

УДК 541.64:543.422.4:546.212:547 (256.2+422)

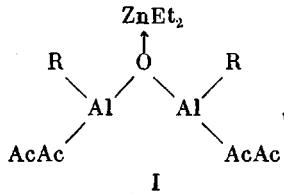
**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ТРИ-изо-БУТИЛАЛЮМИНИЙ — ВОДА — АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ  
ЦИНКА, ПРИМЕНЯЕМОГО ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОКИСИ ПРОПИЛЕНА**

***Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н., Родина Э. И.,  
Силина Н. А., Горин Ю. А.***

Изучено поведение катализитической системы три-изо-бутилалюминий — вода — ацетилацетонат цинка при полимеризации окиси пропилена. Установлено, что активность катализатора зависит от способа его формирования и достигает максимума при одновременном смешении всех компонентов в отсутствие мономера. На модельных системах показана принципиальная возможность образования в изучаемых катализаторах хелатированных алюмоцинкоксанов, содержащих связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}<$ .

В настоящем исследовании показано, что активность катализитической системы три-изо-бутилалюминий (ТИБА) :  $\text{H}_2\text{O} : \text{Zn}(\text{AcAc})_2 = 1 : 1 : 0,25$ , применяемой для полимеризации окиси пропилена (ОП) [1, 2], существенно зависит от способа ее формирования (рис. 1). Катализаторы, полученные при взаимодействии одновременно смешанных компонентов, более активны, чем приготовленные путем взаимодействия  $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$  с предварительно сформированным поли-изо-бутилалюмоксаном (ПИБА). Ранее нами методом ИК-спектроскопии было изучено взаимодействие компонентов системы ПИБА —  $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$  и установлено, что при этом протекают обменные реакции, в результате которых образуются хелатированные ПИБА [2] и выделяется ди-изо-бутилцинк. На модельных системах было обнаружено, что добавление  $\text{Zn}(\text{изо-}\text{Bu})_2$  в сокатализитических количествах к предварительно сформированным хелатированным ПИБА не оказывает влияния на активность катализаторов.

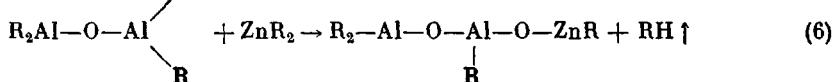
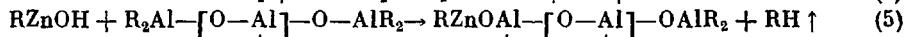
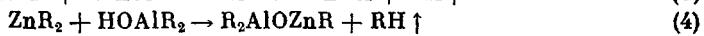
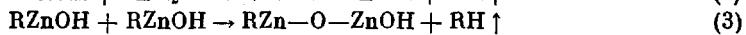
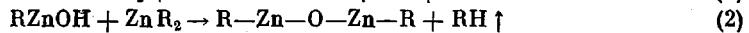
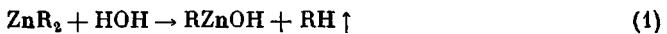
Кунтц и Кролл [3], изучая систему  $(\text{изо-}\text{Bu})_2\text{Al}(\text{AcAc}) : \text{H}_2\text{O} : \text{ZnEt}_2 = 1 : 0,5 : 1$ , предположили, что ответственными за образование активных центров на этих катализаторах являются структуры



в которых  $\text{ZnEt}_2$  координируется у атома кислорода связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Al}<$ . Высокую активность катализаторов Кунтц и Кролл объяснили биметаллической природой возникающего комплекса и разделением функций металлов. На цинке, по их мнению, происходит координация мономера, а на алюминии — рост цепи.

Представлялось вероятным, что при одновременном введении компонентов катализатора ТИБА —  $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{AcAc})_2$  обменные реакции, приводящие к выделению  $\text{Zn}(\text{изо-}\text{Bu})_2$ , проходят параллельно с реакцией неполного гидролиза ТИБА. Это обстоятельство позволяет предположить, что ди-изо-бутилцинк в присутствии следов воды и гидроксилсодержащих

алкилалюмоксанов может реагировать с ними и образовывать фрагменты, содержащие связи  $-Zn-O-Zn-$  и  $>Al-O-Zn-$ , по схеме



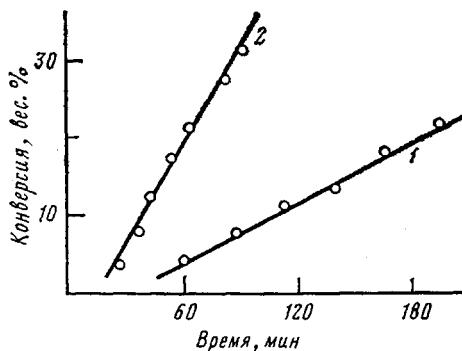
и т. д.

Исходя из гипотезы Кунтца и Кролла о вероятности биметаллической природы катализатора, можно предположить, что одна из причин повышения каталитической активности изучаемой нами системы — возникновение фрагментов, содержащих связи  $>Al-O-Zn-$ .

В настоящей работе выясняется принципиальная возможность образования в каталитической системе предполагаемых структур.

Синтез  $Zn(AcAc)_2$  проводили по методике работы [4]. Модельные соединения и катализитические комплексы синтезировали смешением соответствующих компонентов в реакторе при температуре  $-5-0^\circ$  и интенсивном перемешивании; приготовленные растворы доводили до комнатной температуры. Все операции, связанные с использованием металлоорганических соединений, проводили в атмосфере аргона. ИК-спектры поглощения комплексов снимали в области  $4000-300 \text{ cm}^{-1}$  в стандартных жидкостных герметичных кюветах с толщиной поглощающего слоя  $d=0,15 \text{ mm}$  на спектрофотометре «Перкин — Элмер» модели 577. Поглощение толуола компенсировали кюветой сравнения. Полимеризацию ОП проводили в дилатометрах по методике работы [5].

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ОП на катализаторах.  
 $[OP]=1,41$ ,  $[Al]=0,028$  моль/л,  $35^\circ$ ,  
 ПИБА+ $Zn(AcAc)_2$ ,  $Al:Zn=1:0,25$  (1); ТИБА:  
 $H_2O:Zn(AcAc)_2=1:1:0,25$  (2)



С целью идентификации связи  $Zn-O-Zn-$  была изучена реакция гидролиза ди-изо-бутилцинка на модельной системе в присутствии диэтилового эфира (ДЭЭ),  $Zn(iso-Bu)_2 : D\mathcal{E}\mathcal{E} : H_2O = 1 : 1 : 0,3$  и исследован ИК-спектр поглощения образующегося соединения<sup>1</sup>. В спектре (рис. 2) наблюдаются широкие полосы средней интенсивности в области  $550-450 \text{ cm}^{-1}$  и две полосы  $3610$  и  $3420 \text{ cm}^{-1}$ . Отмеченные полосы на основании работы [6] следует отнести к  $\nu_{O-Zn-O}$  и  $\nu_{OH}$  валентных колебаний соответственно, причем полосы  $3610$  и  $3420 \text{ cm}^{-1}$  могут отвечать разным продуктам неполного гидролиза  $Zn(iso-Bu)_2$ , а именно  $RZnOH$  и  $RZn[OZn]-O-ZnOH$ .

В ИК-спектре поглощения системы ТИБА —  $H_2O$  —  $Zn(AcAc)_2$  при одновременном введении компонентов не проявляются полосы, отвечающие связям  $-O-Zn-O-$  (рис. 3). Более того, спектр также не содержит полос  $\nu_{Al-O-Zn}$  валентных колебаний (вероятное положение в интервале  $800-400 \text{ cm}^{-1}$ ). По-видимому, это может быть связано с их малым коэф-

<sup>1</sup> ДЭЭ использовали с целью получения гомогенных растворов.

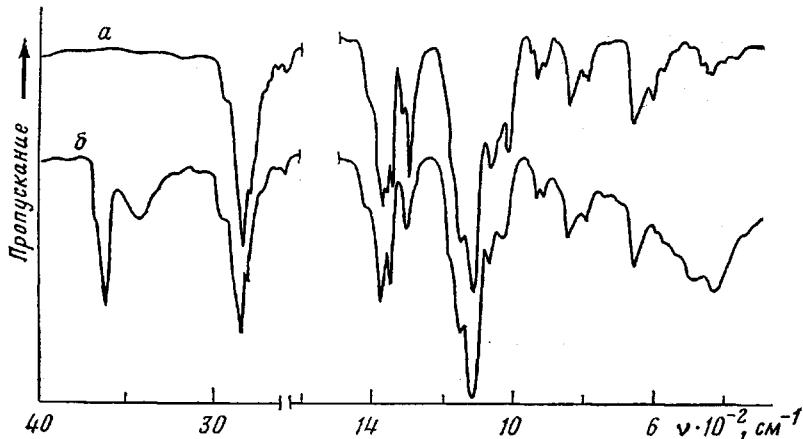


Рис. 2. ИК-спектры поглощения для систем  $\text{Zn}(\text{изо-Бу})_2 : \text{ДЭЭ} = 1 : 1$  (а),  $\text{Zn}(\text{изо-Бу})_2 : \text{ДЭЭ} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 0,3$  (б)

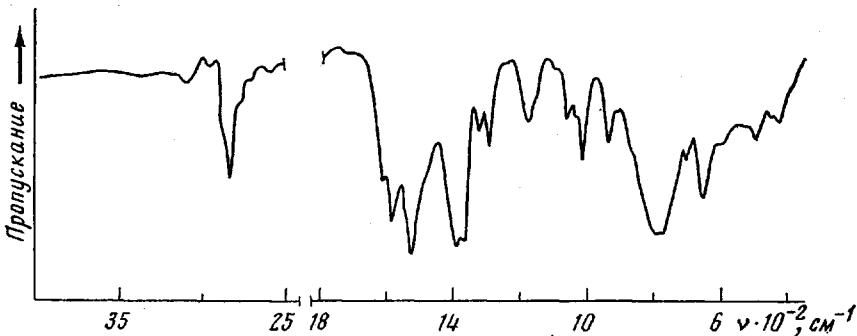
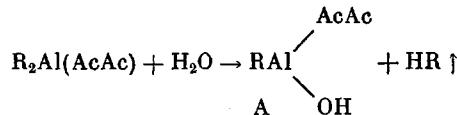


Рис. 3. ИК-спектр поглощения для системы ТИБА :  $\text{H}_2\text{O} : \text{Zn}(\text{AcAc})_2 = 1 : 1 : 0,25$

фициентом поглощения, низкой концентрацией связей  $-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-$  и  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-$ , а также с вероятностью частичного перекрывания с интенсивной полосой у  $800 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям  $\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$ .

Для подавления реакции образования полиалкилалюминов и получения гидроксилсодержащего соединения, наиболее близко моделирующего промежуточные продукты реакции, которые могут вступать во взаимодействие с ди-изо-бутилцинком и образовывать связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-$ , были синтезированы относительно мало активные в процессе поликонденсации изо-бутилгидроксилалюминийацетилацетонаты путем взаимодействия моноацетилацетоната ТИБА с  $\text{H}_2\text{O}$



В ИК-спектре синтезированного продукта А (рис. 4, кривая б) (в отличие от  $\text{R}_2\text{Al}(\text{AcAc})$ , кривая а) имеется поглощение в области ОН-валентных колебаний, что указывает на наличие гидроксилсодержащих фрагментов, в которых OH-группы связаны с атомом Al [7].

Вместе с тем из анализа спектра следует, что в выбранных нами условиях синтеза не удается полностью подавить реакции образования ПИБА (наличие поглощения у полосы  $800 \text{ см}^{-1}$ ).

Добавление ди-изо-бутилцинка к модельному соединению А приводит к значительному уменьшению концентрации OH-групп (рис. 4, в). Подобное уменьшение OH-групп – убедительное доказательство вероятности

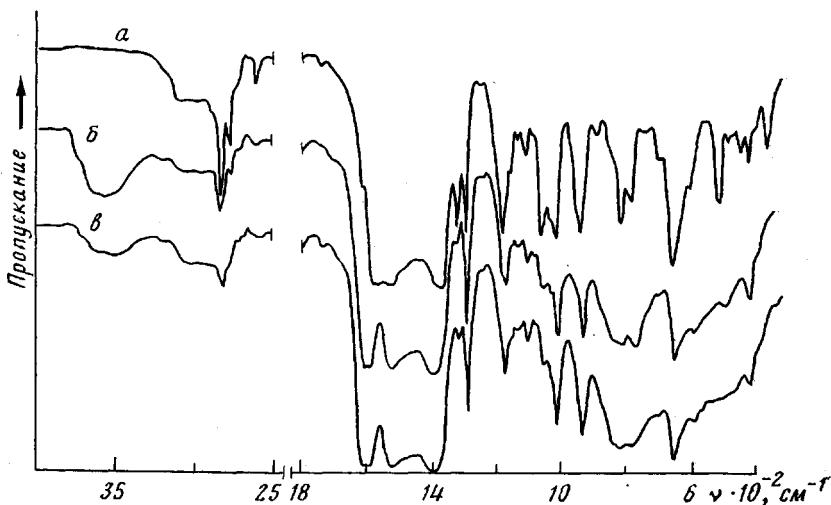


Рис. 4. ИК-спектры поглощения для системы ТИБА : ацетилацетон = 1 : 1 (а), ТИБА : ацетилацетон :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1 : 1 (б), ТИБА : ацетилацетон :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$  = 1 : 1 : 1 : 1 (в)

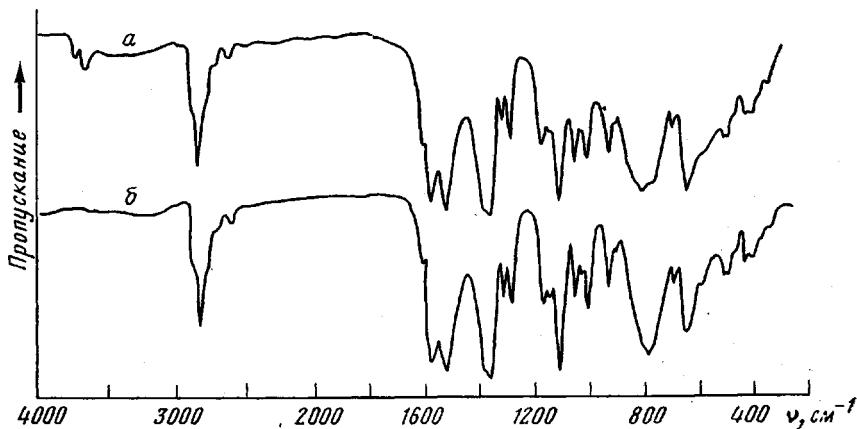


Рис. 5. ИК-спектры поглощения для системы ТИБА : ДЭЭ :  $\text{H}_2\text{O}$  : ацетилацетон = 1 : 1 : 1 : 0,5 (а), ТИБА : ДЭЭ :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$  = 1 : 1 : 1 : 0,25 (б)

участия  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$  в выбранных условиях в формировании катализатора с образованием связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-$ . Однако непосредственно идентифицировать связь  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}$  в данном случае не представляется возможным. Роль ди-изо-бутилцинка в формировании катализатора хорошо иллюстрируется изменением активности системы  $(\text{изо-Ви})_2\text{AlAcAc} - \text{H}_2\text{O}$  после добавления к ней  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$ . Выход полимера из ОП под влиянием системы  $(\text{изо-Ви})_2\text{AlAcAc} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  составляет 4% (50°, время полимеризации 4 ч). После добавления  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$ , который сам не является катализатором, выход полимера возрастает до 50%.

Участие ди-изо-бутилцинка в образовании связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-$  также выявляется при сравнении ИК-спектров каталитических систем ТИБА – ДЭЭ –  $\text{H}_2\text{O}$  – AcAc и ТИБА – ДЭЭ –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$  (рис. 5). При одинаковом общем характере спектров, присущих хелатированным полиалкилалюмоксанам [7] (полоса 1120  $\text{cm}^{-1}$  соответствует  $\nu_{\text{с-о-с-}}$ -колебанию в диэтиловом эфире), имеются различия в области OH валентных колебаний гидроксильных групп, принадлежащих атому алюминия. В спектре системы, приготовленной с участием ацетилацетоната цинка, эти группы практически отсутствуют. Исчезновение OH-групп, как и в предыдущем случае, можно объяснить реакцией гидроксилсодержащих ПИБА с  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$  и образованием связей  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-$ .

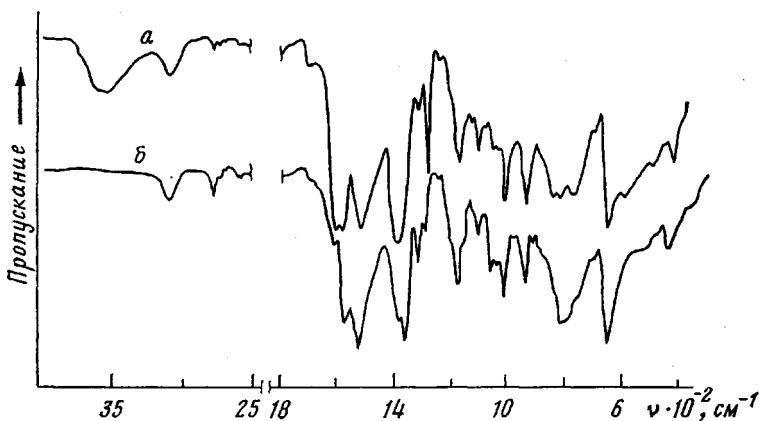


Рис. 6. ИК-спектры поглощения RAlAcAcOH (а) и системы RAlAcAcOH : ТИБА = 1 : 1 (б)

Выше обсуждалась возможность координирования цинкорганического соединения с кислородом связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Al}<$  хелатированного ПИБА (структура I). Можно было ожидать, что такое координирование должно отразиться на поведении полосы  $\nu_{\text{Al}-\text{O}-\text{Al}}$  валентных колебаний (смещение, изменение интенсивности). Однако получение надежной информации о подобном взаимодействии с помощью спектроскопических характеристик сильно затруднено из-за уширенностии полосы  $\nu_{\text{Al}-\text{O}-\text{Al}}$  валентных колебаний и сложности ее контура.

Известно, что цинкорганические соединения — более слабые акцепторы, чем алюминийорганические соединения [8, 9]. О сравнительно слабой акцепторной способности  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$  можно судить на основании полученных в данной работе ИК-спектров гидроксилсодержащих хелатированных полиалкилалюмоксанов с добавками ТИБА и  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$ . В ИК-спектре системы, содержащей ТИБА (рис. 6, б), помимо полного исчезновения полосы  $3560 \text{ см}^{-1}$  OH валентных колебаний происходит уменьшение интенсивности полос  $1585$  и  $1286 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям в хелатном кольце [10]. Последние изменения вызваны, вероятнее всего, координацией ТИБА на кислороде хелатного кольца [11]. В случае  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$  аналогичные изменения не наблюдаются (рис. 4, в).

Эти результаты в совокупности с данными [2], а также сведениями о термодинамической неустойчивости

$$\begin{array}{c} \text{AcAc} \\ | \\ \text{Al} - \text{O} - \text{Al} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \quad [12],$$

на ко- тором, по мнению авторов работы [3], координируется  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$ , позволяют предположить, что более высокая активность катализаторов, полученных с применением Al и Zn органических соединений, определяется биметаллическим характером основной цепи металлоксана.

Следует отметить, что, возможно, роль  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$  не ограничивается только участием в формировании связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}$ . Не исключено, что присутствие  $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$  способствует более удачному распределению металлоксанов по молекулярной массе. Известно, что алкилалюмоксаны — полидисперсные соединения [13]. Каталитическая активность аллюмоксанов зависит от их молекулярных параметров (ММР) и средней ММ. Нами было установлено, что хелатированные тетраэтилалюмоксаны и аллюмоксаны с  $M \sim 2000$  менее активны, чем хелатированные алкилалюмоксаны с  $M=700-900$ .

Представляется вероятным, что повышение каталитической активности системы ТИБА —  $\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{AcAc})_2$  может быть обусловлено совокупностью перечисленных факторов (образованием связи  $>\text{Al}-\text{O}-\text{Zn}$  и достижением более удачных молекулярных параметров).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hsieh H.* Пат. 3468860 (США).—Опубл. в РЖХим, 1970, 19C255П.
2. *Силина Н. А., Родина Э. И., Горин Ю. А., Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 251.
3. *Kuntz J., Kroll W. R. J.* Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 7, p. 1601.
4. *Matthews J., Wood L.* Пат. 3474464 (США).—Опубл. в РЖХим, 1970, 19H102П.
5. *Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А.* Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 834.
6. *Ishimori M., Nakasugi O., Takeda N., Tsuruta T.* Makromolek. Chem., 1968, v. 115, № 1, p. 103.
7. *Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н., Горин Ю. А., Соколова С. Г., Венцеславская К. К.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2292.
8. *Денисов В. М., Топоркова Е. Б., Алферова Л. В., Кольцов А. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 1, с. 157.
9. *Денисов В. М., Кузнецов Ю. П.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 12, с. 2710.
10. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, с. 294.
11. *Ратовский Г. В., Дмитриева Т. В., Ниндакова Л. О., Шмидт Ф. К.* Коорд. химия, 1980, т. 6, № 1, с. 61.
12. *Pietzykowski A., Pasynkiewicz S., Wolinska A.* J. Organomet. Chem., 1980, v. 201, № 1, p. 89.
13. *Антипов Л. М., Федосеевский В. В., Шестаковский М. Ф., Зуев В. В., Корнеев Н. Н., Храпова И. М.* Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 2, с. 396.

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

Поступила в редакцию  
25.I.1983

## IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF TRI-*iso*-BUTYL ALUMINIUM — WATER-ZINC ACETYLACETONATE COMPLEX CATALYST USED FOR POLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE

*Ikonitskii I. V., Marasanova N. N., Rodina E. I.,  
Silina N. A., Gorin Yu. A.*

### Summary

The behaviour of tri-*iso*-butyl aluminum — water — zinc acetylacetonate catalytic system during polymerization of propylene oxide has been studied. The activity of the catalyst was found to depend on the method of its formation and to be maximal for simultaneous mixing of all components in the absence of the monomer. The principal possibility of formation of chelated alumozincoxanes containing  $> \text{Al}-\text{O}-\text{Zn}-$  bonds in these catalysts was shown for model systems.