

УДК 541.64 : 547(313+256.2)

**О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АКВАКОМПЛЕКСОВ
АЛКИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИДА В ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

**Санголов Ю. А., Нелькенбаум Ю. Я., Пономарев О. А.,
Минскер К. С.**

Приведены расчетные и экспериментальные данные (физико-химические свойства и активность в полимеризации изобутилена), касающиеся природы активных центров аквакомплексов алкилалюминийдихлорида $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$. Показано, что это соединение в противоположность аналогичным комплексам с HCl не является Н-кислотой и вместе с тем характеризуется низкой льюисовской кислотностью. Инициирование полимеризации изобутилена с помощью $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ предполагает предварительное взаимодействие $C_2H_5AlCl_2$ с H_2O в присутствии изобутилена с образованием аквакомплекса алюмоксана, который и является инициатором. Трансформация аквакомплекса алкилалюминийдихлорида в аквакомплекс алюмоксана доказана как прямыми методами (использование ИК-спектров, моделей изобутилена, $C_2H_5AlCl_2 \cdot D_2O$), так и анализом некоторых зависимостей при полимеризации изобутилена (выход полизобутилена и начальные скорости в зависимости от количества H_2O в комплексе $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$). Предлагается схема инициирования полимеризации изобутилена с помощью аквакомплекса алюмоксана, характеризующегося достаточно высокой силой кислотных центров ($H_0 \leq -8$). $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ в отличие от комплексов $AlCl_3$ проявляет высокую селективность в полимеризации изобутилена из смесей с другими олефинами, которая резко падает при переходе от инертного растворителя (гексана) к полярному (CH_2Cl_2). Сделан вывод, что сформированные в отсутствие изобутилена комплексы $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ отличаются природой активных центров от аналогичных комплексов *in situ* и комплексов на основе $AlCl_3$.

Особенность большинства кислотных катализаторов * состоит в сочетании высокой активности с многообразием направлений возбуждаемых ими процессов, т. е. низкой селективностью. Это обусловлено прежде всего высокой реакционной способностью протона, не существующего по этой причине в свободном состоянии и проявляющего сильные акцепторные свойства даже в связанном состоянии [1]. Характерным примером электрофильных катализаторов полимеризации олефинов, для которых справедливо вышесказанное, являются комплексы Густавсона или комплексы присоединения протона к ароматическому ядру [2]. В еще большей мере чрезвычайно высокие кислотные свойства при низкой избирательности свойственны «суперкислотам», например SbF_5 , $SbF_5 - FSO_3H$ [3]. Очевидно, обратного соотношения указанных факторов можно ожидать в случае использования для возбуждения электрофильной полимеризации частиц с меньшей (чем протон) реакционной способностью.

В настоящей статье приведены данные о физико-химических свойствах и активности в инициировании полимеризации олефинов комплексных катализаторов на основе сравнительно слабых кислот Льюиса (этилалюминийдихлорид) и Бренстеда (вода). Полученные представления о природе активных центров подтверждают квантовохимические расчеты соответствующих комплексных катализаторов. Сопоставление с более ионизиро-

* Имеются в виду системы, где катализ протоном не вызывает сомнений.

ванными комплексами на основе HCl [2] позволяет связывать селективные свойства исследуемых катализаторов с промежуточным (между бренстедовским и льюисовским) типом их кислотности.

Приготовление и анализ аквакомплексов $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ осуществляли согласно методике [4]. $C_2H_5AlCl_2 \cdot D_2O$ получали при контактировании гексанового раствора $C_2H_5AlCl_2$ с $CuSO_4 \cdot 5D_2O$.

Методика проведения полимеризации изобутилена (ИБ) и диизобутилена, квалификация исходных веществ и анализа полизобутилена (ПИБ) описаны в работе [5]. Кроме содержания H_2O в исходных компонентах (не выше $2 \cdot 10^{-4}$ вес.% по Фишеру) определяли остаточную концентрацию ее непосредственно в реакционной массе в соответствии с работой [6]. Она составляла $(0,8-2) \cdot 10^{-4}$ вес.%. Для исключения влияния остаточной влаги на полимеризацию ИБ в присутствии аквакомплекса $C_2H_5AlCl_2$ концентрацию последнего брали на половину порядка или на порядок выше, чем воды (правомерность подобного приема показана в специальных опытах). Различие в качестве H_2O , вводимой при полимеризации ИБ в форме аквакомплекса и композиционной добавки, оценивали из зависимостей $I/P - [H_2O]/[ИБ]$ (P – средняя степень полимеризации ПИБ). Значения констант скорости передачи цепи на воду k_{H_2O} , а также характеристической вязкости ПИБ находили из соответствующих зависимостей по методу наименьших квадратов. Относительная ошибка определения $\sim 10\%$.

Начальные скорости полимеризации ИБ принимали пропорциональными изменению температуры реакционной массы во времени в начальный момент реакции. Измерение температуры (точность $\pm 0,1^\circ$) проводили с помощью медь-константановой термопары вблизи точки ввода катализатора. Селективность полимеризации ИБ из смесей (в долях от единицы с точностью ± 5 отн.%) определяли как отношение степени превращения ИБ к суммарному превращению всех олефинов по данным ГЖХ.

Квантовохимические расчеты $RAlCl_2 \cdot H_2O$ проводили по методу ССП МО ЛКАО в приближении ППДП/2*. Осуществляли неполную оптимизацию геометрии комплекса за счет изменения положения молекул друг относительно друга, согласно работе [7]. Как и в случае комплекса $RAlCl_2 \cdot HCl$, в качестве одной из моделей $RAlCl_2 \cdot H_2O$ рассматривали такую, в которой атом водорода удален от аниона на расстояние, по меньшей мере в 10 раз превышающее значение ковалентной связи, т. е. соответствующую ионизации с образованием свободного аниона и протона.

Специфика катализитических систем на основе алкиалюминийхлоридов. Катализитические (инициирующие) свойства электрофильных катализаторов определяются мерой кислотных свойств, так как катионная полимеризация представляет собой своеобразную последовательность актов, протекающих по принципу нейтрализации кислоты (активный центр) основанием (моделью) [8]. Подобные реакции можно классифицировать как частный случай кислотно-основных взаимодействий в неводных средах. Очевидно, с таких же позиций целесообразно проанализировать и системы катализатор — сокатализатор, ответственные за возбуждение полимеризации. В частности, можно показать применимость к ним критериев кислотно-основных взаимодействий, например концепций «нивелирующего» и «дифференцирующего» действия [9].

Ниже приведена систематизация данных по электрофильной активности систем алкиалюминийхлорид — электронодонорная добавка ** (1 : 1) в сравнении с другими катализитическими комбинациями в превращении олефиновых мономеров

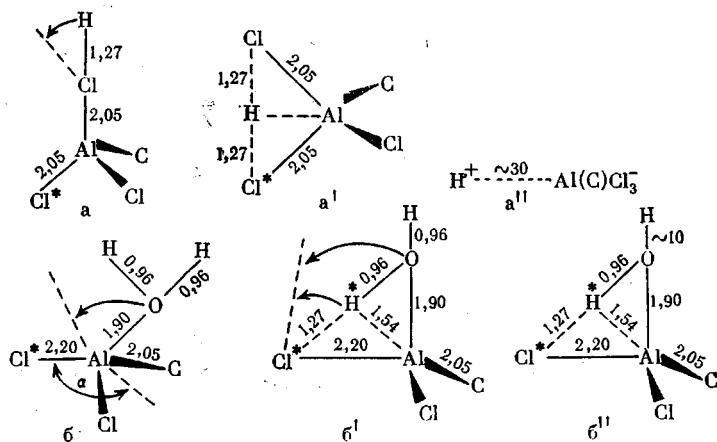
$BF_3 \cdot R_2O$	$AlCl_3 \cdot R_2O$	$RAlCl_2 \cdot R_2O$	$R_2AlCl \cdot R_2O$	$R_3Al \cdot R_2O$
$BF_3 \cdot ROH$	$AlCl_3 \cdot ROH$	$RAlCl_2 \cdot ROH$	$R_2AlCl \cdot ROH$	$R_3Al \cdot ROH$
$BF_3 \cdot H_2O$	$AlCl_3 \cdot H_2O$	$RAlCl_2 \cdot H_2O$	$R_2AlCl \cdot H_2O$	$R_3Al \cdot H_2O$
$BF_3 \cdot HHal$	$AlCl_3 \cdot HHal$	$RAlCl_2 \cdot HHal$	$R_2AlCl \cdot HHal$	$R_3Al \cdot HHal$

* Метод ССП МО ЛКАО в приближении ППДП/2 – метод самосогласованного поля в приближении молекулярных орбиталей, аппроксимируемых линейными комбинациями атомных орбиталей в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием.

** Составлена по данным периодической и патентной литературы [10]. Область активных систем выделена, радикалы кислоты Льюиса и добавки могут быть одинаковыми или разными.

По мере уменьшения силы льюисовских кислот слева направо сужается набор активаторов из однотипных рядов, содействующих генерированию активных центров. Самая сильная кислота — BF_3 вызывает ионизацию всех активирующих оснований и в этом смысле нивелирует их индивидуальность. Последнее имеет место и в прямо противоположном случае слабой кислоты Льюиса (R_3Al), но уже из-за низких акцепторных свойств. В случае кислот промежуточной силы, какими являются алкиалюминий-хлориды и хлористый алюминий, проявляется дифференцирующее действие кислоты Льюиса на сокаталитические добавки в смысле различной количественной и качественной способности последних к ионизации и, следовательно, инициированию электрофильного процесса. Другими словами, системы с алкиалюминийхлоридами должны отличаться большей индивидуальностью в зависимости от природы компонент. Поскольку мономер в катионной полимеризации может входить в состав активных центров и затруднять их анализ, целесообразно рассмотрение изолированных каталитических систем с последующим учетом вклада внешних факторов, в том числе и мономера.

Квантовохимический расчет комплексов RAICl_2 (R представлен атомом С*) с водой и хлористым водородом подтвердил, что при некоторых общих закономерностях комплексообразования имеются существенные различия в природе конечных (равновесных) структур. Как следует из данных табл. 1, где приведены энергетические и другие характеристики комплексов, заметные изменения в процессе комплексообразования претерпевают фрагменты молекул непосредственно участвующие в реакции ($\text{Cl}^*-\text{Al}, \text{H}-\text{O}, \text{H}-\text{Cl}^*$). Ниже представлены динамические модели комплексов $\text{RAICl}_2 \cdot \text{HCl}$ ($a-a''$) и $\text{RAICl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($b-b''$)



В равновесном состоянии (конфигурации a' и b') атом водорода, осуществляющий комплексообразование, 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 (H^*), O, Cl^* и Al ответственны за факт существования комплексов и характеризуют их устойчивость. В случае HCl устойчивыми являются конфигурации комплексов, соответствующие либо полной ионизации связи H—Cl (a''), либо «внутренней» стабилизации за счет расположения протона в поле двух атомов хлора (a'). В обоих случаях заряды на атомах H и Cl^* и порядки связей H—Cl* и Al—Cl* указывают на рост поляризации связи H—Cl* вплоть до ионизации водорода. Напротив, для

* Эффективный атом, имитирующий электронную плотность на атоме углерода, входящем в состав алкильной группы; параметры атома С подбирались специально.

комплекса с водой конфигурация δ'' , соответствующая диссоциации одной из связей O—H ($\delta_{\text{H}}=1$, $\rho_{\text{OH}}=0$), энергетически невыгодна (табл. 1). В равновесной конфигурации δ' , несмотря на неравнозначность атомов H и H* (заряды 0,37 и 0,26, порядки связей с кислородом 0,41 и 0,57 соответственно), отрыв одного из них в виде протона маловероятен. Следовательно, стадии инициирования полимеризации комплексом $\text{RAIAlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ должно предшествовать дальнейшее ослабление связи O—H.

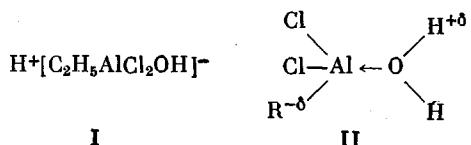
Таблица 1
Изменение энергии, зарядов на атомах и порядков связей в комплексах
 $\text{RAIAlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{HCl})$

Параметр	$\text{RAIAlCl}_2 \cdot \text{HCl}$			$\text{RAIAlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	a	a'	a''	δ	δ'	δ''
$E_0, \text{ эв}$	-408,9	-415,9	-409,9	-511,2	-515,4	-508,8
З а р я д ы						
δ_{Al}	0,66	0,72	0,71	0,64	0,71	0,79
δ_{H}	0,09	0,23	1,0	0,28	0,26	1,0
δ_{H^*}	—	—	—	0,30	0,37	0,34
δ_{Cl^*}	-0,06	-0,17	-0,43	-0,28	-0,34	-0,48
δ_{Cl}	-0,25	-0,30	-0,43	-0,32	-0,26	-0,38
δ_{O}	—	—	—	-0,30	-0,48	-0,90
П о р я д к и с в я з е й						
$p_{\text{H}-\text{Cl}^*}$	0,42	0,28	0	—	—	—
$p_{\text{H}^*-\text{Cl}^*}$	—	—	—	0	0,22	0,16
$p_{\text{H}-\text{Al}}$	0,01	0,33	0	—	—	—
$p_{\text{H}^*-\text{Al}}$	—	—	—	0	0,30	0,30
$p_{\text{Al}-\text{Cl}^*}$	0,23	0,33	0,41	0,41	0,27	0,25
$p_{\text{Al}-\text{Cl}}$	0,45	0,47	0,41	0,44	0,45	0,38
$p_{\text{O}-\text{H}}$	—	—	—	0,55	0,57	0
$p_{\text{O}-\text{H}^*}$	—	—	—	0,54	0,41	0,47
$p_{\text{O}-\text{Al}}$	—	—	—	0,30	0,34	0,41

Физико-химические свойства аквакомплексов $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ и активность в инициировании полимеризации ИБ. Экспериментальное исследование аквакомплексов $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ [4, 11] подтвердило их специфику по сравнению с ионизированными комплексами на основе хлоридов алюминия и HCl. В то время как комплексы AlCl_3 , HCl и ароматических углеводородов имеют удельную электропроводность $\kappa \sim 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, аналогичный комплекс с $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ существует только в виде разбавленного раствора в ароматическом растворителе и является гораздо более слабым ($\kappa < 10^{-6} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Электропроводность растворов $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в гептане, хотя и низка ($\kappa = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), но выше, чем растворов $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ ($\kappa = 5 \cdot 10^{-12} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), что свидетельствует об увеличении полярности структуры при комплексообразовании [4, 11]. Вместе с этим ряд экспериментальных данных [4, 11], таких как аномально высокая устойчивость связи Al—C комплекса к гидролизу при повышенных температурах (до 100°), значения констант устойчивости комплекса (450 л/моль) и термодинамических функций комплексообразования ($-\Delta H = 12,3 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S = -24 \text{ э.ед}$), качественная реакция с кантоном указывает в совокупности, что комплекс не является H-кислотой и вместе с этим характеризуется пониженной льюисовской кислотностью.

Таким образом, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет новый тип комплексов с промежуточным между льюисовским и бренстедовским типами кислотности и строение его точнее отражается формулой II, чем традиционной

формулой I [12]



В связи с предполагаемым строением комплекса $\text{RAIAl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характер электрофильной активности его в полимеризации непосредственно связан с природой реагирующих оснований (мономер, электронодонорные растворители), так как последние помимо основной функции — акцептирования протона — выступают в роли полярной среды или координирующейся добавки, способствующей увеличению кислотных свойств комплекса.

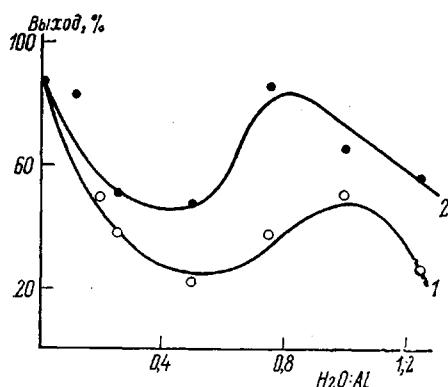


Рис. 1

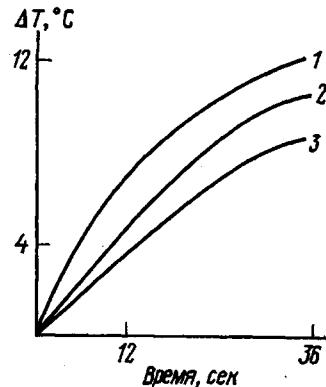


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода ПИБ от мольного соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}$ при полимеризации ИБ в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ с добавками H_2O (2); здесь и на рис. 2 $[\text{Al}] = 6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ИБ}] = 1,5$ моль/л, гексан (30 мл), -78° , 15 мин.

Рис. 2. Зависимость подъема температуры реакционной массы от времени при полимеризации ИБ для $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)

Приведем прямые и косвенные доказательства связи инициирования полимеризации олефинов с трансформацией аквакомплекса $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ в производные алюмоксана под действием оснований. При введении гептанового раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в толуол (количество последнего эквивалентно количеству используемого при полимеризации олефина) методом ИК-спектроскопии наблюдается исчезновение характеристических полос исходного комплекса ($457, 500, 605 \text{ см}^{-1}$) и появление полос поглощения аквакомплекса алюмоксана ($485, 575, 626, 1630, 3200—3500 \text{ см}^{-1}$). Спектральные характеристики его и синтезированного в ароматических углеводородах комплекса алюмоксана [4] совпадали. Аналогичная картина отмечается и при использовании труднополимеризующегося диизобутилена.

При возбуждении олигомеризации диизобутилена с помощью $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ в ИК-спектрах продуктов обнаружены слабые полосы поглощения при 2137 и 2183 см^{-1} ($\nu_{\text{с-д}}$ [13]), свидетельствующие о бренстедовской природе реакции.

В процессе полимеризации ИБ найдена характерная зависимость выхода полимерного продукта от количества связанный в комплексе с $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ воды (рис. 1). Минимум на кривой 1 при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{Al} = 0,5$ соответствует формированию алюмоксана [4], который в индивидуальном виде не является инициатором низкотемпературной полимеризации олефинов. Максимум выхода ПИБ отмечается в области

$H_2O : Al \approx 1$, где более вероятно образование аквакомплекса алюмоксана [4]. Интересно, что аналогичная зависимость (кривая 2) наблюдается и для системы $C_2H_5AlCl_2 - H_2O$ в случае предварительной экспозиции ее

в отсутствие ИБ. Сверхстехиометрическое количество H_2O , добавленной к $C_2H_5AlCl_2$, уменьшает выход ПИБ вследствие образования продуктов глубокого гидролиза соединения алюминия.

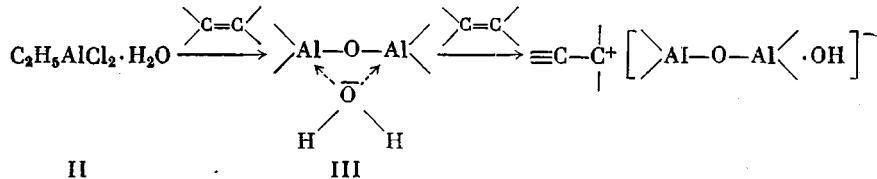
Начальная скорость полимеризации ИБ (измеренная по тепловыделению) уменьшается при переходе от $C_2H_5AlCl_2$ к комплексам с водой (рис. 2), что указывает либо на их меньшую активность, либо на промежуточный по отношению к центрам полимеризации характер.

Последняя из причин представляется более вероятной, на что указывает анализ реакции алкилирования ароматических соединений олефинами, которую можно рассматривать в качестве модельной для идентификации электрофильных центров. Равенство первых констант скоростей алкилирования бензола пропиленом в случае катализатора $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$

Рис. 3. Зависимость выхода ($1, 1'$), молекулярной массы ($2, 2'$) и $1/P$ ПИБ ($3, 3'$) от мольного соотношения $H_2O : Al$. $1-3 - C_2H_5AlCl_2 + H_2O$; $1'-3' - C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$; $[Al] = 4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, остальные условия те же, что и на рис. 1

и заранее приготовленного в бензole соответствующего комплекса алюмоксана [14] указывает на быстрое превращение первого во второй.

Таким образом, иницирование полимеризации олефинов в присутствии $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ можно представить схемой



Повышение льюисовской кислотности алюминия при переходе от $C_2H_5AlCl_2$ к соответствующему алюмоксану [15] способствует увеличению полярности связи O—H в соединении III по сравнению с соединением II. Достаточно высокая сила кислотных центров аквакомплекса алюмоксана ($H_o \leq -8$) объясняет его способность к иницированию полимеризации олефинов.

Так как вода входит в состав активных центров, способ ее введения в систему должен играть определенную роль. Приведенные на рис. 3 данные, относящиеся к определению k_{H_2O} при полимеризации ИБ, свидетельствуют о более сильной регулирующей функции комплексно-связанной воды по сравнению с индивидуально введенной ($k_{H_2O} = 8,9 \cdot 10^{-2}$ против $3,0 \cdot 10^{-2}$ соответственно). Другими словами, система чувствительна к «качеству» воды. Ниже это показано на других примерах.

Поскольку особенностью иницирования полимеризации ИБ с помощью $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ является участие мономера в формировании активных центров, представляется вероятным, что на стадии иницирования

процесса возможен отбор мономеров из смеси в соответствии с их основностью (селективность на активном центре). Так как низкотемпературная полимеризация ИБ в присутствии олефинов ингибируется по механизму «аллильного» обрыва [16], факт гомополимеризации ИБ из смеси с пропиленом и бутиленами согласуется с отсутствием заметного вклада взаимодействия последних с первичными активными центрами (гибель центров) и с растущими цепями (ограничение молекулярной массы ПИБ). Обнаружено, что эти условия выполняются при использовании в качестве катализатора $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ (табл. 2).

Таблица 2
Полимеризация смеси олефинов в присутствии различных катализитических систем *

Катализатор, №	Формула	Состав ($\frac{\text{исходная смесь}}{\text{реакционная масса}}$), вес. %				Конверсия $iso-C_4H_8$, %	Селективность
		C_3H_6	C_4H_{10}	$iso-C_4H_8$	α - и β - C_4H_8		
1	$HCl \cdot AlCl_3$ · толуол	3,0/0	55,5/100	37,9/0	3,5/0	100	0,33
2	$C_2H_5AlCl_2$ * в гексане	3,0/3,7	55,5/90,7	37,9/3,4	3,5/2,1	94,9	0,51
3	$C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ в гексане	3,0/4,8	55,5/89,5	37,9/0	3,5/5,7	100	1,00
4	$HCl \cdot AlCl_3$ · толуол	3,2/0	37,5/100	36,1/0	23,2/0	100	0,33
5	$C_2H_5AlCl_2$ в гексане **	3,9/4,4	64,8/74,7	11,3/0,3	20,0/20,5	97,5	0,89
6	$C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ в гексане	0,9/1,3	45,1/65,3	31,1/0,4	22,9/33,0	99,1	1,00
7	То же	3,9/4,5	67,5/75,6	11,3/0,3	17,3/19,5	97,5	1,00
8	$C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ в хлористом метилене	4,9/3,8	63,2/88,1	8,5/0	23,3/8,1	100	0,48

* 18 г смеси, $2,8 \cdot 10^{-3}$ моля катализатора в 20 мл растворителя, 10 мин., -25° (№№ 1—3, 7, 8) и -15° (№№ 4—6).

** Содержит воду в количестве $\sim 0,1$ моля на 1 моль $C_2H_5AlCl_2$.

Как видно из табл. 2, сильнокислые системы на основе $AlCl_3$ вовлекают в реакцию практически все олеиновые мономеры (пропилен, ИБ, бутилены). В присутствии $C_2H_5AlCl_2$ в полимеризацию наряду с ИБ частично вступают другие олефены, но даже при 95—97% -ной конверсии ИБ селективность реакции выше, чем в случае $AlCl_3$. Аквакомплекс $C_2H_5AlCl_2$ вызывает исключительно гомополимеризацию ИБ (селективность ~ 1), следствием чего является повышение (в 2—3 раза по сравнению с $AlCl_3$) молекулярной массы ПИБ. Независимо от состава смеси пропилен и α , β -бутилены практически остаются незатронутыми (№№ 3, 6, 7). Добавление хлористого водорода к $C_2H_5AlCl_2$ или алюмоксану на его основе дает системы, по активности и селективности мало отличающиеся от $AlCl_3$. Следовательно, из двух возможных направлений превращения $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ в полимеризационной системе — с элиминированием этана и хлористого водорода [4] — второе маловероятно, т. е. предложенная выше схема иницирования верна.

Следует отметить сильное снижение селективности действия $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ при использовании полярного растворителя — хлористого метилена (0,48 против единицы в углеводородной среде, табл. 2), что указывает на потерю специфики поведения катализатора при увеличении степени его диссоциации.

Таким образом, сформированные в отсутствие мономера донорно-акцепторные комплексы $C_2H_5AlCl_2$ с H_2O отличаются природой активных центров от аналогичных комплексов *in situ*, и комплексов на основе $AlCl_3$.

По-видимому, промежуточный (между бренстедовским и льюисовским) тип кислотности и участие олефина в образовании центров полимеризации объясняет их селективные свойства.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
21 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Белл, Протон в химии, «Мир», 1977.
2. Сб. Современные проблемы химии карбониевых ионов, под ред. В. А. Коптюга, «Наука», 1975.
3. J. P. Kennedy, E. Melby, J. Johnston, J. Macromolec. Sci., A8, 463, 1974.
4. В. Д. Петрова, Н. Н. Ржеевская, Н. В. Щербакова, Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер, Изв. АН СССР, серия химич., 1978, 792.
5. Ю. А. Сангалов, О. А. Пономарев, Ю. Я. Нелькенбаум, В. Г. Романко, В. Д. Петрова, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., A20, 1331, 1978.
6. M. Villesange, G. Sauvet, J. P. Vairon, P. Sigwalt, J. Macromolec. Sci., A11, 391, 1977.
7. Ю. А. Сангалов, О. А. Пономарев, В. Г. Романко, К. С. Минскер, Теорет. и эксперим. химия, 13, 623, 1977.
8. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970.
9. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», 1976.
10. G. A. Olah, Friedel — Crafts Chemistry, N. Y., 1973.
11. В. Д. Петрова, Н. Н. Ржеевская, Н. В. Щербакова, Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер, Докл. АН СССР, 233, 602, 1977.
12. И. И. Ермакова, Е. Н. Кропачева, А. И. Кольцов, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A11, 1639, 1969.
13. F. S. Dainton, G. B. B. Sutherland, J. Polimer Sci., 4, 37, 1949.
14. К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, Ю. Я. Нелькенбаум, В. Д. Петрова, С. А. Рубина, А. А. Калужский, Нефтехимия, 17, 697, 1977.
15. S. Pasynkiewicz, M. Boleslawski, A. Sadownik, J. Organ. Chem., 113, 303, 1976.
16. J. P. Kennedy, R. G. Squires, J. Macromolec. Sci., A1, 831, 1967.

ON THE NATURE OF ALKYLALUMINIUM DICHLORIDE AQUACOMPLEX ACTIVE CENTERS IN THE ELECTROPHILIC POLYMERIZATION OF OLEFINS

Sangalov Yu. A., Nelkenbaum Yu. Ya., Ponomarev O. A.,
Minsk K. S.

Summary

The calculation (the method of self-consistent field at the approximation of molecular orbitals approximated by linear combinations of atomic orbitals with full neglect of differential overlap) and experimental data (physicochemical properties and activity in polymerization of isobutylene) are given concerning the nature of the active centers of alkylaluminium dichloride aquacomplexes ($C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$). It is shown that this compound, in contrast to analogous complexes with HCl is not H-acid and, at the same time, is characterized by low Lewis acidity. Initiation of isobutylene polymerization with the help of $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ presupposes preliminary interaction of $C_2H_5AlCl_2$ with H_2O in the presence of isobutylene with the formation of alumoxane aquacomplex, which is the initiator. Transformation of alkylaluminium dichloride aquacomplex into alumoxane aquacomplex is proved by both the direct methods (the use of IR spectra, isobutylene and $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ models) and the analysis of certain relationships at the isobutylene polymerization (polyisobutylene yield and initial rates in dependence on the quantity of H_2O in the $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$ complex). A scheme of the isobutylene polymerization initiation is presented using alumoxane aquacomplex characterized by the high enough strength of acidic centers ($H_0 \geq -8$). $C_2H_5AlCl_2 \cdot H_2O$, in contrast to the $AlCl_3$ complexes, is highly selective to isobutylene polymerization from the mixtures with other olefins, which sharply decreases in passing from inert solvent (hexane) to polar (CH_2Cl_2). A conclusion has been made that the complexes formed in the absence of isobutylene differ in the nature of active centers from the analogous complexes *in situ* and those on the basis of $AlCl_3$.