



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 589

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵
C 01 G 23/02
C 01 F 5/30
C 08 F 4/16
C 08 F 4/64

(21) PV 2014-88.L
(22) Přihlášeno 28 03 88

(40) Zveřejněno 12 02 90
(45) Vydáno 02 09 91

(75) Autor vynálezu

HANDLÍŘ KAREL ing. CSc.,
HOLEČEK JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE
GHEORGHIU MIHNEA ing. CSc.,
KRATOCHVÍLA JAN ing.,
SALAJKA ZDENEK ing., BRNO

(54)

Adiční sloučenina chlorid titaničitý-
-chlorid hořečnatý-ethylbenzoát (1:2:5),
vzorce $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a způsob
její přípravy

(57) Řešení se týká dosud neznámé adiční
sloučeniny chlorid titaničitý-chlorid ho-
řečnatý-ethylbenzoát (1:2:5) vzorce

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a způsobu její
syntézy reakcí složek, bezvodého chloridu
hořečnatého a chloridu titaničitého, po-
případě ve formě ethylbenzoátového sol-
vátu s ethylbenzoátem, v ethylbenzoáto-
vých roztocích při teplotě 0 až 60 °C,
jakož i způsobu její izolace krystaliza-
cí z těchto roztoků. Sloučeniny může být
využito jako prakursoru či katalyzátoru
v organické syntéze, zejména jako složky
katalyzátorů pro polymeraci olefinů za
nízkého tlaku.

Vynález se týká dosud nepopsané addiční sloučeniny chlorid titaničitý-chlorid hořečnatý-ethylbenzoát (1:2:5) obecného vzorce $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a způsobu její přípravy.

K průmyslové výrobě různých typů polyolefinů polymerací a kopolymerací 1-olefinů nebo jejich směsí se jako složek katalyticky aktivních systémů velmi často používá různých směsí, obsahujících sloučeniny hořčíku a titanu spolu s elektrondonorovými sloučeninami. Prekursory vysoce aktivních katalytických systémů s vynikající stereospecifickou účinností byly získány za použití směsí chlorid titaničitý-chlorid hořečnatý-ethylbenzoát v širokém rozsahu poměrů komponent a s různým opracováním a úpravou tohoto materiálu. Dosud však k uvedenému účelu nebylo použito čistého chemického individua, které v tomto systému vzniká, ani nebyl registrován pokus o jeho izolaci.

Předmětem vynálezu je addiční sloučenina chlorid titaničitý-chlorid hořečnatý-ethylbenzoát (1:2:5) obecného vzorce $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a dále způsob přípravy této sloučeniny, jehož podstata spočívá v tom, že se směs bezvodného chloridu hořečnatého a chloridu titaničitého nebo jeho solvátů s ethylbenzoátem nechá reagovat s nadbytkem ethylbenzoátu. Při způsobu přípravy podle vynálezu se reakce provádí při teplotách 0 °C až 60 °C za míchání a v ochranné atmosféře suchého inertního plynu (dusíku nebo argonu) za atmosférického tlaku. Molární poměr reagujících komponent může být $\text{MgCl}_2:\text{TiCl}_4 = 3$ až 0,5:1, výhodně v poměru 2:1; množství použitého ethylbenzoátu cca 100 až 150 ml na 0,1 molu TiCl_4 . Produkt se po ukončení reakce izoluje krystalizací a následnou filtrací, promytím inertním rozpouštědlem, jako jsou alifatické, cyklické nebo aromatické uhlovodíky C_5 až C_{10} , výhodně petroléterem. Podle způsobu provedení se dosahuje výtěžku 25 až 33 % teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady:

Příklad 1

Do vysušené a suchým inertním plynem vypláchnuté baňky se naváží 13,72 g bezvodného MgCl_2 (0,144 mol) a 13,66 g TiCl_4 (0,072 mol). Za míchání a chlazení na 0 až 5 °C se přikape 150 ml suchého ethylbenzoátu. Exothermní reakcí vzniká velké množství žluté sraženiny. Po přidání ethylbenzoátu se reakční směs ohřeje na 60 °C a míchá do rozpuštění tuhé fáze. Homogenní žlutý roztok (nedošlo-li ani po 4 h míchání k úplnému rozpuštění veškeré sraženiny, je možno zbytky sraženiny odfiltrovat) se uloží do lednice při teplotě 0 až 5 °C a nechá krystalizovat. Vyloučí se velmi jemné vatovité krystaly, které se zfiltrují, promyjí 3x 20 ml petroléteru a vysuší ve vakuu. Získá se 20,4 g žlutého produktu, tj. 25 % teorie.

Použije-li se reakční směs v poměru $\text{MgCl}_2:\text{TiCl}_4 = 3:1$, získá se produkt ve výtěžku 27 % teorie. Naopak při poměru $\text{MgCl}_2:\text{TiCl}_4 = 1:1$ poklesne výtěžek pod 20 % teorie.

Příklad 2

Do reakční nádoby dobře vysušené a vypláchnuté suchým inertem se předloží 6,27 g bezvodného chloridu hořečnatého (0,066 mol) a 11,2 g solvátu $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (0,033 molu). Ke směsi se přileje 120 ml ethylbenzoátu a zahřeje na 55 °C. Po 2 h míchání se žlutohnědá reakční směs zfiltruje a nechá při teplotě 0 až 5 °C krystalizovat.

Vyloučí se žluté vatovité krystaly, které se zfiltrují, promyjí 3x 20 ml petroléteru a vysuší ve vakuu. Získá se 11,0 g žlutého práškovitého produktu, tj. 33 % teorie.

Preparáty připravené oběma způsoby jsou shodné.

Popis a identifikace produktu

Vzhled a termická stabilita produktu.

Připravený addukt $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ tvoří žluté jemné vláknité krystaly, po vysušení žlutý prášek, stálý v suchém prostředí. Na vlhkém vzduchu se během několika minut hydrolyticky rozkládá, což se projeví změnou barvy ze žluté na bílou.

Při zahřívání ztrácí preparát hmotnost aniž taje v jediném širokém teplotním rozmezí 110 až 250 °C, cca 15 % hmot. ztrácí v rozmezí 110 až 160 °C, hlavní úbytek je při teplotách 200 až 230 °C. Při zahřívání dochází ke složitým pyrolytickým reakcím, mezi jejímiž produkty byl prokázán benzoylchlorid a chlorovodík. V tuhém zbytku (22 % původní hmotnosti) zůstává malé množství uhlíku, oxid-chlorid hořečnatý a oxid titaničitý.

Chemická analýza

Výsledky chemické analýzy shrnuje tabulka I.

Tabulka I

Výsledky chemické analýzy $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$				
Obsah prvků (hmot. %)	Ti	Mg	Cl	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$
Vypočteno	4,24	4,29	25,08	66,39
Nalezeno (průměr více stanovení)	4,10	4,16	24,13	65,40

Infračervené spektrum

V infračerveném spektru suspenze adduktu v parafinovém oleji byly v oblasti 2 000 až 200 cm^{-1} nalezeny absorpční pásy, jejichž vlnočty a přiřazení uvádí tabulka II. Ve spektru byly identifikovány pásy náležející molekule ethylbenzoátu a dále vibračním vazeb Ti-Cl a Ti-Cl-Mg. Přiřazení vyplývá z vibrační analýzy možných vazebných uspořádání a srovnání se spektry sloučenin $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Tabulka II

Infračervené spektrum solvátu $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Poloha a int.	Přiřazení	Poloha a int.	Přiřazení
1 730 s	γ (CO)	1 177 m	9a β (CH)
1 684 vs		1 162 w	9b β (CH)
1 671 vs	γ (CO $\rightarrow$ Mg)	1 132 m	
1 654 sh		1 109 m	γ_s (COC)
1 604 m	8a γ (CC)	1 071 m	15 β (CH)
1 586 m	8b γ (CC)	1 030 s	18 a β (CH)
1 496 w	19a γ (CC)	1 003 m	12 def. kruhu
1 479 m	19b γ (CC)	937 w	17a
1 453 s	δ_a (CH_2, CH_3)	870 w	10a μ (CH)
1 405 m		857 w	10b
1 373 s	δ_s (CH_3) N	815 w	
1 328 vs		780 vw	
1 305 vs	γ_a (COC)	710 vs	11 μ (CH)
1 275 s		686 m	4 def. kruhu

Tabulka II pokrač.

Poloha a int.		Přiřazení	Poloha a int.		Přiřazení
674	w	δ (OCO)	389	sh	γ (TiCl)
633	vw	δ (OCO)	359	vs	γ (TiCl)
617	vw	6b α (CCC)	340	sh	
591	vw		295	s	γ (MgClTi)
526	w	δ (COC)	286	s	γ (MgClTi)
439	vw		241	w	

vs velmi silný

s silný

m střední

w slabý

vw velmi slabý

sh přehyb

N - oblast zvýšené absorpce nujolu

Práškový difraktogram

V tabulce III jsou uvedeny hodnoty reflexních úhlů 2θ a relativních intenzit reflexí v práškovém difraktogramu addiční sloučeniny $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Hodnoty úhlů i relativní intenzity se výrazně liší od těchže parametrů složek, ze kterých addiční sloučenina vznikla, včetně binárních adduktů. Addiční sloučenina má tedy zřejmě charakter chemického individua.

Tabulka III

Difrakční linie $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

2	I/I ₀	2 θ	I/I ₀
6,81	21	19,44	17
8,42	100	20,21	14
9,26	18	22,33	13
19,55	18	32,05	10
16,71	24	39,40	13

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Addiční sloučenina chlorid titaničitý-chlorid hořečnatý-ethylbenzoát (1:2:5) vzorce $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1, vyznačující se tím, že směs bezvodého chloridu hořečnatého a chloridu titaničitého se nechá reagovat s nadbytkem ethylbenzoátu při teplotách 0 až 60 °C.

3. Způsob přípravy podle bodu 2, vyznačující se tím, že v reakční směsi se chloridu titaničitého použije ve formě ethylbenzoátového solvátu $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

4. Způsob podle bodů 2 a 3, vyznačující se tím, že se produkt izoluje krystalizací z nasycených ethylbenzoátových roztoků.