

WINCENTY SKUPIŃSKI, KAROL NICIŃSKI
 Instytut Chemii Przemysłowej
 Zakład Polimerów Konstrukcyjnych i Specjalnych
 Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
 e-mail: wincenty.skupinski@ichp.waw.pl

Wpływ liczby oraz rodzaju podstawników grup fenoksylowych na aktywność i selektywność układów katalitycznych $CpTiCl_{3-n}(OC_6H_{5-m}X_m)_n/MAO$ w syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu

THE EFFECT OF THE NUMBER AND NATURE OF PHENOXY GROUP SUBSTITUENTS ON THE ACTIVITY AND SELECTIVITY OF $CpTiCl_{3-n}(OC_6H_{5-m}X_m)_n/MAO$ CATALYST SYSTEMS IN SYNDIOTACTIC POLYMERIZATION OF STYRENE

Summary — Styrene was polymerized over hemitanocene catalysts $CpTiCl_{3-n}Y_n$ (where $Y = OC_6H_{5-m}X_m$; $X = Me, i-Pr, t-Bu$ or Cl ; $n = 1-3$; $m = 1-3$) activated with methylaluminoxane (MAO). Catalyst structure modifications allowed to follow the effect of steric factors and of the electron donor-acceptor properties of phenoxy ligands on the yield and selectivity of syndiotactic polymerization of styrene (Table 1). The interpretation uses Scheme 1 which shows the mechanisms believed to underlie the formation of active centers and the reaction of propagation of the polymerization.

Key words: syndiotactic polymerization of styrene, hemitanocene catalysts, substitution of ligands, index of syndiotacticity.

Z badań przeprowadzonych nad układami katalitycznymi stosowanymi w syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu, o ogólnym wzorze $CpTiCl_{3-n}(OC_6H_{5-m}X_m)_n/MAO$ (Cp — ligand cyklopentadienylowy, X — grupa NO_2 , CH_3 lub atom Cl w położeniu *para*, MAO — metyloaluminoksan), wynika, że rodzaj użytego podstawnika X wpływa zarówno na wydajność i selektywność tej reakcji, jak i na właściwości otrzymywanych polimerów [1]. Aktywność takich katalizatorów (które zalicza się do grupy katalizatorów hemitytanocenowych, czyli zawierających w cząsteczce jeden ligand cyklopentadienylowy) zależy od właściwości elektronodonorowych podstawnika X .

W niniejszym artykule zostaną omówione wyniki badań, w których zastosowaliśmy układy katalityczne o ogólnym wzorze $CpTiCl_{3-n}(OC_6H_{5-m}X_m)_n/MAO$ (X — alkil, Cl ; $n = 1-3$; $m = 1-3$). Wprowadzenie różnej liczby grup fenoksylowych z bardziej rozbudowanymi podstawnikami miało pozwolić na określenie wpływów sterycznych na właściwości badanych katalizatorów. Wprowadzenie zaś różnej liczby atomów chloru miało wykazać, jak zmiana oddziaływania indukcyjnego ligandu $-OC_6H_{5-m}X_m$ wpływa na aktywność i selektywność katalizatora.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i metody badań

W syntezach i badaniach katalizatorów wszystkie operacje wykonywano stosując technikę Schlenka, w atmosferze gazu obojętnego, oczyszczonego ze śladowych ilości wody i tlenu.

Rozpuszczalniki — benzen, toluen i heksan (cz., POChem) — odwadniano nad stopem Na/K i destylowano bezpośrednio przed reakcją. Styren również destylowano bezpośrednio przed użyciem z nad CaH_2 . W polimeryzacji jako kokatalizatora używano MAO (10-proc. roztwór w toluenie firmy WITCO). Fenole stosowane do syntezy katalizatorów (*p*-chlorofenol; 2,6-dimetylofenol; 2,6-diizopropylfenol; 2,6-di-*tert*-butylofenol; 2,4-dichlorofenol; 2,4,6-trichlorofenol; *p*-krezol) (cz.d.a., Aldrich) przed użyciem krystalizowano z eteru dietylowego. Et_3N (cz.d.a, Aldrich) destylowano z nad KOH .

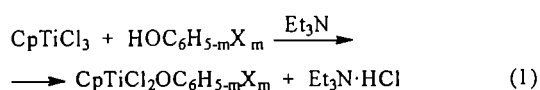
W celu określenia czystości zsyntetyzowanych katalizatorów zarejestrowano widma ^1H-NMR (aparatury „Varian 200”) ich próbek rozpuszczonych w deuterowanym benzenie zawierającym tetrametylosilan (TMS) jako wzorzec. Analizując położenie i intensywność sygnałów

odpowiadających protonom pierścienia cyklopentadienylowego i fenyłowego oraz podstawnika pierścienia fenyłowego w zarejestrowanych widmach, uzyskiwano informacje o stopniu czystości otrzymanych związków tytanu.

Określano też indeks syndiotaktyczności (IS) powstających polistyrenów stanowiący udział (w % mas.) frakcji polimeru nierozpuszczalnej we wrzącym acetonie [2].

Synteza katalizatorów

Syntezy katalizatorów [por. równanie (1)] przeprowadzono metodą opisaną w literaturze [3, 4].



Poniżej został przedstawiony sposób postępowania na przykładzie związku o wzorze $\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2,6}]$.

W kolbie trój szyjnej wyposażonej w chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia umieszczano 0,44 g (2 mmole) CpTiCl_3 , który rozpuszczano w benzenie (30 ml) uzyskując roztwór barwy żółtej. Następnie wkraplano benzenowy roztwór (30 ml) zawierający 0,29 g (2 mmole) 2,6-dimetylofenolu. Roztwór mieszano w ciągu ok. 2 min i dodawano 0,35 ml (2,5 mmole) Et_3N w celu związania powstającego HCl (widoczne wytrącenie gęstego białego osadu $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia benzenu w ciągu 12 h (widoczna zmiana barwy na żółtopomarańczową), a następnie chłodzono do temperatury otoczenia i sączono w atmosferze gazu obojętnego. Osad na sączku przemywano dwukrotnie benzenem (2 · 20 ml), a uzyskany po przemyciu roztwór łączono z przesączem i rozpuszczalnik oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem; pozostałość stanowił gęsty olej. Po jego rekryształizacji z heksanu otrzymywano $\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2,6}]$ z wydajnością 55%.

Polimeryzacja styrenu

Proces polimeryzacji styrenu prowadzono w temp. 25°C lub 70°C, w warunkach stosunków molowych $\text{Al}:\text{Ti}:\text{styren} = 300:1:8000$, pod ciśnieniem normalnym. Kolejność dodawania składników była następująca: 5 ml MAO, toluenowy roztwór zawierający 0,01 mmola związku tytanowego, 10 ml styrenu. Polimeryzację prowadzono w naczyniach Shlenka bez mieszania.

W celu zakończenia polimeryzacji, po godzinie jej trwania do mieszaniny dodawano 5 ml metanolu. Następnie wprowadzano 10-proc. roztwór HCl w metanolu, koagulując otrzymany polimer. Produkt odsączano i suszono w suszarce próżniowej (pompa olejowa), w temp. 90°C do stałej masy.

WYNIKI I DYSKUSJA

Poniżej przedstawiono charakterystykę widm $^1\text{H-NMR}$ otrzymanych pochodnych tytanu stanowiących tytanowe składniki badanych przez nas układów katalitycznych; są to związki dotychczas nieznane:

$\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_3$, δ : 7,07—6,94 (2H, 2d), 6,37—6,42 (2H, 2d), 6,05 (5H, s)

$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2,6}]$, δ : 7,15—6,75 (3H, m), 6,1 (5H, s), 2,14 (6H, s)

$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(i\text{-Pr})_2\text{-2,6}]$, δ : 7,08 (8H, szeroki singlet, Cp + 3H), 3,73 (2H, m), 1,2 (12H, szeroki singlet)

$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(t\text{-Bu})_2\text{-2,6}]$, δ : 7,15 (2H, d), 6,85 (1H, t), 6,26 (5H, s), 1,35 (18H, s)

$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2\text{-2,4}]$, δ : 7,13 (1H, d), 6,73 (1H, d), 6,68 (1H, d), 6,03 (5H, s)

$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3\text{-2,4,6}]$, δ : 6,80 (2H, s), 6,07 (5H, s)

Badania aktywności i selektywności układów $\text{CpTiCl}_{3-n}(\text{OC}_6\text{H}_5\text{-mX}_m)_n/\text{MAO}$ przeprowadziliśmy używając standardowych ilości składników (katalizatora oraz styrenu), stosowanych w naszych pracach [5]. Wyniki zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Wydajność i selektywność syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu prowadzonej wobec układów katalitycznych $\text{CpTiCl}_{3-n}(\text{OC}_6\text{H}_5\text{-mX}_m)_n/\text{MAO}$

Table 1. The yield and selectivity of syndiotactic polymerization of styrene run over $\text{CpTiCl}_{3-n}\text{Y}_n/\text{MAO}$ catalyst systems

Lp.	Katalizator	Wydajność, % w temp.		IS, % w temp.	
		25°C	70°C	25°C	70°C
1	$\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_3$	6,9	33,1	40,1	32,0
2	$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2,6}]$	13,3	48,2	70,1	40,1
3	$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(i\text{-Pr})_2\text{-2,6}]$	30,2	87,8	70,0	66,7
4	$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(t\text{-Bu})_2\text{-2,6}]$	6,7	25,1	46,6	30,9
5	$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-2,4}]$	13,6	39,6	45,4	34,7
6	$\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,6}]$	10,4	24,4	54,2	20,0
7	$\text{CpTiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)$	22,4	28,1	78,4	64,0
8	$\text{CpTiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$	35,8	42,7	81,1	84,3

W pozycjach 7 i 8 tabeli przedstawiono, jako odnośniki, dane dotyczące opisywanych przez nas wcześniej katalizatorów [1, 5] zawierających ligandy: *p*-chlorofenoksyłowy i *p*-metylofenoksyłowy. W ten sposób można rozszerzyć ocenę wpływu modyfikacji ligandów fenoksyłowych na właściwości badanych katalizatorów.

Wymiana wszystkich, a nie tylko jednego atomu chloru w CpTiCl_3 na ligandy *p*-chlorofenoksyłowe (poz. 1 i 7 tabeli 1) pociąga za sobą znaczny spadek aktywności katalizatora w reakcji prowadzonej w temp. 25°C. Obserwuje się również znaczny spadek jego selektywności.

Jeśli polimeryzację w obecności wyżej wymienionego katalizatora (poz. 1 tabeli 1) prowadzi się w temp. 70°C, to widoczny jest wzrost wydajności, selektywność jest jednak mniejsza niż osiągnięta w temp. 25°C.

W wyniku wprowadzenia podstawników metylo- wych do pierścienia fenoksylogowego w położenia 2 i 6 (poz. 2 tabeli 1) zmniejsza się zarówno wydajność, jak i selektywność reakcji prowadzonej w temp. 25°C [w odniesieniu do związku $\text{CpTiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)$ — poz. 8 tabeli 1]. Podobnie jak w poprzednio omawianym przypadku, wydajność reakcji w temp. 70° jest większa i spada selektywność.

Katalizator z podstawnikami izopropylowymi w położeniach 2 i 6 pierścienia fenoksylogowego (poz. 3 tabeli 1), w temp. 25°C charakteryzował się aktywnością i selektywnością zbliżoną do tych samych cech katalizatora odniesienia (poz. 8). W temp. 70°C jego aktywność była dwukrotnie większa niż katalizatora porównawczego. Nie uzyskaliśmy jednak równie dużej selektywności.

Katalizator $\text{CpTiCl}_2[\text{OC}_6\text{H}_3(t\text{-Bu})_2\text{-}2,6]$ (poz. 4 tabeli 1) w temp. zarówno 25°C, jak i 70°C okazał się najmniej aktywny i selektywny ze wszystkich katalizatorów zawierających podstawniki alkilowe w pierścieniu fenoksylo- wym.

Zmiana miejsca podstawienia oraz liczby podstaw- ników chlorowych w ligandzie fenoksylogowym (poz. 5 i 6 tabeli 1) spowodowała znaczny spadek aktywności i selektywności katalizatorów w temp. 25°C w porów- naniu z katalizatorem zawierającym tylko jeden atom Cl w tym ligandzie [$\text{CpTiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)$, poz. 7]. W przypadku reakcji prowadzonej w temp. 70°C zaob- serwowaliśmy niewielki wzrost aktywności z równo- czesnym spadkiem selektywności tych katalizatorów.

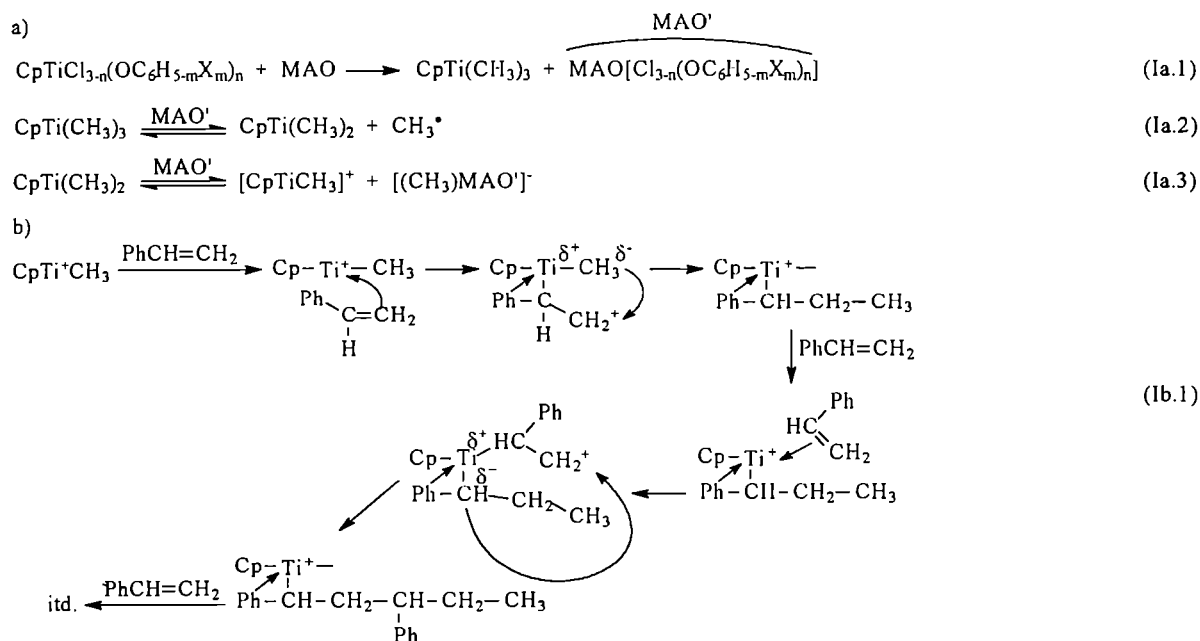
Wyniki naszych badań wykazują istnienie istotnego wpływu właściwości donorowo-akceptorowych i cha- rakterystyki sterycznej podstawników pierścienia feno- ksylogowego na aktywność i selektywność badanych

układów katalitycznych. Analiza tych wyników w świe- tle przyjętego ogólnie mechanizmu tworzenia aktyw- nych centrów katalitycznych i reakcji propagacji w syn- diotaktycznej polimeryzacji styrenu (schematy Ia i Ib) [9] pozwala określić, na którym etapie działania bada- nego układu wpływ podstawników może być najwięk- szy.

Na pierwszym etapie zachodzi reakcja alkilowania (re- akcja Ia.1), w której podstawniki obecne w otoczeniu ato- mu Ti w wyjściowym związku tytanowym — poza grupą cyklopentadienylową — ulegają wymianie na grupy me- tyłowe. W reakcji tej powstaje CpTiMe_3 oraz „nowe MAO” oznaczone jako MAO'. CpTiMe_3 rozpada się ho- molitycznie do CpTiMe_2 , z równoczesną redukcją Ti(IV) do Ti(III) (reakcja Ia.2). Tak wytworzona pochodna dime- tyłowa pod wpływem aktywatora MAO przekształca się w centra aktywne CpTiCH_3^+ odpowiedzialne za syndio- specyficzną polimeryzację styrenu (reakcja Ia.3).

Przedstawiony mechanizm wskazuje, że grupy $-\text{OC}_6\text{H}_5\text{-}m\text{X}_m$ związków $\text{CpTiCl}_{3-n}(\text{OC}_6\text{H}_5\text{-}m\text{X}_m)_n/\text{MAO}$ mogą wpływać tylko na wydajność procesu tworzenia ka- talitycznej formy CpTiCH_3^+ , ponieważ syndiotaktyczna polimeryzacja styrenu biegnie na centrach katalitycznych zawierających wyłącznie jeden początkowy ligand -Cp.

Rozpatrując reakcję Ia.1 z punktu widzenia znanych mechanizmów alkilacji halogenowych związków metali przejściowych [9] należy przyjąć, że na wydajność tej re- akcji wywierają wpływ zarówno właściwości elektronodo- norowo-akceptorowe, jak i steryczne grup $-\text{OC}_6\text{H}_5\text{-}m\text{X}_m$. Nasze badania wskazują, że grupy $-\text{OC}_6\text{H}_5\text{-}m\text{X}_m$ zaburzają prawdopodobnie chmurę elektronową wokół jonu tytanu, wpływając hamująco na przebieg reakcji alkilacji. Taki sam wpływ wywierają zwiększające się zawady prze- strzenne wokół wiązania Ti-O-C.



Schemat I. a) Mechanizm tworzenia centrów aktywnych; b) mechanizm propagacji w syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu na katalizatorach hemitytanocenowych; strzałka pomiędzy atomem Ti a grupą Ph oznacza wiązanie koordynacyjne
Scheme I. (a) The mechanism of formation of active centers; (b) the mechanism of propagation in syndiotactic polymerization of styrene over hemitytanocene catalysts (arrow between atom Ti and group Ph indicates coordination bond)