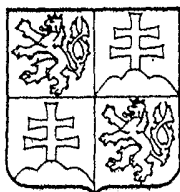


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 588

(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 2011-88.F
(22) Přihlášeno 28 03 88

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

(75) Autor vynálezu

HANDLÍŘ KAREL ing. CSc.,
HOLEČEK JAKOSLAV ing. CSc., PARDUBICE
GHEORGHIU MIHNEA ing. CSc.,
KRATOCHVÍLA JAN ing.,
SALAJKA ZDENĚK ing., BRNO

(54)

Addiční sloučenina chlorid titaničitý-
-chlorid hořečnatý-ethylbenzoát (1:1:4,5)
vzorce $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a
způsob její přípravy

(57) Řešení se týká dosud neznámé addiční
sloučeniny chlorid titaničitý-chlorid ho-
řečnatý-ethylbenzoát (1:1:4,5) vzorce

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a způsobu její
syntézy reakcí složek, bezvodého chloridu
hořečnatého a chloridu titaničitého, popří-
padě ve formě ethylbenzoátového solvátu,
s ethylbenzoátem, v ethylbenzoátových
roztocích při teplotě 0 až 60 °C, jakož i
způsob její izolace krystalizací 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 (1:1:4,5) obecného vzorce $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 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 stereospecificitou 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 (1:1:4,5) vzorce $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ a dále způsob přípravy této sloučeniny, jehož podstata spočívá v tom, že se směs bezvodého chloridu hořečnatého a chloridu titaničitého nechá reagovat s nadbytkem ethylbenzoátu. Místo chloridu titaničitého lze použít také ekvimolární množství jeho solvátu s ethylbenzoátem složení $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. 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 $\text{MgCl}_2:\text{TiCl}_4 = 2$ až 0,5:1, výhodně v poměru 1:1, množství použitého ethylbenzoátu cca 100 až 130 ml na 0,1 molu MgCl_2 respektive TiCl_4 . Produkt se po ukončení reakce isoluje krystalizací a následnou filtrací, promytím inertním rozpouštědlem, jako jsou alifatické, cyklické nebo aromatické uhlovodíky C_5 až C_{10} , výhodně n-hexanem. Podle způsobu provedení se dosahuje výtěžku 15 až 50 % teorie.

Syntéza preparátu je demonstrována následujícími příklady:

Příklad 1

Do vysušené a suchým inertním plynem vypláchnuté baňky se naváží 6,86 g bezvodého MgCl_2 (0,072 mol) a 13,66 g TiCl_4 (0,072 mol). Za míchání a chlazení na 0 až 5 °C se přikape 160 ml suchého ethylbenzoátu. Exothermickou reakcí vzniká velké množství žluté sraženiny. Po přidání veškerého ethylbenzoátu se reakční směs ohřeje na vodní lázni na 50 °C a míchá tak dlouho, dokud se veškerá tuhá fáze nerozpustí. Homogenní žlutohnědý roztok se nechá krystalizovat. Po ochlazení se vyloučí jemný vatovitý produkt, který postupně během několika dnů přechází na čiré kosočtverečné žluté krystaly. Po filtraci, promytí 3x20 ml hexanu a vysušení ve vakuu se získá 10,6 g produktu, tj. 15,3 % teorie.

Při reakci chloridu hořečnatého a chloridu titaničitého v mol. poměru $\text{MgCl}_2:\text{TiCl}_4 = 2$ se dosáhne výtěžku 16 %. Při poměru $\text{MgCl}_2:\text{TiCl}_4 = 0,5$ je výtěžek reakce nižší než 10 %. Promývací rozpouštědlo hexan lze nahradit beze změn stejným množstvím petrolétheru.

Nahradí-li se chlorid titaničitý solvát $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ tak, že na každý 1 g TiCl_4 použijeme 1,79 g solvátu, získají se naprosto shodné výtěžky reakce, výhodou je snížení tepelného zabarvení reakce.

Příklad 2

Do reakční nádoby dobře vysušené a vypláchnuté suchým inertem se předloží 4,13 g bezvodého MgCl_2 (0,043 molu) a 8,22 g (0,043) molu a přileje se 50 ml suchého hexanu. Za míchání a chlazení na 0 °C se přikape 40 ml ethylbenzoátu. Během přikapávání bílá suspenze přejde na žlutou. Po 1 h míchání se žlutá suspenze zfiltruje, promyje 20 ml pentanu, ve vakuu vysuší. Získá se 24 g žlutého práškovitého produktu, který podle

analýzy je směsí MgCl_2 a $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Produkt se rozpustí za míchání při 60°C v 50 ml ethylbenzoátu, zfiltruje a nechá krystalizovat. Produkt se oddělí, promyje 3x20 ml hexanu a ve vakuu vysuší. Získá se 21,0 g žlutých kosočtverečných krystalů o složení $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, což činí 50,9 % teorie.

Stejného průběhu reakce a srovnatelného výtěžku se dosáhne náhradou hexanu benzenem nebo toluenem. Zvýšení poměru $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ na hodnotu 2:1 nevede k zvýšení výtěžku nad 51 %, naopak trvá déle rozpouštění práškovitého meziproduktu.

Beze změny kvality produktu lze promývací hexan nahradit petroletherem.

Preparáty připravené oběma postupy jsou shodné.

Popis a identifikace produktu

Vzhled a termická stabilita produktu.

Připravený addukt $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ tvoří lesklé tmavěžluté kosočtverečné krystaly stále v suchém prostředí. Na vlhkém vzduchu se během několika minut hydrolyticky rozkládá, což se mimo jiné projeví ztrátou žluté barvy a změnou habitu krystalů. Produktem hydrolytického rozkladu je bílá bezbarvá hmota.

Při zahřívání je látka až do cca 160°C stálá, nad touto teplotou se začíná rozkládat. Přitom dochází ke složitým rozkladným reakcím, při kterých vedle chlorovodíku vzniká také značné množství benzoylchloridu. Termickou analýzou byl zjištěn endothermní pík při teplotách 220 až 225°C , který není přesně totožný s maximem úbytku hmotnosti při zahřívání na křivce DTG při 210°C .

Chemická analýza

Výsledky chemické analýzy shrnuje tabulka I.

Tabulka I

Výsledky chemické analýzy $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Obsah prvků (hmot. %)	Ti	Mg	Cl	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$
Vypočteno	4,99	2,53	22,14	70,34
Nalezeno (průměr více stanovení)	5,03	2,60	22,51	70,0

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.

Tabulka II

Infračervené spektrum $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Poloha a int.	Přiřazení	Poloha a int.	Přiřazení
1 731 m	$\curvearrowright$ (CO)	945 w	17a
1 713 vs	$\curvearrowright$ (CO)	868 m	10a
1 691 vs	$\curvearrowright$ (CO $\rightarrow$ Mg)	857 m	10b
1 682 vs-b		809 vw	
1 672 vs		710 vs	11 μ (CH)
1 654 vs		685 s	4 def. kruhu

Tabulka II pokrač.

Poloha a int.		Přiřazení	Poloha a int.		Přiřazení
1 604	s	8a γ (CC)	672	m	δ (OCO)
1 586	s	8b γ (CC)	618	vw	6b α (CCC)
1 496	m	19a γ (CC)	527	m	δ (OCO)
1 470	sh	19b γ (CC)	439	w	
1 465	vs	N	390	sh	γ (TiCl)
1 453	vs	γ_a (CH ₂ , CH ₃)	360	vs-b	γ (TiCl)
1 405	s		290	m	γ (TiClMg)
1 375	s	N δ_s (CH ₃)	216	w	
1 329	vs-b	γ_a (COC)			
1 306	vs-b				
1 276	m				
1 179	m	9a β (CH)	vs	velmi silný	
1 162	m	9b β (CH)	s	silný	
1 142	s		m	střední	
1 110	m	γ_s (COC)	w	slabý	
1 073	m	15 β (CH)	vw	velmi slabý	
1 028	m	18a β (CH)	b	široký	
1 009	m		sh	přehyb	
1 003	s	12 def. kruhu			

N - oblast zvýšené absorpce nujolu

Ve spektru byly identifikovány pásy náležející molekule ethylbenzoátu a dále vibracím vazeb Ti-Cl a TiCl-Mg. Přiřazení vyplývá z vibrační analýzy možných vazebných uspořádání a porovnání se spektry sloučenin $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Práškový difraktogram

V tabulce III jsou uvedeny hodnoty reflexních úhlů 2θ a relativních intenzit reflexí v práškovém difraktogramu addiční sloučeniny $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Hodnoty úhlů i relativní intenzity se výrazně liší od stejných parametrů složek, ze kterých addiční sloučenina vznikla, včetně binárních adduktů. Addiční sloučenina má tedy zřetelně charakter chemického individua.

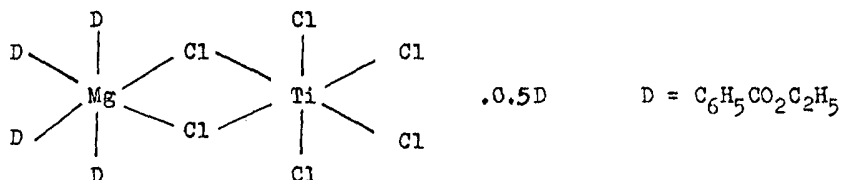
Tabulka III

Difrakční linie $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

2θ	I/I_0	2θ	I/I_0
8,20	77	22,35	40
8,35	100	22,82	67
9,15	60	27,95	27
10,51	43	32,05	27
13,62	30	37,20	70
16,70	29	40,60	77
18,64	34		

Poznámka:

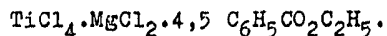
Dosud zjištěné spektrální charakteristiky a další fyzikální parametry poukazují na to, že addiční sloučenina může být formulována jako hemisolvát molekulárního di-chloro- tetrakis(ethylbenzoát) hořečnatého tetrachlorotitaničitého komplexu, jehož strukturu vystihuje vzorec



Dokud však nebude navržená struktura ověřena kompletní difrakční analýzou, je lépe užívat pro ni názvu, jak je uvedeno v nadpise.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Addiční sloučenina chlorid titaničitý-chlorid hořečnatý-ethylbenzoát (1:1:4,5) vzorce



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 °C až 60 °C.

3. Způsob přípravy podle bodu 2, vyznačující se tím, že v reakční směsi se chloridu titaničitého použije ve formě ethylbenzoátového solvátu $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$.

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