

УДК 541.64:543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО  
АЛКИЛАЛЮМОКСАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -ОКИСЕЙ ОЛЕФИНОВ

*Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н., Горин Ю. А.,  
Соколова С. Г., Венцеславская К. К.*

Проведено дифференцированное и последовательное ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия компонентов катализитической системы на основе триизобутилалюминия, простых эфиров (дифенилового, диэтилового, анизола, 1,4-диоксана), воды и ацетилацетона в бинарных, тройных и четверных системах в растворе толуола при соотношении триизобутилалюминий : эфир : вода : ацетилацетон = 1 : 1 : 1 : 0,5. Взаимодействие триизобутилалюминия с указанными эфирами приводит к образованию комплексов (эфиратов) с донорно-акцепторными связями. При добавлении воды к раствору комплекса происходит частичный гидролиз эфирата триизобутилалюминия и получаются поликалкиаллюмоксаны с переходом связанного эфира в свободное состояние. При соотношении триизобутилалюминий : эфир : вода = 1 : 1 : 0,5 образуется алкилаллюмоксан и отделяется свободный эфир. Присутствие эфиратов алкилаллюмоксанов в данных условиях методом ИК-спектроскопии не обнаружено. Установлено, что введение в указанную систему ацетилацетона приводит к его взаимодействию с алкилаллюмоксантем и образованию ацетилацетоната Al.

Катализаторы полимеризации  $\alpha$ -окисей олефинов являются многокомпонентными системами, содержащими продукты частичного гидролиза алюминийалкила (алкилаллюмоксаны), модифицированные хелатирующим агентом ацетилацетоном [1–4]. При синтезе катализаторов в промежуточных стадиях для смягчения условий гидролиза получают эфираты — продукты взаимодействия алюминийалкилов с простыми эфирами. Исследование указанных систем посвящены работы [5–9], однако механизм взаимодействия компонентов катализатора остается недостаточно выясненным.

Настоящая работа посвящена изучению методом ИК-спектроскопии катализатора, приготовленного на основе триизобутилалюминия (ТИБА), простых эфиров,  $H_2O$  и ацетилацетона. Сложность катализитической системы вызвала необходимость дифференцированного и последовательного изучения взаимодействия каждого из компонентов.

Синтез комплексов осуществляли в стеклянном круглодонном реакторе, снабженном мешалкой и дозатором, при 5°. Все операции проводили в атмосфере сухого аргона. В реактор вводили раствор ТИБА в толуоле, а из дозатора при интенсивном перемешивании прикладывали необходимые реагенты (эфир, воду, ацетилацетон) в мольном соотношении ТИБА : эфир :  $H_2O$  : ацетилацетон = 1 : 1 : 1 : 0,5 и ТИБА : эфир :  $H_2O$  = 1 : 1 : 0,5. Приготовленный раствор выдерживали в течение 1 час при комнатной температуре, а затем заполняли кювету ИК-спектрофотометра. Все используемые простые эфиры были хроматографически чистыми, очистку их проводили общепринятыми методами [10]. Спектры снимали при комнатной температуре в стандартных жидкостных герметичных ИК-кюветах с толщиной поглощающего слоя  $d=0,15$  мм.

Концентрацию ТИБА при всех измерениях выдерживали постоянной (~6,0 вес. % (0,27 моль/л)), ИК-спектры поглощения регистрировали в области 4000–400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре фирмы «Perkin – Elmer» (модель 577). Поглощение толуола компенсировали кюветой сравнения.

В процессе формирования катализатора эфиры могут вступать в донорно-акцепторную связь как с алюминийалкилом [7, 8], так и, по данным [9], с тетраалкилалюмоксаном, образующимся при реакции алюминийалкилов с H<sub>2</sub>O.

Нами было изучено взаимодействие ТИБА, а также продуктов реакции ТИБА с H<sub>2</sub>O (алкилалюмоксанов) с некоторыми простыми эфирами, различающимися по основности: дифениловым (ДФЭ), анизолом, диэти-

Изменение частот ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) полос поглощения простых эфиров при взаимодействии с ТИБА

Соединение	$\nu_{\text{своб}}$	Отнесение [21, 22]	$\nu_{\text{связ}}$	$\Delta\nu$
	1245	C—O (арил)	1170	-70
	1163		1150	-13
	1247	C—O (арил)	1213	-34
	1170		1150	-20
	1035	C—O (алкил)	970	-65
	1120	C—O—C (асимметричные в кольце)	1055	-65
H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> —O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1120	C—O—C (асимметричные)	1030	-90
	920	C—O—C (симметричные)	898	-22

ловым (ДЭЭ), 1,4-диоксаном; указанные эфиры по основности [11] могут быть расположены в ряд: ДФЭ < анизол < ДЭЭ < 1,4-диоксан.

Взаимодействие ТИБА с эфирами приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах (рис. 1–4, таблица). Как следует из рисунков и таблицы, полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям С—O в ароматических и алифатических группах молекул эфиров, смещаются в длинноволновую сторону, что, как известно [7], служит характерным признаком образования донорно-акцепторной связи кислорода эфира с алюминийалкилом.

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия ТИБА с ДФЭ и анизолом (рис. 1, в и 2, в) паряду с полосами поглощения, относящимися к валентным колебаниям молекул координированного эфира, наблюдаются полосы, принадлежащие молекулам свободного эфира (1245 см<sup>-1</sup>, 1163 см<sup>-1</sup> у ДФЭ и 1247 см<sup>-1</sup> у анизола). Для системы ТИБА+ДФЭ равновесие смещено в сторону свободного эфира вследствие непрочности этого комплекса (рис. 1, в), а для ТИБА+анизол — в сторону образования комплекса (более прочный комплекс) (рис. 2, в).

В отличие от ароматических эфиров в ИК-спектре продукта взаимодействия ТИБА+ДЭЭ в области валентных колебаний С—O проявляется только полоса координированного эфира 1030 см<sup>-1</sup> (рис. 3, в).

Наблюдаемое различие во взаимодействии ДФЭ, анизола и ДЭЭ с ТИБА, вероятно, объясняется увеличением электронодонорной способности (основности) этих эфиров [11].

Равновесие между свободным (полоса 1120 см<sup>-1</sup>) и связанным (1055 см<sup>-1</sup>) эфиром также обнаруживается в растворе ТИБА+диоксан при соотношении 1:1 (рис. 4, в, таблица). Уменьшение содержания 1,4-диоксана в смеси до 0,5 приводит к появлению в ИК-спектре продукта реакции вместо полосы 1055 см<sup>-1</sup> двух полос: 1100 и 1060 см<sup>-1</sup>, также принадлежащих связанному эфиру, а полоса 1120 см<sup>-1</sup> свободного диоксана в этом случае практически отсутствует (рис. 5, в). Это позволяет предположить

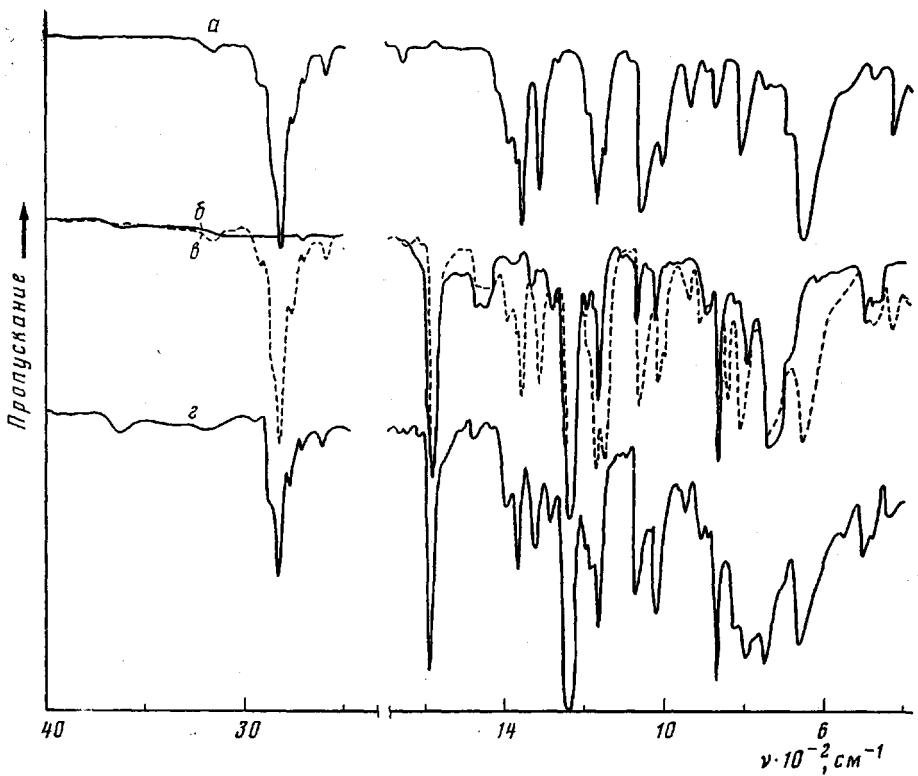


Рис. 1. ИК-спектры:  
 $\alpha$  — ТИБА;  $\beta$  — ДФЭ;  $\gamma$  — ТИБА : ДФЭ = 1 : 1;  $\delta$  — ТИБА : ДФЭ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1 : 1

по аналогии с работой [12], что при взаимодействии 1,4-диоксана с ТИБА в соотношении 1 : 0,5 образуются комплексы двух типов. Применительно к нашему случаю результаты указанной работы дают основание полосу  $1100 \text{ см}^{-1}$  отнести к аддукту вида  $\text{R}_3\text{Al} \leftarrow \text{O} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{O} \rightarrow \text{AlR}_3$ , а полосу  $1060 \text{ см}^{-1}$  к  $\text{R}_3\text{Al} \leftarrow \text{O} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{O}$ .

Добавление  $\text{H}_2\text{O}$  к раствору ТИБА + эфир вызывает в ИК-спектрах во всех случаях (при соотношении ТИБА : эфир :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1 : 1, вероятно, образуются полиялкилалюмоксаны  $\text{Al}-\text{O}-[\text{Al}-\text{O}-]_n$  [5, 13]) почти полное исчезновение полос координированного эфира и увеличение интенсивности полос свободного эфира (рис. 1–4,  $\delta$ ). Одновременно в области  $850$ – $700 \text{ см}^{-1}$  появляется ряд новых полос, характерных для валентных колебаний  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  в молекулах алкилалюмоксанов [9, 14, 15]. Кроме того, в ИК-спектре систем ТИБА + эфир +  $\text{H}_2\text{O}$  присутствует полоса  $3620 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная, вероятно, валентными колебаниями ОН при атоме Al, которые могут проявляться в группировках вида  $\text{R}_2\text{Al}-\text{OH}$  и  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ . Более детальное изучение ИК-спектров поглощения

систем ТИБА + эфир +  $\text{H}_2\text{O}$  с различными эфирами (рис. 1–4,  $\varepsilon$ ) выявляет некоторые индивидуальные их особенности. В то время как в ИК-спектре смеси ТИБА + ДФЭ +  $\text{H}_2\text{O}$  полосы  $1170$  и  $1150 \text{ см}^{-1}$  координированного эфира отсутствуют (рис. 1,  $\varepsilon$ ), в случае анизола, диоксана и ДЭЭ обнаруживается небольшое количество связанного эфира (полосы  $970$ ,  $1055$  и  $1030$ ,  $898 \text{ см}^{-1}$

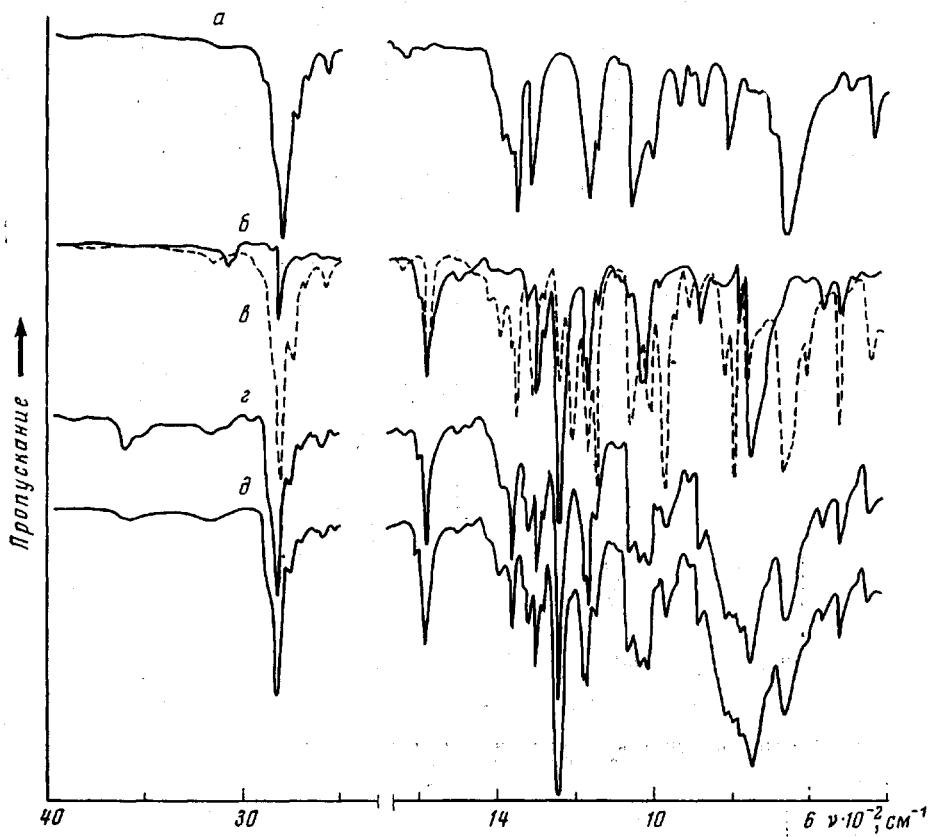


Рис. 2. ИК-спектры:

**a — ТИБА; б — анизол; в — ТИБА : анизол = 1 : 1; г — ТИБА : анизол : Н<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 1; д — ТИБА : Н<sub>2</sub>O : анизол = 1 : 1 : 1**

соответственно). В области валентных колебаний ОН полоса 3620  $\text{см}^{-1}$  в случае ДФЭ едва заметна, а для остальных эфиров она проявляется достаточно отчетливо. В ИК-спектре системы ТИБА+диоксан+Н<sub>2</sub>O кроме полосы 3620  $\text{см}^{-1}$  присутствует полоса 3200  $\text{см}^{-1}$ , которую можно приписать валентным колебаниям ОН ассоциированных молекул Н<sub>2</sub>O.

Результаты изучения последовательного взаимодействия компонентов при соотношении ТИБА : эфир : Н<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 1 позволяют констатировать образование при реакции ТИБА с эфиром молекулярного комплекса (рис. 1—4, в). При добавлении воды этот комплекс разрушается и связанный эфир переходит в свободное состояние (рис. 1—4, г) вследствие уменьшения электроноакцепторной способности атома Al в результате образования гидроксильных производных и алюмоксановых группировок. Для всех эфиров (за исключением 1,4-диоксана) указанная реакция протекает практически до полного исчерпывания воды (отсутствие полосы 3200  $\text{см}^{-1}$ ). В то же время наличие в ИК-спектре системы ТИБА+диоксан+Н<sub>2</sub>O интенсивной полосы 3200  $\text{см}^{-1}$  иллюстрирует заметное тормозящее влияние 1,4-диоксана на ход реакции гидролиза.

Для выяснения возможности комплексообразования эфиров с алкилалюмоксантами, полученными из ТИБА, были изучены ИК-спектры поглощения систем ТИБА+Н<sub>2</sub>O+эфир при соотношении компонентов 1 : 1 : 1 в процессе их последовательного введения, т. е. в случае предварительного образования алкилалюмоксанов. На рис. 2—4, д представлены ИК-спектры поглощения системы ТИБА+Н<sub>2</sub>O+эфир. Во всех случаях в ИК-спектрах, так же как и в системах ТИБА+эфир+Н<sub>2</sub>O (рис. 2—4, г), присутствуют ин-

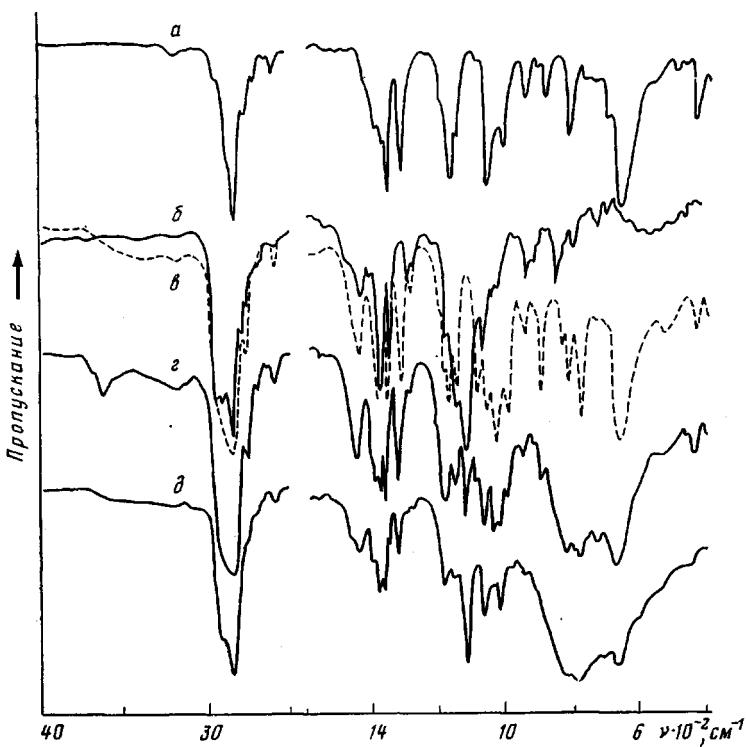


Рис. 3. ИК-спектры:  
 а — ТИБА; б — ДЭЭ; в — ТИБА : ДЭЭ = 1 : 1; г — ТИБА : ДЭЭ : Н<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 1;  
 д — ТИБА : Н<sub>2</sub>O : ДЭЭ = 1 : 1 : 1

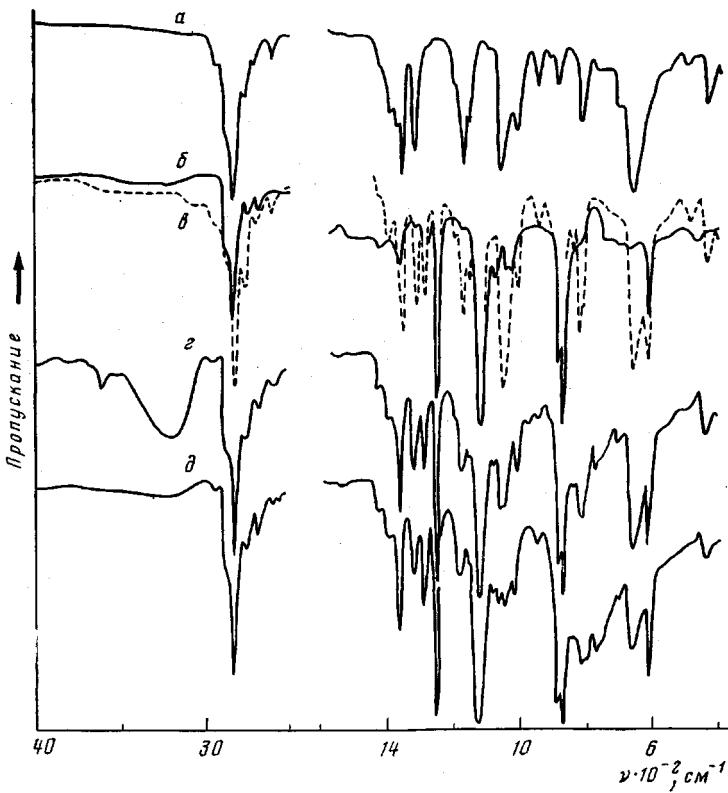


Рис. 4. ИК-спектры:  
 а — ТИБА; б — 1,4-диоксан; в — ТИБА : диоксан = 1 : 1; г — ТИБА : диоксан : Н<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 1;  
 д — ТИБА : Н<sub>2</sub>O : диоксан = 1 : 1 : 1

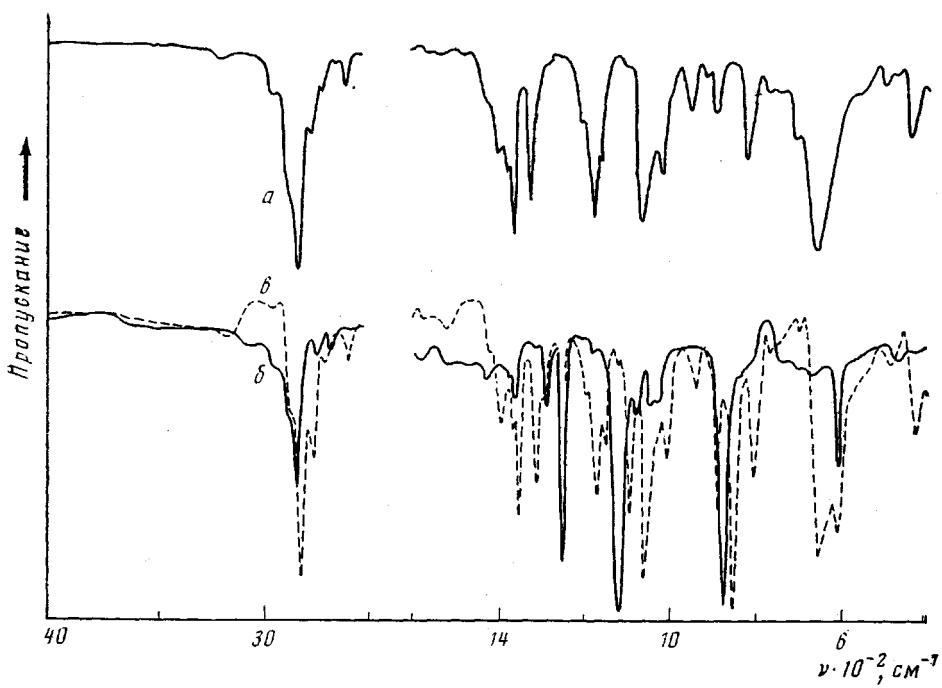


Рис. 5. ИК-спектры ТИБА (а), 1,4-диоксана (б), ТИБА : диоксан = 1 : 0,5 (в)

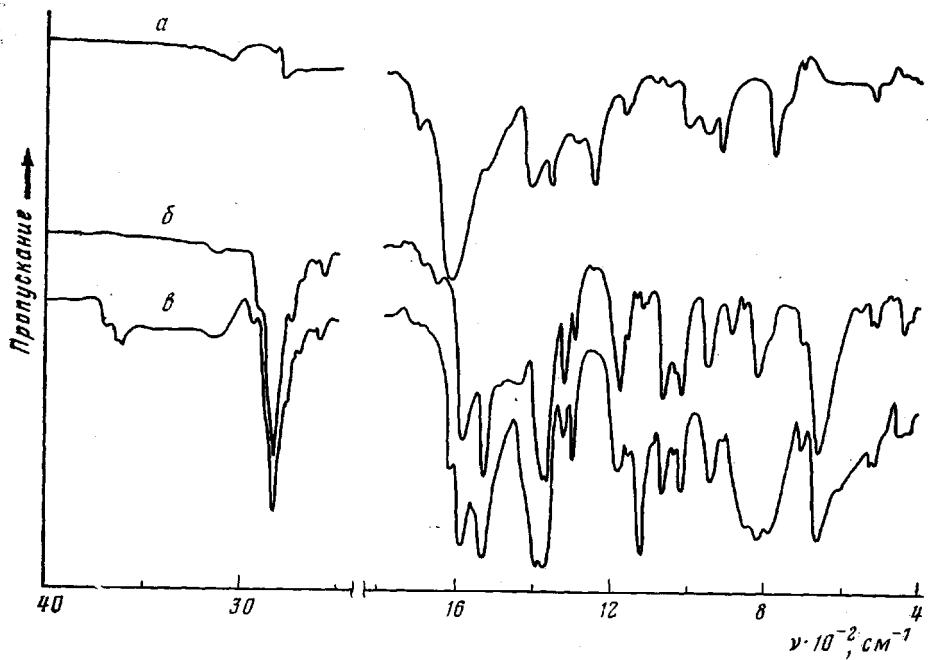


Рис. 6. ИК-спектры ацетилацетона (а); ТИБА : ацетилацетон = 1 : 0,5 (б); ТИБА : ДЭЭ : Н<sub>2</sub>О : ацетилацетон = 1 : 1 : 1 : 0,5 (в)

тенсивные полосы свободного эфира, и лишь очень небольшое количество его оказывается связанным (полосы 970, 1030 и 1055  $\text{cm}^{-1}$ ), вероятно, с остатком негидролизованного ТИБА.

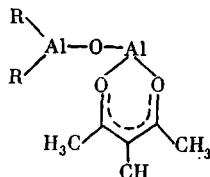
Подтверждением предположения о координировании эфиров с ТИБА, а не с алкилалюмоксаном является тот факт, что значение частот полос

поглощения связанного эфира в системах ТИБА+эфир+ $H_2O$  и ТИБА+ $H_2O$ +эфир одинаково и соответствует значению частоты колебания  $\nu(C=O)$  в ИК-спектре эфирата ТИБА.

Полоса, которую можно было бы отнести к возникновению донорно-акцепторного взаимодействия эфира с алкилалюмоксаном и, следовательно, образованию эфирата алкилалюмоксана даже при соотношении ТИБА :  $H_2O=1:0,5$  [9], при котором возможно получение структуры  $R_2AlOAlR_2$ , в условиях нашей работы не наблюдалась.

Однако отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения эфира, координационно-связанного с алкилалюмоксаном, не может еще служить доказательством невозможности подобного комплексообразования в данных условиях. Не исключено, что такой комплекс либо неустойчив, либо образуется в малых количествах и вследствие недостаточной чувствительности прибора не проявляется в спектре. Действительно, по данным работ [16–18], эффективность алкилалюмоксанных катализаторов очень невелика. На 100–500 атомов Al образуется лишь один активный атом (центр), способный инициировать полимеризацию окисей и, следовательно, участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с мономерами или эфирами.

Введение в систему ТИБА+эфир+ $H_2O$  ацетилацетона при соотношении Al : ацетилацетон = 1 : 0,5 приводит к его взаимодействию с алкилалюмоксаном и образованию ацетилацетоната Al. Ванденбергом [2] была предложена следующая возможная структура этого продукта:



Полученные нами данные находятся в соответствии с высказанными представлениями.

Из рассмотрения рис. 6 следует, что ИК-спектр исходного ацетилацетона заметно отличается от спектров продуктов взаимодействия его с ТИБА и с ТИБА+эфир+ $H_2O$ . Вместо полосы  $1620\text{ cm}^{-1}$ , относящейся к суммарному колебанию  $\nu(C=O)+\nu(C=C)$  [19] енольной формы ацетилацетона, в спектрах ТИБА+ацетилацетон и ТИБА+эфир+ $H_2O$ +ацетилацетон появляются новые полосы (1585 и 1530, а также 518 и  $509\text{ cm}^{-1}$ ). Такие изменения указывают на образование ацетилацетоном с атомом Al хелатного кольца [19, 20], при этом полосу  $1585\text{ cm}^{-1}$  можно отнести преимущественно к колебанию  $\nu(C=C)$ , а  $1530\text{ cm}^{-1}$  — к  $\nu(C=O)$ ; полосы 518 и  $509\text{ cm}^{-1}$  к валентным колебаниям Al—O—Al. Сравнение ИК-спектров поглощения в областях  $1700$ – $1450$  и  $550$ – $450\text{ cm}^{-1}$  смесей ТИБА+ацетилацетон и ТИБА+эфир+ $H_2O$ +ацетилацетон соответственно показывает, что характер спектра и значение частот валентных колебаний  $\nu(C=C)$  и  $\nu(C=O)$  в том и другом случае одинаковы. Это дает основание считать, что присоединение ацетилацетона к атому Al при реакции как с алкилалюмоксаном, так и с алюминийалкилом ТИБА приводит к образованию ацетилацетоната с одинаковыми хелатными структурами.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
16 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США, 3135705, 1964; 3158580, 1964.
2. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.
3. M. Dimonie, I. Gavat, Kinetics and Mechanism of polyreactions, Preprints, v. 1, International Symposium on Macromolecular Chemistry, 249, 1969.

4. Ю. А. Горин, Г. И. Галкина, Ж. прикл. химии, 50, 2312, 1977.
  5. Ю. А. Горин, Г. И. Галкина, Ж. прикл. химии, 50, 1110, 1977.
  6. Ю. А. Горин, Г. И. Галкина, Э. И. Родина, Н. А. Силина, Ж. прикл. химии, 51, 908, 1978.
  7. Н. М. Аллатова, В. В. Гавриленко, Ю. М. Кесслер, О. Р. Осипова, Д. Н. Маслин, Комплексы металлоорганических гидридных и галоидных соединений алюминия, «Наука», 1970.
  8. S. Takeda, R. Tarao, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1567, 1965.
  9. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Ю. В. Киссин, С. М. Межиковский, Э. В. Кристальныи, Ж. общ. химии, 39, 788, 1969.
  10. А. Вайсбергер, Э. С. Проскауэр, Дж. А. Риддик, Э. Е. Турс, Органические растворители, под ред. А. Вайсбергера, Изд-во иностр. лит., 1958.
  11. Современные проблемы физической органической химии. под ред. М. Е. Вольшина, «Мир», 1967.
  12. И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 166, 883, 1966.
  13. S. Penczek, P. Kubisa, Makromolek. Chem., 130, 186, 1969.
  14. A. Storr, K. Jones, A. W. Zaubengauer, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3173, 1968.
  15. N. Ueyama, T. Araki, H. Tani. Inorgan. Chem., 12, 2218, 1973.
  16. A. I. Burgess, A. O. Colclough, The Chemistry of polymerisation processes, London, 1966, p. 41.
  17. T. Saegusa, H. Imai, S. Matsumoto, J. Polymer Sci., 6, A-1, 459, 1968.
  18. Ю. А. Горин, Э. И. Родина, Е. О. Осипчук, Ж. прикл. химии, 46, 1787, 1973.
  19. Л. А. Грибов, Ю. А. Золотов, М. П. Носкова, Ж. структ. химии, 9, 448, 1968.
  20. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», 1966.
  21. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  22. C. Pouchert, IR the Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich chemical company, 1975.
- 

### IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE COMPLEX ALKYL ALUMOXANE CATALYST OF THE OLEFINES $\alpha$ -OXIDES POLYMERIZATION

*Ikonitskit I. V., Marasanova N. N., Gorin Yu. A., Sokolova S. G., Ventseslavskaya K. K.*

#### Summary

The interaction of the components of the catalytic system from triisobutyl aluminium, some ethers (diphenyl and diethyl ethers, anisole and 1,4-dioxane), water and acetylacetone in binary, tertiary and quaternary systems in toluene solution at the ratio triisobutyl aluminium : ether : water : acetylacetone = 1 : 1 : 0.5 has been differentially and consequently studied by IR-spectroscopy. The interaction of triisobutyl aluminium with ethers results in the formation of complexes with donor-acceptor bonds. The addition of water to the solution of the complex leads to its partial hydrolysis with the formation of polyalkylalumoxanes and free ether. At the ratio triisobutyl aluminium : ether : water = 1 : 1 : 0.5 only alkylalumoxane and free ether were present while no etherate were determined by IR-spectroscopy. It was found that introducing of acetyl acetone in this system resulted in its interaction with alkylalumoxane and aluminium acetylacetone formation.

---