

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1978

УДК 541.64:547(313+256.2)

**О ПРИРОДЕ АКТИВНОСТИ СИСТЕМ $C_2H_5AlCl_2$ — СПИРТ
В ПРОЦЕССАХ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

*Сангаiov Ю. А., Пономарев O. A., Нелькенбаум Ю. Я.,
Романко В. Г., Петрова В. Д., Минскер K. C.*

Изучены некоторые физико-химические свойства и активность систем $C_2H_5AlCl_2$ — спирт в полимеризации изобутилена (превращении мономеров изобутилена). Проведен квантово-химический расчет ряда моделей активных центров этих систем. Показано соответствие расчетных и экспериментальных данных, указывающее на проявление спиртом карбкатионной активности.

Природа активных центров в электрофильных катализитических системах полимеризации олефинов, состоящих из кислот Льюиса (MeX_n) и Н-соединений (H_2O , ROH , HCl), в настоящее время остается неясной. В наибольшей мере это относится к системам, содержащим спирт, в случае которых кроме самого факта участия их в составе активных центров не ясен тип инициирующей частицы: $H^+[MeX_nOR]^-$ или $R^+[MeX_nOH]^-$ [1]. Дополнительную сложность в решение рассматриваемой проблемы вносит участие спирта в актах обрыва полимерных цепей [2], а также зависимость поведения системы MeX_n-ROH от природы кислот Льюиса. Для BF_3 показано вхождение фрагментов спирта (используются меченные атомы) в цепь низкомолекулярного полизобутилена (ПИБ) [3]. Однако в случае $AlCl_3$, предполагается схема Н-инициирования полимеризации изобутилена (ИБ) за счет сокаталитического действия спирта с одновременным обрывом цепей на нем или комплексном противоанионе $[AlCl_3OR]^-$ [4]. Данные по алкилированию ароматических углеводородов с помощью комплексов $AlCl_3\cdot ROH$ [5], казалось бы, указывают на связь электрофильной активности с возникновением катиона R^+ . Однако выделяющийся при реакции $AlCl_3$ с ROH хлористый водород не позволяет сделать однозначного вывода о механизме возникновения электрофильного центра. В случае $(C_2H_5)_2AlCl$, не возбуждающего полимеризацию ИБ, добавки метилового спирта не оказывают промотирующего действия [6]. Аналогично $C_2H_5AlCl_2$ в сочетании с C_2H_5OH не проявляет активности в полимеризации ИБ и сополимеризации его с изопреном [7]. Поскольку эффект воды в системе $C_2H_5AlCl_2-H_2O$ (активатор [7], ингибитор [8]) зависит кроме других факторов и от способа формирования инициирующей системы, естественно было ожидать такого эффекта и в случае систем со спиртом.

В связи с изложенным выше в настоящей работе изучены физико-химические свойства систем $C_2H_5AlCl_2$ — спирт, проведен квантово-химический расчет потенциально активных (в отсутствие мономера) электрофильных центров этих систем и экспериментальная проверка сделанных выводов в процессе полимеризации ИБ и превращений его моделей — димеров изобутилена (C_8^-) — в зависимости от природы спирта и способа формирования катализатора. Полученные результаты позволяют понять роль спиртов в формировании и гибели активных центров.

Все опыты проводили в атмосфере аргона 99,99%-ной чистоты, содержащего не более $3 \cdot 10^{-6}$ вес.% воды. $C_2H_5AlCl_2$ предварительно перегоняли под вакуумом (т. кип. 115–116°/50 tor). Гексан и спирты марки х.ч. абсолютировали согласно [9]. $(C_6H_5)_3COH$ синтезировали по методике [10]; $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$ получали из безводных $MnCl_2$ и CH_3OH , как указано в [11].

ИБ перед опытом сушили твердыми KOH , Al_2O_3 , цеолитами марки ЗКА и CaH_2 (содержание H_2O не более $2 \cdot 10^{-4}$ вес.%). Получение и очистка C_8^- описаны в [12].

Полимеризацию ИБ и олигомеризацию C_8^- осуществляли в реакторе объемом 100 мл, снабженном внешней магнитной мешалкой (скорость перемешивания 500 об/мин) и приспособлениями для ввода компонент и регистрации температуры. В предварительно отвакуумированный (до 10^{-3} tor) и продутый аргоном реактор, терmostатируемый при заданной температуре, вводили гексан, затем $C_2H_5AlCl_2$ и спирт (или $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$) и после 30 мин. экспозиции – ИБ или C_8^- . Процесс прерывали добавлением подкисленного CH_3OH . После отмычки от катализатора продукты откачивали под вакуумом: ПИБ – при 100°/10⁻² tor, 6 час., олигомеры C_8^- – при 20°/10⁻² tor, 10 час.

Для ПИБ определяли выход и вискозиметрическую ММ (бензол, 25°, [13]). Продукты олигомеризации C_8^- характеризовались ММ (эбулиоскопия, бензол, эбулиограф – прецизионный ЭП-68), элементным составом, содержанием C=C-связей (иодометрия) и RO-групп (метод Цейзеля), УФ-спектрами (Specord UV-Vis, кварцевые кюветы, $l=0,1-0,2$ см, концентрация растворов 1–2 г/л), ИК-спектрами (UR-20, область 700–3600 cm^{-1}), спектрами ПМР (спектрометр BS-487B, 80 MHz, внутренний стандарт гексаметилдисилоксан) и ГЖХ (УХ-2 с детектором по теплопроводности, длина колонки 1 м, 15% ацетозона L на хроматоне NAW; фракция 0,25–0,315 м.м, 150°, скорость гелия – 60 мл/мин). Реакцию $C_2H_5AlCl_2$ с ROH изучали согласно [7].

Методика квантово-химического расчета комплекса $C_2H_5AlCl_2 \cdot ROH$ описана в [14].

Отличительной особенностью алкилалюминийдихлоридов, как кислот Льюиса, является пониженная кислотность в сравнении с $AlCl_3$ при сохранении димерного строения его молекул в растворе – ассоциация через атомы Cl [5]. Принимая во внимание общепринятый механизм диссоциации димеров $RAICl_2$ до мономерной формы в реакциях с электронодонорными агентами [5] и резко пониженную реакционноспособность связи Al–C в $RAICl_2$ (по сравнению с R_3Al) [7], можно ожидать ее сохранения при взаимодействии со спиртом. Это наблюдалось для случая реакции $C_2H_5AlCl_2$ с водой в [7].

Обнаружено, что если при ~20° различные спирты (CH_3OH , C_2H_5OH , трет- C_4H_9OH , $C_6H_5CH_2OH$) количественно разрушают связь Al–C в $C_2H_5AlCl_2$, то при более низких температурах и постепенном введении спирта в зону реакции, например через разбавленные (~0,1 моль/л) растворы в гептане или в виде $MnCl_2 \cdot 3CH_3OH$, алкоголиз практически не проходит. В ИК-спектрах гептановых растворов эквимольной смеси $C_2H_5AlCl_2$ и C_2H_5OH , не выделяющей этиана до температур 10°, наблюдается смещение полосы поглощения группы O–H в сторону более низких частот с одновременным уширением ее: $\nu_{O-H}(C_2H_5AlCl_2 \cdot C_2H_5OH) = 2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ против $\nu_{O-H}(C_2H_5OH) = 3346 \text{ cm}^{-1}$. По аналогии с комплексом

Таблица 1

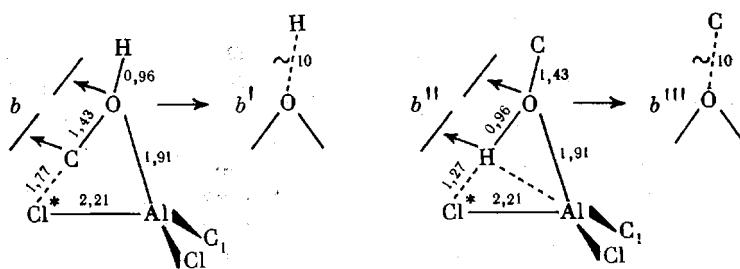
Изменение энергии, зарядов на атомах и порядков связей в комплексе $RAICl_2 \cdot \text{спирт}$

| Параметр | Конфигурация комплекса | | | | Параметр | Конфигурация комплекса | | | |
|-----------------------|------------------------|--------|--------|--------|-------------------|------------------------|------|------|------|
| | b | b' | b'' | b''' | | b | b' | b'' | b''' |
| Энергия E_0 , эв | -504,1 | -497,9 | -504,9 | -508,8 | Порядки связей | | | | |
| Заряды | | | | | P_{HCl^*} | – | – | 0,21 | 0,16 |
| δ_{Al} | 0,63 | 0,70 | 0,71 | 0,78 | P_{HAl} | – | – | 0,31 | 0,30 |
| δ_H | 0,24 | 1,00 | 0,35 | 0,34 | P_{AlCl^*} | 0,37 | 0,36 | 0,27 | 0,25 |
| δ_{Cl^*} | -0,16 | -0,30 | -0,34 | -0,49 | P_{AlCl} | 0,44 | 0,41 | 0,45 | 0,42 |
| δ_{Cl} | -0,3 | -0,41 | -0,27 | -0,39 | P_{OH} | 0,57 | 0,00 | 0,43 | 0,47 |
| δ_O | -0,39 | -0,88 | -0,47 | -0,91 | P_{OAl} | 0,39 | 0,44 | 0,36 | 0,41 |
| δ_C | 0,27 | 0,21 | 0,30 | 1,00 | P_{OC} | 0,32 | 0,37 | 0,41 | 0,00 |
| | | | | | P_{Al-C} | 0,02 | 0,01 | – | – |
| | | | | | P_{C-Cl^*} | 0,00 | 0,10 | – | – |

$C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ [7] этот факт может служить указанием на образование донорно-акцепторного комплекса $C_2H_5AlCl_2 \cdot C_2H_5OH$ (1 : 1) с поляризованной связью O—H.

Полярные и электронодонорные растворители (CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , толуол и др.) значительно понижают устойчивость комплекса, вызывая алкоголиз связей Al—C.

Неустойчивость комплексов $RAlCl_2$ ·спирт в твердом состоянии и в области положительных температур ограничивает возможности их экспериментального исследования и повышает роль квантово-химических расчетов с точки зрения интерпретации электрофильных свойств комплексов. Был рассмотрен ряд моделей комплексов $RAlCl_2$ ·спирт (радикалы спирта и Al представлены атомами С и С₁ соответственно), которым в соответствии с [15] можно приписать строение правильного тетраэдра.



Предварительными расчетами показано, что некоторое искажение структуры правильного тетраэдра комплекса за счет неэквивалентности заместителей, а также влияния ионизирующейся группы, не приводит к существенному изменению электронных плотностей и разности энергий основных состояний.

Расстояние Al—Cl* в исходных моделях комплексов *b* и *b''* выбрано равным 2,2 Å, т. е. аналогично димеру ($RAlCl_2$)₂, один из атомов хлора неравноценен другому, расположенному на расстоянии 2,05 Å от атома Al. Длина связи Al—C равна 2 Å; угол ClAlCl ($\angle ClAlCl$) равен 120°, угол α — 140°, расстояние Al—O — 1,9 Å; угол COH — 109°, а длины связей C—O и O—H приняты равными 1,43 и 0,96 Å. Использовались конфигурации, соответствующие изменению $\angle OAlCl^*$ от 110 до 65° при постоянстве длины связи Al—O. При этом атомы C (конфигурация *b*) и H (конфигурация *b''*) располагались так, чтобы расстояния C—Cl* и H—Cl* были минимальными в каждом положении молекулы спирта (1,77 и 1,27 Å соответственно), а расстояние Al—C и Al—H приближалось к значению ковалентных связей. При достижении углом $OAlCl^*$ значения 65° молекулу спирта вращали вокруг атома Cl* (при постоянстве длин связей C—Cl* и H—Cl*) так, чтобы атомы O, C, Cl* (конфигурация *b*) и O, H, Cl* (конфигурация *b''*) лежали на одной прямой. Кроме указанных моделей рассмотрены случаи, когда атомы H и C удалены от атома кислорода на расстояние ~10 Å (конфигурации *b'* и *b'''* соответственно).

Анализ моделей показал, что, как это и следовало ожидать, конфигурации комплексов *b* и *b'* энергетически менее выгодны по сравнению с конфигурациями *b''* и *b'''*. Из табл. 1 видно, что порядки связей (и заряды) атомов, не участвующих в связи между компонентами комплекса, мало меняются при изменении его конфигурации. Заметные изменения претерпевают фрагменты молекул, непосредственно участвующие в образовании комплекса (Al—Cl*, O—H). В равновесном состоянии атом водорода, участвующий в комплексообразовании, связан не только с атомами O и Cl*, но и с атомом Al. Порядки связей, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что атомы H, O, Cl* и Al ответственны за существование комплекса. Из рассмотрения моделей следует, что если радикал спирта достаточно велик, то по стерическим соображениям он может су-

щественно затрудняет доступ акцептора к протону. С другой стороны, энергетически выгодным оказывается удаление в комплексе катиона C^+ (конфигурация b''), т. е. электрофильный центр имеет преимущественное строение $C^+[RAI\text{Cl}_2\text{OH}]^-$ в полярных и $C^{+\delta}[RAI\text{Cl}_2\text{OH}]^{-\delta}$ в неполярных средах.

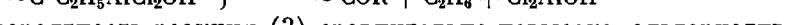
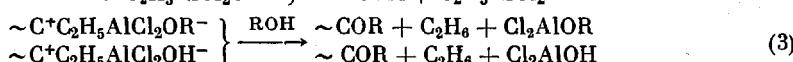
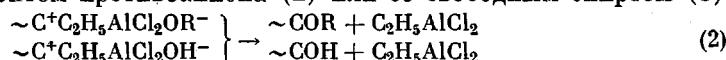
В случае системы $RAI\text{Cl}_2$ — спирт можно ожидать инициирования процесса, связанного с присоединением карбкатиона.

Этот результат, несколько неожиданный в свете известных реакций алкоголиза алкиалюминийхлоридов, тем не менее закономерен. Очевидно, взаимодействие спиртов с $RAI\text{Cl}_2$ протекает по общей схеме образования карбоний-ионов из нейтральных молекул, как это имеет место, например, при протонировании спиртов кислотами Бренстеда [16]. Главной особенностью реакции ионизации спирта является стабилизация отщепляющейся OH -группы (в случае водных кислот) за счет двойного протонирования [16]. Аналогично образование донорно-акцепторного комплекса спирта с $RAI\text{Cl}_2$ может в благоприятных условиях вызвать расщепление связи $\text{C}-\text{O}$ (спирта) за счет формирования достаточно устойчивого комплексного противоиона:

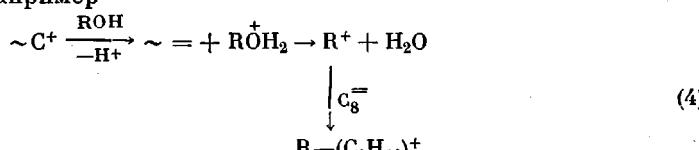


Квантово-химические расчеты [17] показывают ослабление (активацию) связи $\text{C}-\text{O}$ спирта при реакции с сильными кислотами. С другой стороны, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ под действием BF_3 в этанольных растворах подвергается ионизации с образованием катиона $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, так же как и в присутствии протонных кислот [18]. Подобно этому адамантолы дают продукты превращения адамантилкатионов в присутствии кислот Бренстеда, и кислот Льюиса [19, 20]. Как видно, прослеживается определенная аналогия в реакциях образования ионов карбония из спиртов под действием минеральных кислот и $RAI\text{Cl}_2$ [1].

Экспериментально это положение подтверждается инициированием превращения C_8^- — карбкатионом ROH при использовании CD_3OH и других спиртов (табл. 2). В ИК-спектрах продуктов олигомеризации C_8^- в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{CD}_3\text{OH}$ обнаружены слабые полосы поглощения при 2183 и 2137 см^{-1} , отнесенные к $\nu_{\text{C}-\text{D}}$ [3]. Полосы поглощения в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{O}-\text{H}}$ спирта) отсутствуют. Это указывает на возможность возбуждения олигомеризации C_8^- по реакции (1), однако, учитывая неустойчивость катиона CD_3^+ спирта, эффективность этого процесса, очевидно, невысока. Убедительные доказательства инициирования по схеме (1) выявлены для спиртов, способных к образованию более стабильных (чем CH_3^+) карбкатионов (табл. 2). Данные УФ- и ПМР-спектров продуктов олигомеризации C_8^- (в случае $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) и ГЖХ (для трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) свидетельствуют о преимущественном инициировании R^+ -спирта. Отсутствие в продуктах групп OH и невысокое содержание связей $\text{C}-\text{O}$ (табл. 2) указывают на малый вклад реакции обрыва цепи за счет взаимодействия с фрагментом противоиона (2) или со свободным спиртом (3)



Так как вероятность реакции (3) сравнительно невысока, альтернативный схеме (1) путь генерирования ионов карбония ROH и связывания их в цепь олигомера, например



также представляется маловероятным.

Таблица 2

Олигомеризация C_8^{\equiv} в присутствии $C_2H_5AlCl_2-ROH$

$[C_8^{\equiv}] = 0,38 \text{ моль/л}$, $[Al] = 0,38 \text{ моль/л}$, $Al : ROH = 2 : 1$, экспозиция катализатора при -30° , гексан, 1 час, -30° (CD_3OH , $C_6H_5CH_2OH$), -78° (трет- C_4H_9OH)

| ROH | Конверсия C_8^{\equiv} , % | Характеристика продуктов олигомеризации | | | | | |
|---|------------------------------|---|----------------------|-----------------------------|---|--|--|
| | | M_n | элементный состав, % | содержание $C=C(R-O)_n$, % | 1) ИК-спектр — $\nu, \text{см}^{-1}$; 2) УФ-спектр *— $\lambda, \text{нм} (\lg \varepsilon)D$; 3) спектр ПМР — $\delta_C, \text{м.д.}$; 4) данные ГЖХ | состав продуктов | |
| CD_3OH | 65,7 | 295 | C 85,2; H 14,7 | 6 (нет) | 1) 1650 — $\nu_{C=C}$, 2137, 2183 — ν_{C-D} ; 3400—3600 — ν_{O-H} — отсутствует | Олигомеры с концевыми группами $(CH_3)_3C$, CD_3 и $C=C$ | |
| $C_6H_5CH_2OH$ | 64 | 300 | C 86,5; H 13,4 | 5,8 (нет) | 1) 1500 — $\nu_{C=C}$ аром.; 3400—3600 — ν_{O-H} — отсутствует 2) 263(2,25)0,51 — поглощение ароматического ядра, $C_{\text{аром}} \approx 0,01 \text{ моль/л}$ 3) 7,18 — $H_{C_6H_5}$; 5,23 — $H_{R'R''C=CRH}$; 4,89 — $H_{R'RC=CH_2}$; 3,93 — H_{CH_2-O} | Преимущественно олигомеры с концевыми группами $C_6H_5CH_2$ и $C=C$, $C_6H_5CH_2-C_8H_{16}-C_8H_{16}^{\equiv}$ | |
| трет- C_4H_9OH | 64,1 | 340 | C 85,5; H 14,2 | 6,7 (I) | 1) 1650 — $\nu_{C=C}$; 3400—3600 — ν_{O-H} — отсутствует 4) Многокомпонентная система. Содержание основного компонента $C_4H_9-C_8H_{16}-C_8H_{16}^{\equiv}=78,6\%$; $V_{\text{отн}} \text{ к } C_8^{\equiv} = 49,7$ при 150° | Мольное соотношение $C_4H_9-C_8H_{16}-C_8H_{16}^{\equiv}**$: $H-C_8H_{16}-C_8H_{16}-OC_4H_9$: $C_4H_9-(C_8H_{16})_2-C_8H_{16}^{\equiv}=21,6:1,6:1$ | |
| Для основного компонента $C_4H_9-C_8H_{16}-C_8H_{16}^{\equiv}***$ | | 290 | C 85,7; H 14,3 | 8,5 (нет) | 1) 1650 — $\nu_{C=C}$, 3400—3600 — ν_{O-H} — отсутствует | | |
| | | 281 | C 85,7; H 14,3 | 8,35 (нет) | | | |

* Концентрация раствора 0,0098 моль/л.

** Выделен на хроматографе ПАХВ-0,5, колонка 1 м, 15% ариэзон L на хроматоне NAW, фракция 0,4—0,6 мм, 180°.

*** Числитель — найдено, знаменатель — вычислено.

П р и м е ч а н и е. δ_C — химический сдвиг для данного типа протонов с сигналом в форме синглета; $V_{\text{отн}}$ — относительный объем удержания в сравнении с C_8^{\equiv} .

Таким образом, превращение C_8^+ в присутствии $C_2H_5AlCl_2$ —ROH подтверждает инициирование карбкатионом спирта с одновременным связыванием OH-группы в противоанион и устойчивость последнего в условиях олигомеризации.

Инициирование полимеризации ИБ карбкатионом спирта удалось экспериментально наблюдать в случае $(C_6H_5)_3COH$. Окрашенный в желтый цвет раствор смеси спирта с $C_2H_5AlCl_2$ в гептане поглощает при 414 и 437 нм (в H_2SO_4 трифенилкарбинол поглощает при 409 и 433 нм [2]). Это указывает на образование комплекса $(C_6H_5)_3^+[C_2H_5AlCl_2OH]^-$. В УФ-спектре полученного при -78° ПИБ ($\bar{P}=1230$) поглощение при

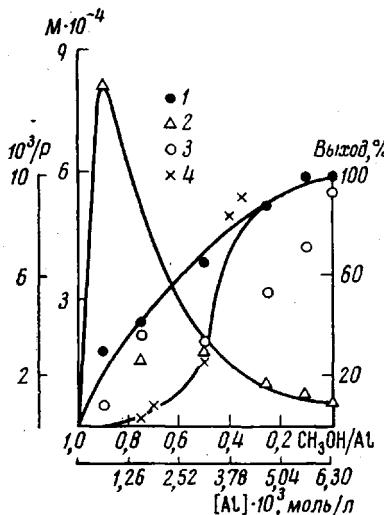


Рис. 1

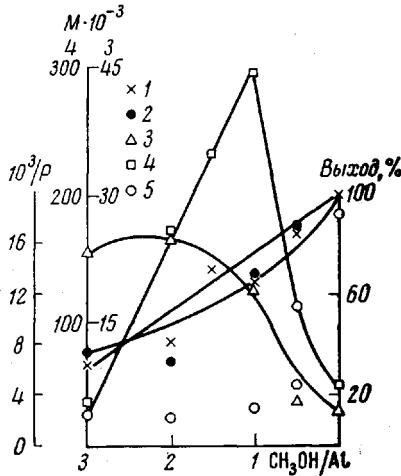


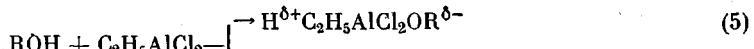
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода (1), молекулярной массы (2) и $1/\bar{P}$ (3) ПИБ от мольного соотношения CH_3OH/Al для системы $C_2H_5AlCl_2-CH_3OH$ ($[Al]=6,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) и выхода (4) от $[Al]$ для $C_2H_5AlCl_2$; -30° , экспозиция 30 мин. при -30° , время полимеризации 30 мин., $[C_4H_8]=1,5 \text{ моль/л}$.

Рис. 2. Зависимость выхода (1, 2), молекулярной массы (3, 4) и $1/\bar{P}$ (5) ПИБ от мольного соотношения CH_3OH/Al для систем $C_2H_5AlCl_2-MnCl_2-3CH_3OH$, -30° , время экспозиции 30 мин. при -30° (1, 3, 5) и $C_2H_5AlCl_2-CH_3OH$, -78° (2, 4), продолжительность полимеризации 30 мин.

231 нм может быть отнесено к концевой трифенилметильной группировке [2].

Сопоставление величин ММ продуктов, степени их ненасыщенности и содержания функциональных групп (табл. 2) позволяет заключить, что кроме инициирования катионом R^+ (спирта) имеет место (в небольшой мере) и инициирование протоном, т. е. реакции



протекают параллельно. Некоторый проигрыш энергии ($\sim 8-10 \text{ ккал/моль}$) при разрыве связи O—H по сравнению с разрывом связи R—O спирта [21] компенсируется, очевидно, лучшей сольватацией ионной пары, образующейся при реакции (5).

Из табл. 2 следует, что роль спиртов в изучаемых системах состоит в формировании электрофильных центров (R^+ , H^+) и частично в обрыве цепей.

Имея в виду неустойчивость комплексов $C_2H_5AlCl_2-ROH$ в электроно-донорных средах (ИБ и C_8^+ являются таковыми), возможен их распад

с образованием неактивных алcoxихлоридов алюминия и в условиях полимеризации ИБ (показано в случае C_8^-). Поэтому следует ожидать сложного характера зависимости различных параметров полимеризации от количества ROH в системе.

Независимо от природы спирта наблюдались уменьшение выхода ПИБ и экстремальный характер зависимости ММ полимерного продукта с ростом концентрации ROH (данные для системы с CH_3OH приведены на рис. 1). Уменьшение выхода ПИБ может быть связано с прогрессирующей при увеличении концентрации CH_3OH реакцией дезактивации активных центров комплекса. При этом «активная» роль CH_3OH , как компонента катализитической системы, следует из сопоставления экспериментальных зависимостей выхода ПИБ от количества введенного спирта (кривая 1) и от концентрации «свободного» $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (кривая 4) (разница между исходной концентрацией $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ и связанным в комплекс со спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (1 : 1)). На это указывает и увеличение молекулярной массы ПИБ (до определенного предела), не согласующееся с ролью спирта как агента обрыва полимерных цепей [2].

Аналогичные зависимости выхода молекулярной массы ПИБ от концентрации CH_3OH имели место при других температурах полимеризации и способах введения спирта (рис. 2). При этом низкие температуры, ограничивающие вклад побочных реакций, увеличивают «активное» действие CH_3OH : интервал изменений выходов полимера уменьшается, несмотря на более широкий диапазон концентраций спирта, а молекулярная масса — увеличивается.

Во всех случаях полимеризации ИБ зависимости $1/\bar{P} - [\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{ИБ}]$ не носили линейного характера, что соответствует представлениям об участии спирта в реакциях формирования и распада активных центров (рис. 1 и 2).

Таким образом, сформированные в отсутствие мономера комплексы $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ -спирт отличаются природой активных центров от аналогичных систем «*in situ*». Для них характерна карбкатионная активность, предсказанная квантово-химическим расчетом и подтвержденная экспериментом. Связанный в комплекс с $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ спирт играет незначительную роль в обрыве растущих цепей.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Эйнер, Б. Л. Ерусалимский, Электронный аспект реакций полимеризации, «Наука», 1976.
2. П. Плеш, Катионная полимеризация, «Мир», 1966.
3. F. S. Dainton, G. B. B. Sutherland, J. Polymer Sci., 4, 37, 1949.
4. Z. Zlamal, L. Ambroz, K. Vesely, J. Polymer Sci., 24, 285, 1957.
5. G. A. Olah, Friedel-Crafts Chemistry, N. Y., 1973.
6. J. P. Kennedy, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3139, 1968.
7. В. Д. Петрова, Кандидатская диссертация, Уфа, БГУ, 1974.
8. Е. А. Ежова, В. С. Бырихин, Н. Е. Марычева, Н. А. Коноваленко, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 6, 89, 1975.
9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Препартивная органическая химия, под ред. Н. С. Вульфсона, Госхимиздат, 1959, стр. 651.
11. О. Е. Зягинцев, А. З. Чженкель, Ж. общ. химии, 10, 791, 1941.
12. Г. Гютербок, Полиизобутилен и сополимеры изобутилена, Гостоптехиздат, 1962.
13. T. G. Fox, P. G. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197, 1949.
14. О. А. Пономарев, К. С. Минскер, В. М. Пшеничников, Ю. А. Сангалов, Высокомолек. соед., A17, 309, 1975.
15. J. Hargittai, M. Hargittai, V. P. Spiridonov, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, № 19, 750.
16. Д. Бегел, В. Голд, Карбоневые ионы, «Мир», 1970.
17. J. J. Dannenberg, J. Amer. Chem. Soc., 98, 6261, 1976.

18. Г. Ф. Буря, М. И. Винник, Ж. физ. химии, 50, 2345, 1976.
19. Э. А. Шокова, С. И. Кнопова, Б. А. Казанский, Докл. АН СССР, 212, 386, 1973.
20. Э. А. Шокова, О. Н. Гаричева, Нефтехимия, 15, 363, 1975.
21. Л. В. Гуревич, Г. В. Каракецев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Поганов, Ю. С. Ходеев, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», 1974.

ON THE NATURE OF THE ACTIVITY
OF THE SYSTEMS $C_2H_5AlCl_2$ —ALCOHOL
INITIATIONIC POLYMERIZATION OF OLEFINS

*Sangalov Yu. A., Ponomarev O. A., Nel'kenbaum Yu. Ya.,
Romanko V. G., Petrova V. D., Minskier K. S.*

Summary

Some physico-chemical properties and the activity of the systems $C_2H_5AlCl_2$ — alcohol in isobutylene polymerization (transformation of isobutylene models) have been studied. A quantum-mechanical calculation has been carried out for some models of active centers in these systems. The calculated data agree with the experimental results, which points to the carbocationic activity of alcohol.