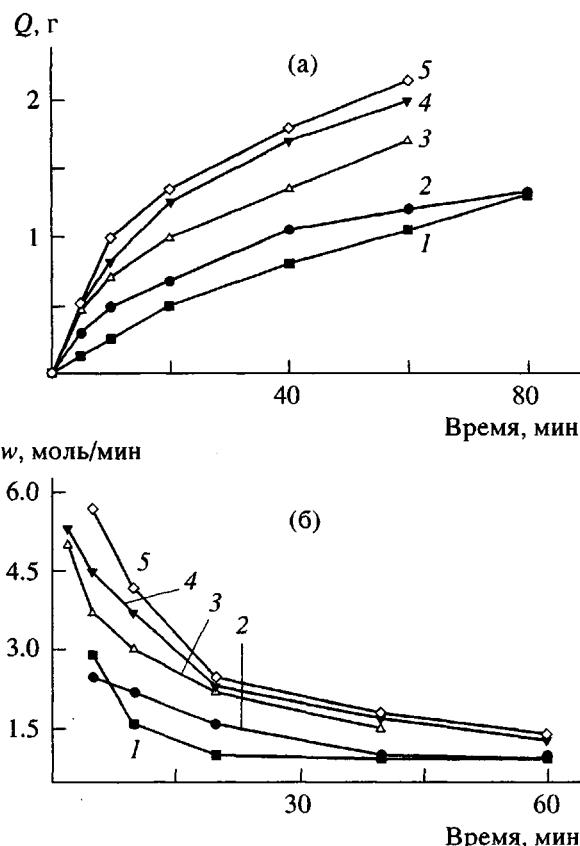


Рис. 1. Влияние температуры на выход полиацетилена (а) и на скорость расходования ацетилена (б) в процессе его полимеризации на системе ТБТ–ТИБА в среде дибутилового эфира (ДБЭ). ДБЭ – 20 мл, ТБТ – 0.375 моль/л, ТИБА : ТБТ = 5.0. $T = 288$ (1), 298 (2), 313 (3), 323 (4) и 333 К (5).

лимеризации, найденная по наклону прямой в координатах ($\lg w_0 - 1/T$) составляет 10.9 кДж/моль. По данным Chien [1, 10] E_a в толуоле равна 4.2 кДж/моль. Сопоставление приведенных результатов указывает на то, что осуществление полимеризации ацетилена в эфире приводит к росту энергии активации.

Установлено, что повышение давления ацетилена в реакторе сопровождается увеличением выхода полимера. Зависимость между количеством полимера, полученного в течение определенного промежутка времени, от давления ацетилена в реакторе имеет линейный вид (рис. 2).

Изучено влияние концентрации компонентов катализатора и мольного соотношения Al : Ti в системе ТБТ–ТИБА на кинетику расходования ацетилена в процессе его полимеризации при прочих неизменных условиях. Для характеристики производительности указанной системы при изменении мольного соотношения Al : Ti строилась зависимость расхода мономера за 40 мин

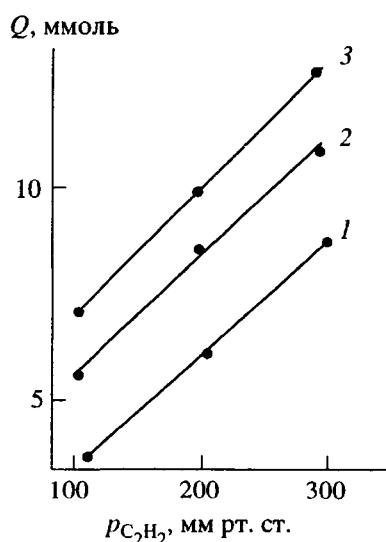


Рис. 2. Зависимость выхода полиацетилена за различные промежутки времени ($1 - 20$, $2 - 40$, $3 - 60$ мин) от давления ацетилена. ДБЭ – 20 мл, $T = 313$ К, ТБТ – 18.75 ммоль/л, ТЭА – 3.75 ммоль, $Al : Ti = 10$.

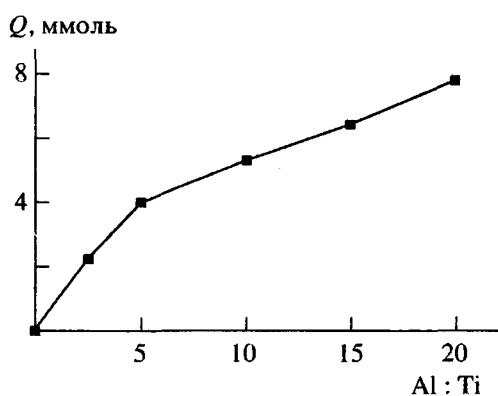


Рис. 3. Зависимость расхода ацетилена при полимеризации его на системе ТБТ–ТИБА в среде ДБЭ при 313 К от мольного соотношения $Al : Ti$. ДБЭ – 20 мл, ТБТ – 10 ммоль/л, $p_{\text{ацетилена}} = 200$ мм рт. ст., время 40 мин.

реакции от мольного соотношения $Al : Ti$. Видно (рис. 3), что повышение соотношения $Al : Ti$ от 2.5 до 20 сопровождается монотонным увеличением производительности системы. Подобная зависимость характерна для полимеризации ацетилена только в среде простых эфиров. В случае полимеризации ацетилена на указанной системе в среде углеводородных растворителей эта зависимость имеет экстремальный вид с максимумом в области низких мольных соотношений $Al : Ti$ [11]. Из совокупности полученных данных следует также то, что АОС принимает участие не только в актах

образования активных центров, но и в актах их дезактивации. При полимеризации ацетилена в среде дибутилового эфира при мольных соотношениях $Al : Ti < 10$ скорость полимеризации вначале возрастает, а затем снижается (рис. 4). Изменение скорости полимеризации во времени является результатом изменений, происходящих в катализитической системе (т.е. образования и гибели активных центров). При мольных соотношениях $Al : Ti > 10$ формирование активных центров протекает довольно быстро и, по-видимому, не лимитирует процесс полимеризации ацетилена, на что указывает отсутствие индукционного периода.

Реакции между компонентами катализитической системы ТБТ с AlR_3 в среде простых эфиров

Основные стадии и продукты взаимодействия ТБТ с ТЭА в среде углеводородных растворителей подробно изучены [7]. Информация об особенностях протекания такого взаимодействия в среде растворителей, содержащих гетероатомы, до начала наших работ отсутствовала.

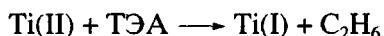
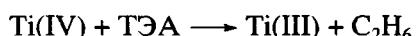
Взаимодействие ТБТ с ТЭА протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. При низких температурах (до 193 К) взаимодействие ТБТ с ТЭА завершается комплексообразованием [12–14], вслед за которым при повышении температуры до 293 К происходит алкилирование титана. Образующиеся при этом титанорганические соединения термически неустойчивы и постепенно распадаются с выделением газообразных продуктов и соединений Ti в низших степенях окисления.

Изучение кинетики выделения, выхода и состава этих продуктов позволяет получить ценную информацию о скорости и механизме восстановительного распада алкилированных интермедиев титана.

Приведенные нами результаты (рис. 5) о влиянии мольного соотношения $Al : Ti$ и температуры на кинетику выделения газообразных продуктов при взаимодействии ТБТ с ТЭА в среде диметилового эфира тетраэтиленгликоля свидетельствуют о том, что реакция начинается сразу после смешения растворов ТБТ и ТЭА. Основная часть газообразных продуктов (80%) при осуществлении реакции в среде диметилового эфира тетраэтиленгликоля и анизола при соотношениях $Al : Ti > 10$ выделяется в течение 30–60 с. При прочих одинаковых условиях восстановительные процессы в среде анизола протекают с относительно более низкой скоростью. В обоих случаях после быстрого начального периода реакция резко замедляется.

Общее количество газообразных продуктов Q , выделившееся за определенный промежуток времени, возрастает с увеличением мольного соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ и повышением температуры (рис. 5, таблица). Указанные зависимости проявляются и в случае дибутилового эфира и пиридина. Учитывая, что в среде растворителей, содержащих гетероатомы, взаимодействие ТБТ с АОС не сопровождается металлизированием АОС и другими побочными реакциями [15, 16], можно полагать, что количество выделившихся C_2 -углеводородов характеризуют глубину восстановления Ti(IV) .

Из таблицы видно, что в среде простых эфиров выделяется 2–3 моля C_2 -углеводородов в расчете на 1 моль ТБТ. Из этого следует, что Ti(IV) восстанавливается до Ti(II) и Ti(I) в соответствии со следующей упрощенной схемой реакции:



При прочих равных условиях скорость газовыделения заметно снижается при замене углеводородных растворителей на содержащие гетероатом. Действительно, достижение сравнимой глубины восстановления Ti(IV) при взаимодействии ТБТ с ТЭА в среде простых эфиров и пиридина оказывается возможным лишь при $\text{Al} : \text{Ti} > 10$ и при температурах не менее, чем на 50°C превышающих температуру реакции в среде толуола (гептана). Так, Q в среде толуола или гептана при 293 K и $\text{Al} : \text{Ti} = 4.2$ ($[\text{Ti}]_0 = 0.216$ моль/л) достигает 2.7 моль/моль Ti за 60 мин. В случае пиридина или анизола величины Q (2.80 и 2.64 моль/моль Ti) удается достичь за 120 или 240 мин соответственно лишь при 333 K и $\text{Al} : \text{Ti} = 10$. Замечено, что восстановительные свойства различных АОС (AlEt_3 , AlMe_3 , Al(iso-Bu)_3) в среде простых эфиров сопоставимы.

Выделяющиеся в процессе взаимодействия ТБТ с ТЭА в среде простых эфиров газообразные продукты состоят из этана (~70–90%), этилена (до 30%), бутана и бутилена (2–6%) (таблица). Водород в газообразных продуктах не обнаружен. При повышении мольного соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ от 1.65 до 16.7 доля этана в газообразных продуктах возрастает от 65.8 до 82.5 мол. %, а доля этилена соответственно уменьшается от 32.3 до 7.3%. Содержание бутана и бутилена в газообразных продуктах практически не зависит от соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$. По-видимому, возникновение C_4 -углеводородов связано с димеризацией образующегося этилена. Высокое содержание этана, доля которого (даже с учетом возможного расходования этилена на димеризацию) в 2–3 раза

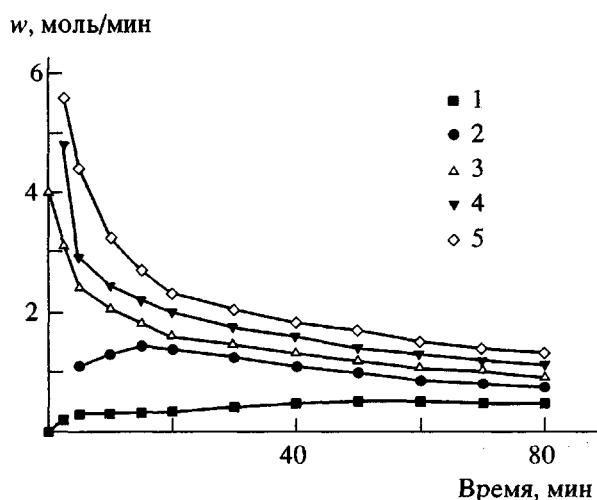


Рис. 4. Влияние концентрации ТИБА на вид кинетических кривых при полимеризации ацетилена в среде ДБЭ на системе ТБТ-ТИБА при 313 K. ДБЭ – 20 мл, ТБТ – 10 ммоль/л, $\text{C}_2\text{H}_2 = 200$ мм рт. ст. [ТИБА] = 0.5 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4) и 4.0 ммоль (5). $\text{Al} : \text{Ti} = 2.5$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 (5).

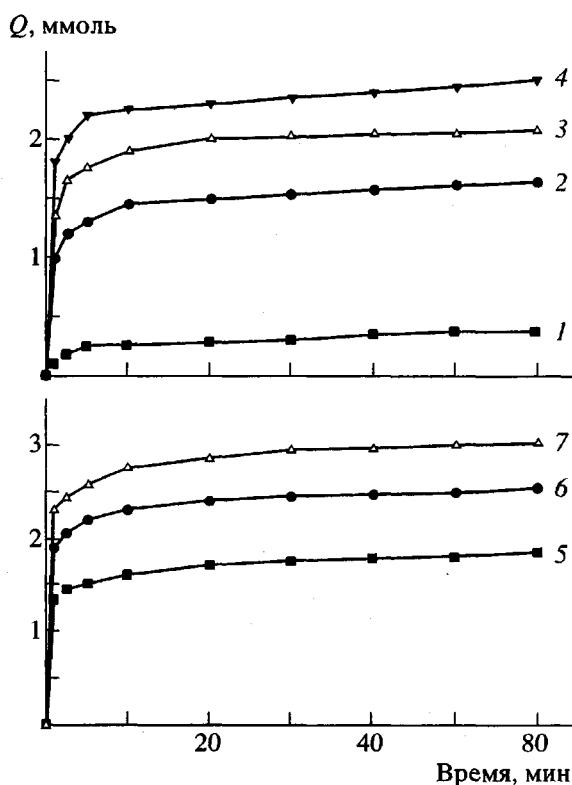
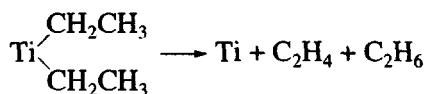
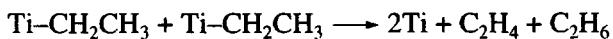


Рис. 5. Влияние мольного соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ (1–4) и температуры (5–7) на кинетику выделения газообразных продуктов взаимодействия ТБТ с ТЭА в среде диметилового эфира тетраэтиленгликоля (15 мл, ТБТ 0.087 моль/л). $T = 308$ (1–5), 323 (6) и 343 K (7); $\text{Al} : \text{Ti} = 0.83$ (1), 1.63 (2), 7.5 (3), 16.7 (4) и 16.6 (5–7).

Выход и состав газообразных продуктов реакции ТБТ с ТЭА в диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (15 мл диметилового эфира тетраэтиленгликоля, $[Ti]_0 = 0.087$ моль/л, время 1 ч)

Условия реакции		Q , моль/моль Ti		Состав, мол. %			
T , К	мольное соотношение Al : Ti	наблюдаемый	с поправкой на C_4	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	C_4H_8
323	0.83	0.37	0.39	92.7	1.5	5.8	—
323	1.65	1.37	1.44	62.8	32.8	4.9	—
323	3.30	1.77	1.91	75.0	16.7	3.1	5.6
323	7.50	1.87	2.09	78.8	10.8	4.5	6.0
323	16.70	2.13	2.35	82.5	7.3	5.0	5.2
343	16.70	2.73	3.08	78.5	8.9	6.6	6.1
308	16.70	1.64	1.88	79.6	5.8	7.8	6.9
298	7.50	1.82	2.04	81.8	6.2	5.3	6.8
308	3.30	1.31	1.42	81.6	9.4	4.8	4.2

превышает долю этилена в газообразных продуктах реакции, указывает, вероятнее всего, на преимущественное протекание гомолитического распада σ -Ti—C-связей титанорганических интермедиатов. Меж- или внутримолекулярное диспропорционирование Ti-органических соединений должно было бы привести к выделению эквимольных количеств этана и этилена

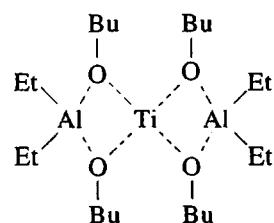


Маловероятно и образование в изученных условиях этана в реакциях металлизирования или конденсации металлоорганических соединений [16, 17]. Показано [17], что вклад гомолитического распада σ -Ti—C-связи в системе ТБТ–ТЭА в среде этилацетата по сравнению с углеводородным растворителем возрастает от 2–3 до 50%.

Этот вывод подтверждают результаты исследования продуктов восстановления ТБТ различными АОС в среде простых эфиров и аминов при 293–333 К методом ЭПР-спектроскопии. В углеводородных растворителях при взаимодействии ТБТ с ТЭА ($T = 200$ –300 К, Al : Ti = 0.5–10) формируется до 10 парамагнитных комплексов Ti, имеющих ЭПР-спектры различного вида и интенсивности со значениями g -фактора от 1.934 до 1.980 [18, 19]. Природа и структура этих комплексов не установлена, но некоторые из них, кроме

Al и парамагнитных комплексов Ti, содержат, по-видимому, от одного до трех атомов Ti в диамагнитном состоянии.

Восстановление ТБТ различными АОС в изученных нами О- и N-содержащих растворителях протекает гомогенно и приводит к образованию только двух сигналов парамагнитных комплексов Ti (K-I и K-II) (рис. 6). Формирование комплекса K-I наблюдается во всех изученных случаях. По данным работ [18–20], СТС спектра ЭПР этого комплекса, ранее наблюдавшегося в углеводородных растворителях, обусловлена делокализацией неспаренного электрона Ti(III) на двух равноценных атомах Al



Основания Льюиса легко разрушают мостиковые связи в комплексе K-I, что обычно сопровождается трансформацией мультиплетных спектров ЭПР в синглетные [21]. Учитывая данные этой работы, представляется неожиданным как сам факт наблюдения мультиплетных спектров ЭПР комплексов Ti(III) в среде эфиров и пирицина, так и улучшение разрешения СТС спектров ЭПР комплекса K-I в среде такого сильного основания

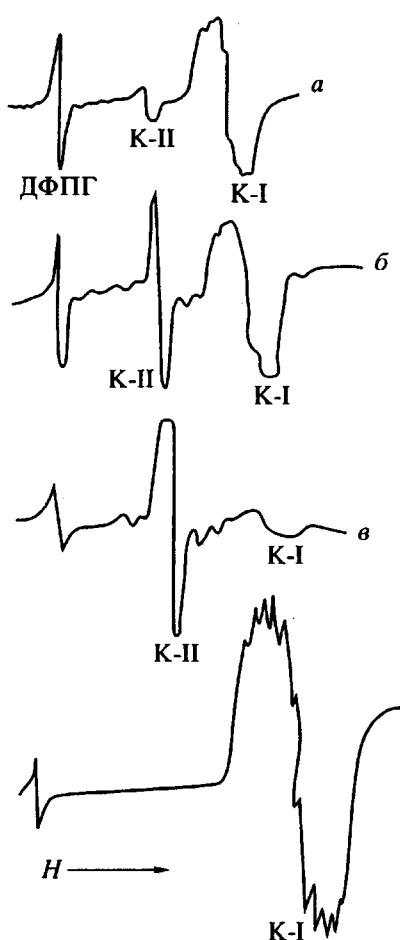


Рис. 6. Спектры ЭПР продуктов восстановления ТБТ (69.5 моль/л) под действием ТЭА ($\text{Al} : \text{Ti} = 100$) при 293 К в растворе диметилового эфира тетраэтиленгликоля спустя 15 (а), 33 (б) и 166 мин (в), а также в растворе Et_3N (з). $T = 293$ К, $[\text{Ti}]_0 = 5.8$ ммоль/л, $\text{Al} : \text{Ti} = 105$.

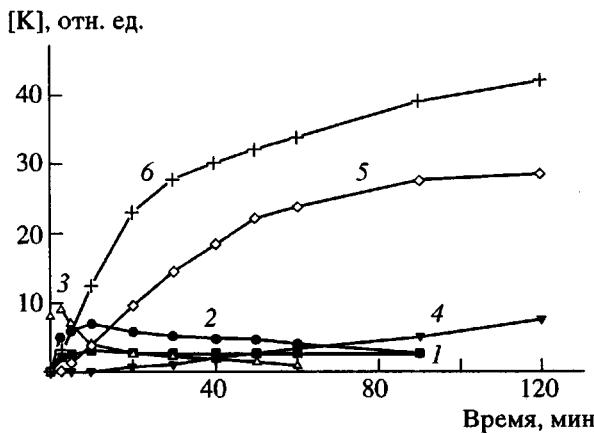
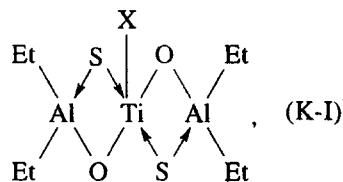


Рис. 7. Влияние температуры на кинетику образования и расходования комплексов K-I (1-3) и K-II (4-6), образующихся при взаимодействии ТБТ с ТИБА в диэтиловом эфире. $[\text{Ti}]_0 = 0.069$ моль/л, $\text{Al} : \text{Ti} = 10$. $T = 293$ (1, 4), 316 (2, 5) и 333 К (3, 6).

Льюиса, как Et_3N (рис. 6). Каждущееся противоречие полученных результатов с данными работы [21] устраняется при предположении о вхождении молекул растворителя в состав комплекса и ковалентном характере связи $\text{Ti}(\text{III})-\text{O}-\text{Al}$ в комплексе K-I в среде полярных растворителей



где S – молекула растворителя; X – Et, OBu.

Спектр ЭПР комплекса K-II представляет собой симметричный синглет со слабыми сателлитами по сторонам основной линии, которые обусловлены расщеплением спиновой плотности неспаренного электрона на магнитных ядрах изотопов Ti с массами 47 и 49 (рис. 6б, 6в).

Для выяснения природы и строения предшественников активных центров полимеризации ацетилена на системе ТБТ–АОС было изучено влияние различных факторов на кинетику их образования и расходования.

С повышением температуры концентрация комплексов K-I и K-II возрастает, однако накопление комплекса K-II протекает с индукционным периодом (рис. 7). При соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2.5$ при 333 К образуется только комплекс K-I, и его концентрация со временем растет (рис. 8, кривая 1). Повышение соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ до 5.0 и 50.0 вначале способствует накоплению комплекса K-I с

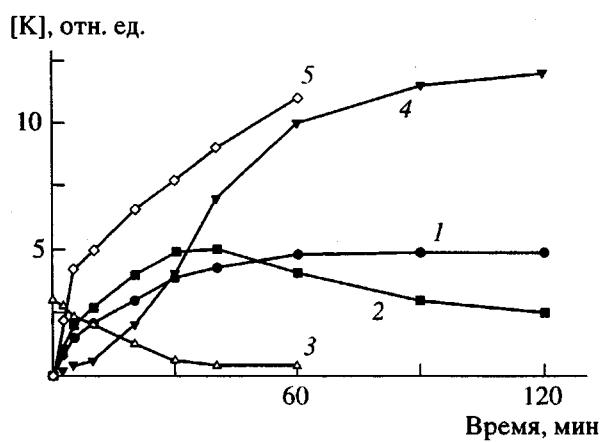


Рис. 8. Влияние мольного отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ на кинетику накопления и расходования комплексов K-I (1-3) и K-II (4, 5) в ходе взаимодействия ТБТ с ТЭА в диэтиловом эфире при 333 К. $[\text{Ti}]_0 = 2.3$ ммоль/л, $\text{Al} : \text{Ti} = 2.5$ (1), 4.0 (2, 4) и 50 (3, 5).

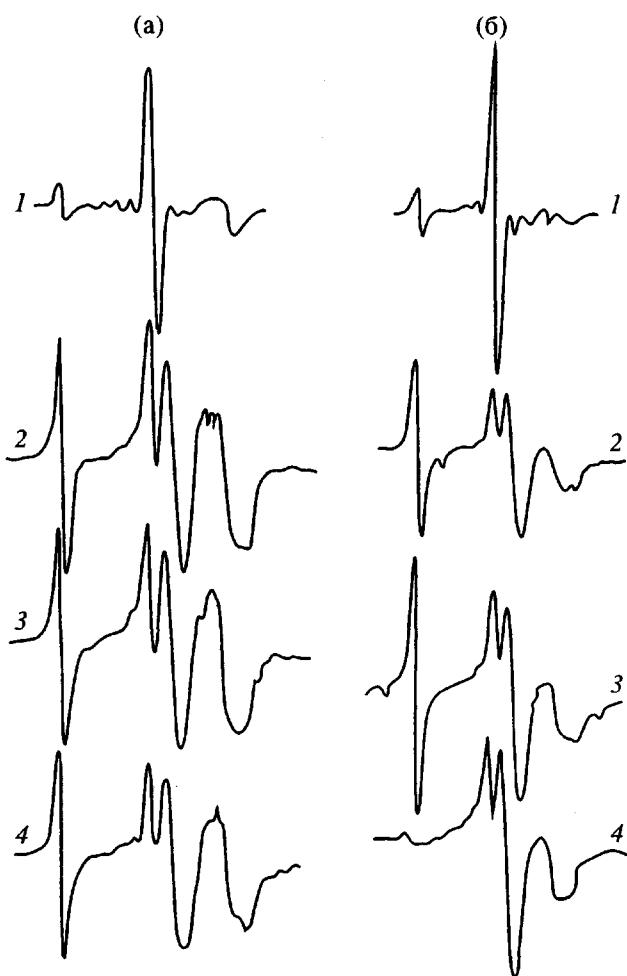


Рис. 9. Изменение вида спектров ЭПР продуктов взаимодействия $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ с ТЭА в среде ДБЭ при взаимодействии их с ацетиленом. $T = 293\text{ K}$, $Al : Ti = 12$, $C_2H_2 : Ti = 10$ (а) и 20 (б). Продолжительность реакции 0 (1), 7 (2), 13 (3) и 20 мин (4).

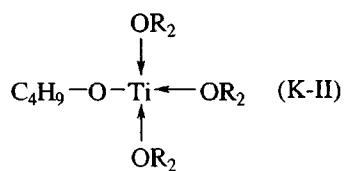
последующим его расходованием (рис. 8, кривые 2 и 3). Характерно, что увеличение соотношения $Al : Ti$ вызывает сокращение не только времени достижения максимальной концентрации комплекса К-I, но и продолжительности индукционного периода образования комплекса К-II (рис. 8, кривые 4, 5).

Совокупность приведенных наблюдений позволяет прежде всего сделать вывод о превращении комплекса К-I в комплекс К-II под действием ТЭА. Вероятнее всего, комплекс К-II представляет собой стабилизированное молекулами растворителя соединение одновалентного Ti. Отмеченное выше расщепление на изотопах Ti с массами

47 и 49 указывает на локализацию неспаренного электрона в основном на ядрах атомов Ti. Это значит, что соединения Al не входят в состав комплекса К-II. Атом Ti в комплексе К-II, как и в К-I, видимо, может восстанавливаться под действием ТЭА и в состояние с более низкой степенью окисления.

Таким образом, при взаимодействии ТБТ с АОС в среде простых эфиров и аминов нами обнаружено резкое уменьшение (до двух) числа парамагнитных комплексов Ti по сравнению с углеводородными растворителями. Эфиры и амины, являющиеся сильными основаниями Льюиса, очевидно, разрушают ди-, три- и тетрамерные аддитивные комплексы ТБТ с АОС и производными Ti, входя в координационную сферу трех и одновалентного Ti.

Совокупность полученных результатов позволяет сформулировать выводы о структуре комплекса К-II – ближайшего предшественника активных центров полимеризации ацетилена в среде простых эфиров. Основой комплекса К-II является атом Ti, не связанный с другими атомами Ti и Al. Отсутствие СТС в спектрах ЭПР и высокая стабильность комплекса К-II указывает на отсутствие связи Ti с атомами H и C алкильной группы, а также мостиковых связей с другими атомами H. Учитывая сказанное, естественно предположить, что $Ti(I)$ в комплексе К-II ковалентно связан с единственным атомом кислорода алкооксильной (бутиоксильной в случае ТБТ) группы. Вероятнее всего, комплекс К-II мономерен и, очевидно, стабилизируется в растворе молекулами упомянутых растворителей (в продуктах отсутствует Ti в виде металлической фазы). В предположении, что атом $Ti(I)$ координирует в первой координационной сфере три молекулы растворителя вероятная структура комплекса К-II может быть представлена в виде



Предполагаемый механизм полимеризации ацетилена в среде простых эфиров

Для выявления природы и структуры активных центров полимеризации под действием системы ТБТ–ТЭА в растворителях, содержащих гетероатомы, было также изучено влияние строения замещенных ацетилена на процесс формирования

и особенности поведения парамагнитных комплексов К-I и К-II, образующихся при взаимодействии компонентов катализатора.

Изменение вида и характеристик спектров ЭПР парамагнитных продуктов восстановления ТБТ триэтилалюминием в среде ДБЭ под действием ацетилена и приведено на рис. 9. Судя по виду спектров ЭПР, реакционная масса после завершения реакции между ТБТ и ТЭА в среде ДБЭ при 293 К и Al : Ti = 12 содержит комплексы К-I и К-II в соотношениях от 1 : 8 до 1 : 20 (рис. 10, $t = 0$). Оценка с помощью стандартных образцов дифенилпикрилгидразила показала, что доля комплекса К-II в зависимости от условий реакции изменяется в пределах 85–95 мол. % в расчете на исходный ТБТ. Введение ацетилена в зону реакции, содержащую комплексы К-I или К-II (ДБЭ, 20–40°C) практически не влияет на концентрацию комплекса К-I, вызывает резкое уменьшение концентрации комплекса К-II и приводит к образованию новой парамагнитной частицы K_X (рис. 9–12). Концентрация K_X в ходе реакции возрастает, достигая 10–20% от исходной концентрации комплекса К-II. ЭПР спектр K_X представляет собой относительно узкий синглет (~ 7 Э), g -фактор которого ($g = 1.9717$ – 1.9724) близок к g -фактору комплекса К-II ($g_{K-II} = 1.9785$ – 1.9795) (рис. 9). Приведенные данные свидетельствуют о том, что комплекс К-I с мономером так же, как и с этиленом, не реагирует; комплекс К-II в отличие от К-I взаимодействует с мономерами, превращаясь в диамагнитные продукты и парамагнитный комплекс K_X ; в комплексе K_X , как и в комплексе К-II, неспаренный электрон локализован на атоме Ti в глубоко восстановленном состоянии; АОС не входит в состав комплекса K_X (отсутствует СТС в спектре ЭПР).

Аналогичные данные получены и при использовании фенилацетилена. Как видно из рис. 10–12 падение концентрации комплекса К-II в процессе взаимодействия его с фенилацетиленом сопровождается ростом концентрации K_X , не превышающей 10–20% от исходной концентрации комплекса К-II. Из этого следует, что основная часть комплекса К-II (80–90%) превращается в диамагнитные продукты. Скорость и глубина описываемых превращений возрастает с повышением мольных соотношений фенилацетилен : Ti, Al : Ti и температуры (рис. 10–12). При повышенных мольных соотношениях Al : Ti (рис. 12a, 12b, кривые 4) и температуре (рис. 12a, 12b, кривые 3, 4) изменение концентраций комплексов К-I и K_X во времени имеет экстремальный характер. Это можно объяснить повышением степени восстановления соответствующих парамагнитных частиц. Совокупность приведенных данных указывает на то, что расходование комплекса К-II в реакциях с ацетиленом и фенилацетиленом протекает по

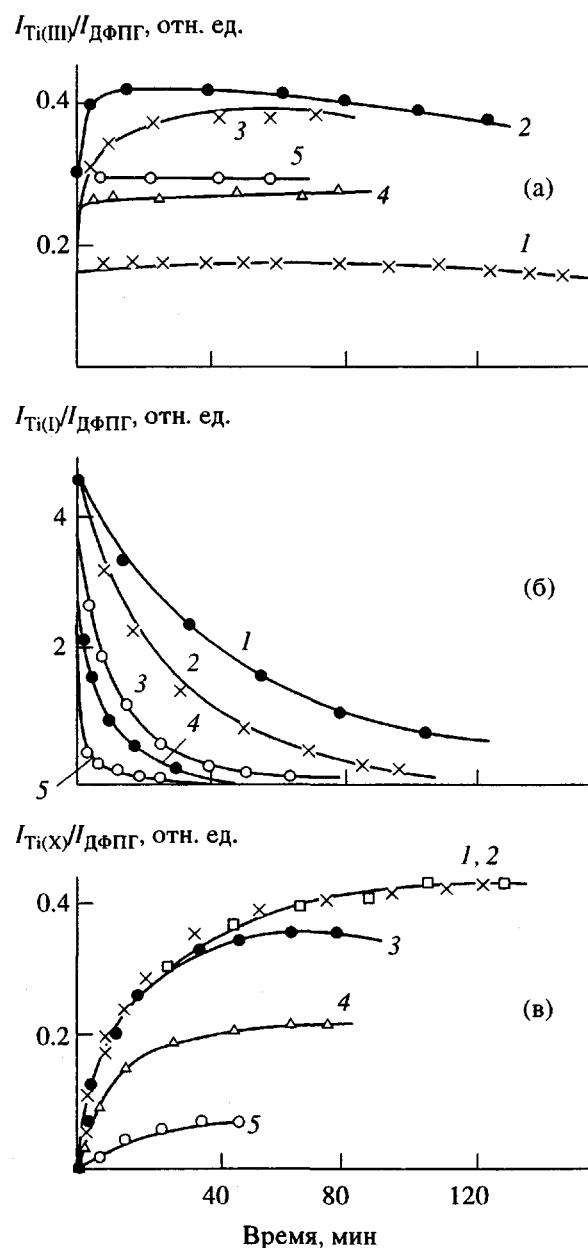


Рис. 10. Влияние мольного соотношения фенилацетилен : Ti на кинетику накопления и расходования комплексов Ti(III) (а), Ti(I) (б) и Ti(X) (в) при 293 К в ходе взаимодействия фенилацетилен с парамагнитными частицами, образовавшимися во время предварительного контакта ТБТ с ТЭА (1 сутки) в среде ДБЭ. [ТБТ] = 10.4 ммоль/л; Al : Ti = 12.2. Фенилацетилен : Ti = 13.6 (1), 27.3 (2), 54.6 (3), 81.9 (4) и 136 (5).

двум основным направлениям, приводящим к образованию парамагнитных и диамагнитных продуктов. Объяснить полученные результаты можно, принимая во внимание, что парамагнитная частица К-II представляет собой радикал, локализованный

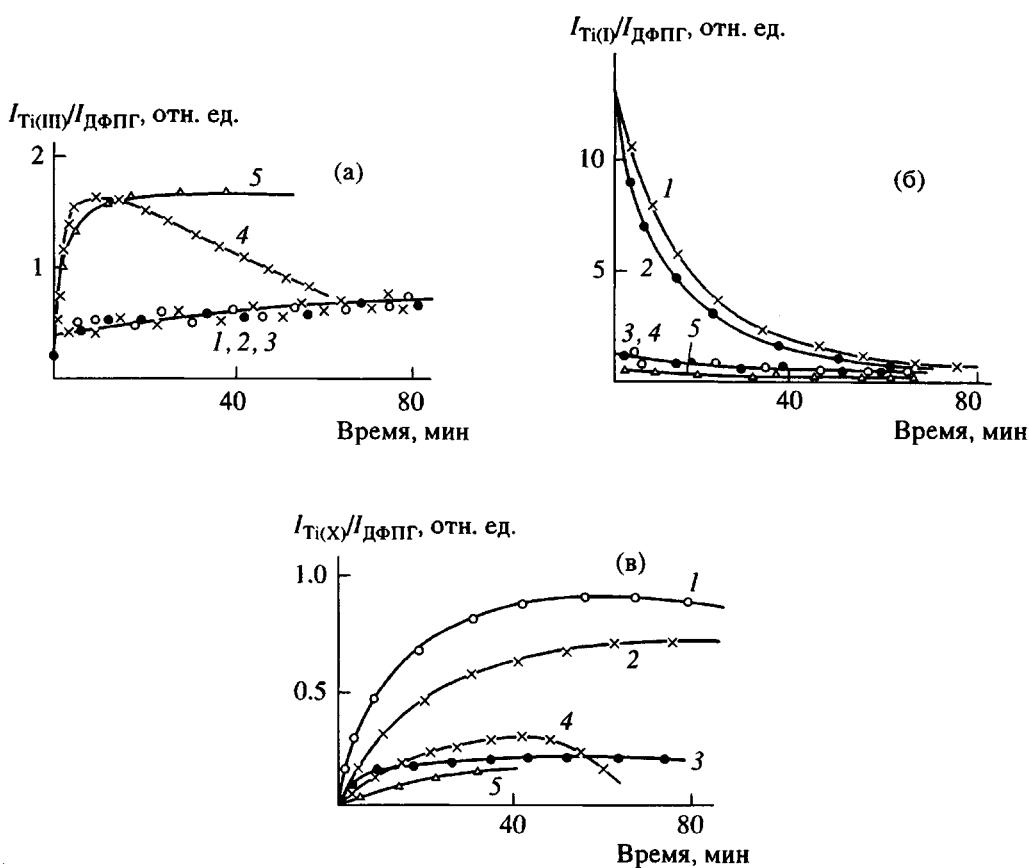
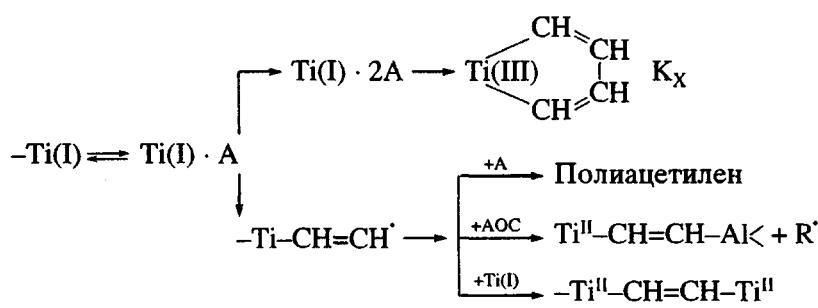


Рис. 11. Влияние мольного соотношения Al : Ti в системе ТБТ–ТЭА на кинетику накопления и расходования комплексов Ti(III) (а), Ti(I) (б), Ti(X) (в) при 313 К в ходе взаимодействия фенилацетилена с парамагнитными частицами, образовавшимися во время предварительного контакта (1 сутки) системы в среде ДБЭ, фенилацетилен : Ti – 13.6, [ТБТ] = 15.4 ммоль/л. Al : Ti = 6.0 (1), 12.2 (2), 19.45 (3), 38.9 (4) и 58.36 (5).

на атоме титана. Как известно [7, 22], такой радикал может вступать в различные химические реакции, например с кислородом, галоидалкилами, углеводородами, радикалами. Имеются также данные о возможности взаимодействия радика-

лов с центром на металле и с мономерами. На основании литературных и полученных нами данных образование упомянутых диамагнитных и парамагнитных продуктов в случае ацетилена можно представить схемой



(A – ацетилен).

Первые стадии взаимодействия ацетилена с комплексом K-II представляют собой процесс комплексообразования, приводящий к двум типам

комплексов $\text{Ti(I)} \cdot \text{A}$ и $\text{Ti(I)} \cdot 2\text{A}$. Ранее для комплексов Ti(III) эта стадия была хорошо изучена различными методами, включая и метод ЭПР [18]. Далее, как нам представляется, протекает окислительное

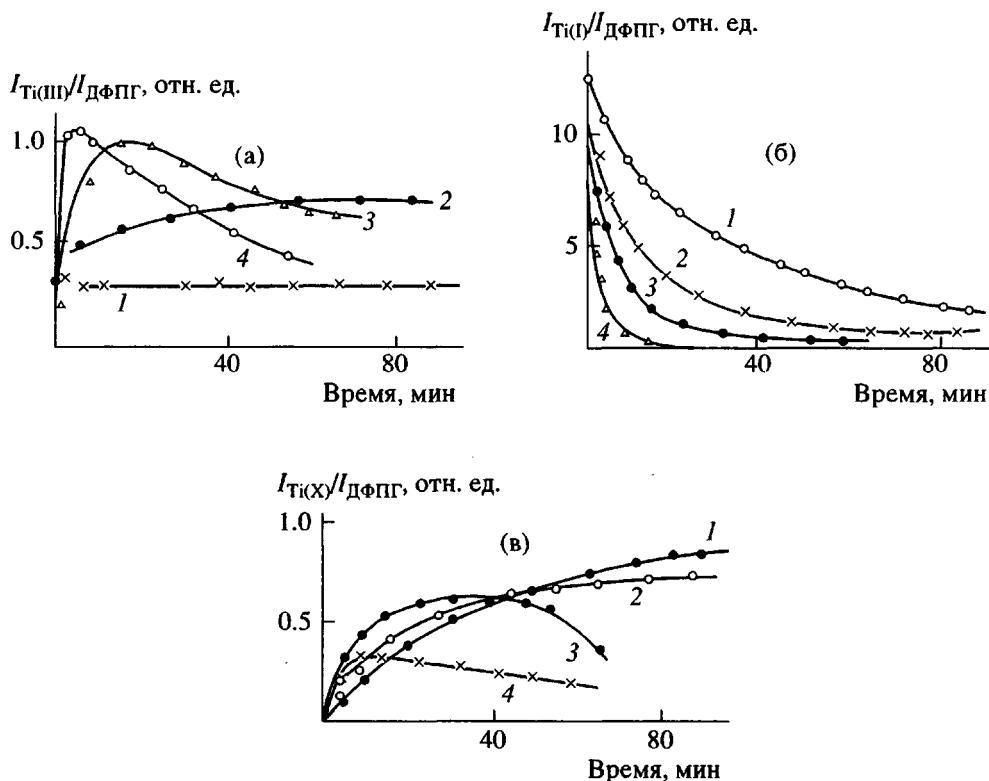


Рис. 12. Влияние температуры на кинетику накопления и расходования комплексов Ti(III) (а), Ti(I) (б), Ti(X) (в) в ходе взаимодействия фенилацетилена с парамагнитными частицами, образовавшимися во время предварительного контакта ТБТ с ТЭА (1 сутки) в среде ДБЭ. [ТБТ] = 10.4 ммоль/л, Al : Ti = 12.2, фенилацетилен : Ti = 13.6. $T = 293$ (1), 313 (2), 333 (3) и 353 К (4).

присоединение одной или двух молекул ацетилена к атому Ti(I) в комплексах. При этом образуется органический радикал $\text{Ti}-\text{CH}=\text{CH}^{\cdot}$ (R_1), включающий Ti(II) в диамагнитном состоянии. Этот радикал может реагировать далее с мономером, инициируя радикальную или координационную полимеризацию. Возможна также реакция радикала с комплексами Ti(I) и Ti(III) или с АОС. Реакция с мономером приводит к росту цепи и образованию в конечном счете полиацетилена (или полифенилацетилена). Реакция R_1 с комплексами Ti(I) или Ti(II) дает диамагнитные продукты их рекомбинации. В реакции R_1 с АОС (гомолитическое замещение на атоме Al) [23–25] образуются диамагнитный продукт $-\text{Ti}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Al}^{\cdot}<$ и высокоАктивный органический радикал $\text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$, который расходуется в типичных для него реакциях.

Внутрикомплексное окислительное присоединение ацетилена к Ti(I) в комплексе $\text{Ti(I)} \cdot 2\text{A}$, вероятнее всего, способствует образованию титанцикlopентадиенового парамагнитного комплекса K_X , который при 293 К и невысоких мольных соотношениях Al : Ti отличается относительно высокой стабильностью (рис. 11, 12). Образова-

ние соединений Ti и Zr подобного типа описано в работах [19, 26, 27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chien S.C.W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1990. V. 18. P. 45.
- Маттишян А.А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 656.
- Shirakawa H., Ikeda S. // Polym. J. 1971. V. 2. P. 231.
- Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. // Polym. J. 1973. V. 4. P. 460.
- Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. P. 11.
- Берлин А.А. // Хим. пром-сть. 1962. № 12. С. 881.
- Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
- Носкова В.Н., Юсупбеков А.Х., Матковский П.Е. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 88.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

10. Schen M.A., Karasz F.E., Cheen J.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1983, V. 21. P. 2787.
11. Матковский П.Е. Дис. ... канд. хим. наук. Алматы: Институт химии КазССР, 1968.
12. Takeda M. // *J. Polym. Sci.* 1968. № 23. P. 741.
13. Sugahava H., Shuto V. // *J. Organomet. Chem.* 1970. V. 24. P. 709.
14. Бреслер Л.С., Поддубный Н.Д., Смирнова Т.К. // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 210. № 4. С. 847.
15. Джабиева З.Н., Джабиев Т.С., Белов Г.П. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1975. № 8. С. 1750.
16. Джабиев Т.С., Дьячковский Ф.С., Шилов А.Е. // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 11. С. 2474.
17. Буланова Г.П., Мазурек В.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1970. Т. 12. № 5. С. 1062.
18. Hirai H., Hitaki K. // *J. Polym. Sci. A.* 1970. V. 8. № 1. P. 147.
19. Джабиев Т.С., Дьячковский Ф.С., Шишикина Н.И. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1973. № 6. С. 1238.
20. Джабиев Т.С., Сабирова Р.Д., Шилов А.Е. // *Кинетика и катализ.* 1964. Т. 5. № 3. С. 441.
21. Матковский П.Е., Бейхольд Г.А., Джабиев Т.С. // *Журн. общ. химии.* 1972. Т. 42. С. 1979.
22. Милаева Е.Р., Рубежов А.З., Прокофьев А.И., Охлобыстин О.Ю. // *Успехи химии.* 1982. Т. 60. № 10. С. 1638.
23. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. *Координация и катализ.* М.: Мир, 1980.
24. Ингольд К., Робертс Б. *Реакции свободнорадикального замещения.* М.: Мир, 1974.
25. McDermott J.X., Whitesides G.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. № 3. P. 947.
26. Share S.H. Mao, T. Don Tilley // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 19. P. 5365.
27. Polse J.L., Andersen R.A., Bergmann R.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 19. P. 5393.

Kinetics and Mechanism of Acetylene Polymerization in a $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_4\text{-AlR}_3$ System in Ether Media

V. N. Noskova, A. P. Lisitskaya,
L. N. Russyan, and P. E. Matkovskii

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Effects of various factors on the kinetics of acetylene polymerization in the $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_4\text{-AlR}_3$ system in ether media were investigated. The compositions and evolution kinetics of gaseous products of the reaction between tetrabutoxytitanium and triethylaluminum in ether media were studied. The results of EPR measurements showed that only two types of paramagnetic complexes are formed in the solvents containing heteroatoms, in contrast to hydrocarbon media, where up to about ten various paramagnetic complexes may appear. The character of influence of the nature of medium, the Al/Ti molar ratio, temperature, and monomer concentration on the kinetics of accumulation and consumption of these complexes was established. The results indicate that one of these complexes includes Ti(III) and two molecules of an organoaluminum compound. The other type comprises a radical centered at the Ti atom coordinated to several solvent molecules. The latter complex, including monovalent Ti, is involved in the acetylene polymerization and consumed simultaneously for the formation of diamagnetic products and a new paramagnetic complexes containing no organoaluminum component of the initial catalytic system.