

УДК 541(64+49):542.952

**О РОЛИ АССОЦИАЦИИ В ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ  
КОМПЛЕКСОВ КИСЛОТ ЛЬЮИСА С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ  
СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА**

Несмелов А. И., Мурачев В. Б., Ежова Е. А., Бырихин В. С.

Комплексы алюминийсодержащих кислот Льюиса с гидроксилсодержащими соединениями (фенол, изопропиловый спирт, ионол) исследовали методами ИК- и ПМР-спектроскопии, сопоставляя полученные результаты с активностью комплексов в инициировании полимеризации изобутилена в гексане. Низкая активность комплексов изопропилового спирта и фенола интерпретирована с учетом образования «полигетероассоциатов» с участием молекул кислоты Льюиса и гидроксилсодержащего соединения.

Известно, что сочетания кислот Льюиса (КЛ)  $MtX_n$  с гидроксилсодержащими соединениями (ГСС) способны инициировать катионную полимеризацию углеводородных мономеров [1–4]. Более того, даже в тех случаях, когда ГСС специально не вводят в реакционную систему, протекание полимеризации таких мономеров при добавлении КЛ в большинстве случаев обусловлено, по-видимому, присутствием остаточной влаги [1, 5, 6]. Ранее показано [7], что система спирт — фенол в сочетании с трехфтористым бором обеспечивает более высокую скорость полимеризации изобутилена в жидком этилене, чем комбинация  $BF_3$  с каждым из этих ГСС в отдельности. Однако в целом влияние структурных особенностей ГСС на протекание катионной полимеризации олефинов в присутствии КЛ практически не описано в литературе.

В настоящей работе представлены данные по полимеризации изобутилена в *n*-гексане под действием комплексов КЛ с ГСС.

Исходные комплексы имели состав, отвечающий мольному соотношению 1:1. В качестве КЛ применяли  $AlI_3$  и этилалюминийдихлорид  $AlEt_2Cl_2$ , в качестве ГСС — изопропиловый спирт, фенол и стерически затрудненный фенол — ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол).

В работе [8] показано, что комплекс *изо*-PrOH· $AlI_3$  стабилен вплоть до 40°. Систему *изо*-PrOH —  $AlI_3$  изучали методом ИК-спектроскопии в хлорбензоле. Этот растворитель выбран с целью повышения растворимости  $AlI_3$  и увеличения чувствительности метода. Из приведенных на рис. 1 ИК-спектров в области 2400—3800  $\text{cm}^{-1}$  следует, что введение эквимолярного количества  $AlI_3$  в раствор *изо*-PrOH приводит к исчезновению поглощения свободного гидроксила при 3615  $\text{cm}^{-1}$ , отсутствие которого характерно и для спектров растворов с соотношением *изо*-PrOH :  $AlI_3$  вплоть до 3:1. Лишь при увеличении концентрации *изо*-PrOH обеспечивающего соотношение *изо*-PrOH :  $AlI_3 \geq 4$ , вновь удается наблюдать полосу валентных колебаний гидроксильных групп при 3615  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1), что свидетельствует об установлении равновесия между свободным и комплексно-связанным спиртом. Одновременно с возрастанием соотношения спирт :  $AlI_3$  увеличивается поглощение во всей области 2400—3500  $\text{cm}^{-1}$ . Такой вид спектров указывает на значительную поляризацию связи O—H в ГСС, соответствующую появлению более «кислого» протона, участвующего в образовании достаточно прочной водородной связи [9]. Схожую картину изменения поглощения в области 3000—3600  $\text{cm}^{-1}$  для комплексов оловосодержащих КЛ с ГСС наблюдали авторы работы [10], интерпретировавшие ее как доказательство «полигетероассоциации». Под этим термином

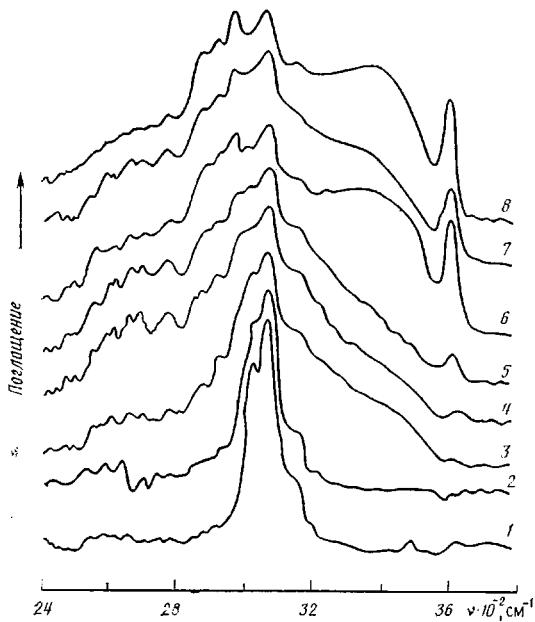


Рис. 1

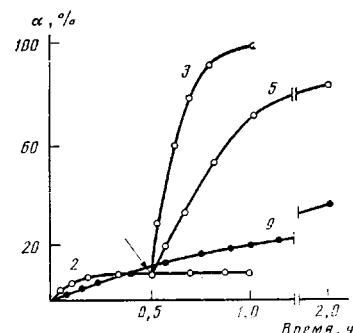
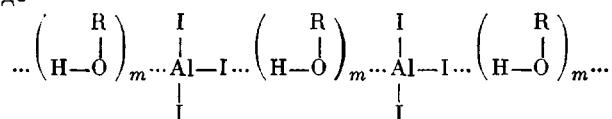


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры комплексов  $\text{AlI}_3$ : изо-ПрOH.  $[\text{AlI}_3]=0,08$  моль/л. Мольное соотношение  $\text{AlI}_3$ : изо-ПрOH = 1:0 (1), 1:1 (2), 1:2 (3), 1:3 (4), 1:4 (5), 1:5 (6), 1:6 (7), и 1:10 (8). Растворитель хлорбензол. Спектры получены без компенсации поглощения растворителя

Рис. 2. Кинетика полимеризации изобутилена под действием комплексов кислот Льюиса с ГСС. Условия полимеризации и номера кривых соответствуют опытам табл. 2. Стрелкой указан момент ввода  $\text{AlEtCl}_2$  (3) или хлоранила (5)

подразумевается образование весьма прочных ассоциатов, включающих молекулы КЛ и ГСС, структура которых может быть схематически представлена в виде



Образование подобных ассоциатов в малополярных средах следует ожидать и для других комплексов КЛ и ГСС, если нет каких-либо дополнительных ограничений, например стерических. Вероятно, склонность к полигетероассоциации должна возрастать при понижении температуры.

Взаимодействие  $\text{AlEtCl}_2$  с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и ионолом изучали методом ПМР-спектроскопии в толуоле- $d_8$ . Из приведенных в табл. 1 данных видно, что добавление  $\text{AlEtCl}_2$  к раствору фенола смещает сигнал протона гидроксильной группы в область слабого поля, что свидетельствует о его дез-

Таблица 1

**Зависимость химических сдвигов протонов гидроксильной группы свободных и связанных в комплекс фенолов от температуры  
(Растворитель толуол- $d_8$ )**

Соединение	$\sigma_{\text{H}}$ (м. д.) OH-группы при		
	-20°	-40°	-60°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	7,05	7,40	7,99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{AlEtCl}_2 = 1 : 1$	12,9	14,5	15,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{AlEtCl}_2 = 1 : 2$	—	17–18	17,5
Ионол	4,85	4,85	4,85
Ионол : $\text{AlEtCl}_2 = 1 : 1$	7,10	8,55	9,70

экранировании — протон становится более кислым [11]. Дополнительный слабопольный хим. сдвиг наблюдается при понижении температуры. Сигнал этильной группы  $\text{AlEtCl}_2$  проявляется в виде триплета метильных протонов с  $\sigma=0,84$  м. д. (3Н) и квадруплета метиленовых протонов с  $\sigma=0,23$  м. д. (2Н). Положение этих сигналов лишь слабо смещено в слабопольную область по сравнению со свободным  $\text{AlEtCl}_2$  (0,16 и  $-0,65$  м. д.), что соответствует образованию комплекса и отсутствию более глубокого превращения [4]. Наблюдаемые значительные смещения хим. сдвига протона гидроксильной группы (5,8—7,2 м. д., табл. 1) хорошо согласуются с формированием полигетероассоциатов приведенного выше типа.

В отличие от спиртов и стерически незатрудненных фенолов молекулы ионола сами по себе не склонны к ассоциации [7, 12]. Причиной являются стерические препятствия, создаваемые трет-бутильными группами в положениях 2 и 4 относительно гидроксильной группы. Логично полагать, что комплексование ионола с КЛ приведет к созданию дополнительных стерических препятствий, в связи с чем в данном случае трудно ожидать образования полигетероассоциатов. Как следствие, хим. сдвиги протонов группы OH ионола при образовании комплекса с  $\text{AlEtCl}_2$  в значительно меньшей степени смещаются в слабопольную область (2,2—4,9 м. д.); понижение температуры, как и в случае с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , способствует более значительному смещению (табл. 1).

Таким образом, описанные комплексы ГСС и КЛ можно подразделить на две группы. К первой относятся комплексы *изо*-PrOH и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , склонные к межмолекулярной ассоциации. Ко второй группе следует отнести комплексы ионола, вследствие стерических ограничений не способные к подобной ассоциации. Можно было ожидать, что такое различие в поведении комплексов найдет отражение в инициировании катионной полимеризации изобутилена.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что равномольные комплексы *изо*-PrOH и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  с КЛ малоактивны в инициировании полимеризации: за 1 ч выход полизобутилена составляет от 6 до 21%. Напротив, комплексы с ионолом состава 1:1 обеспечивают за 1 ч 100%-ный выход полимера (фактически, количественный выход достигается уже через 20—30 мин). Очевидно, ассоциация комплексов резко понижает их инициирующую способность. Подтверждением того, что более высокий выход полизобутилена в присутствии комплексов ионола обусловлен их более высокой инициирующей активностью, а не пониженной склонностью к реакциям обрыва, служат данные по средневязкостным молекулярным массам  $\bar{M}_n$ : комплекс  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{AlEtCl}_2$  состава 1:1 обеспечивает наибо-

Таблица 2

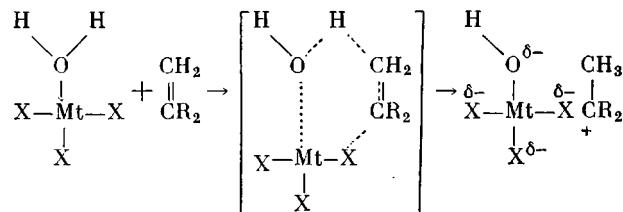
Полимеризация изобутилена в гексане под действием равномольных комплексов кислот Льюиса с гидроксилсодержащими соединениями  
([*изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$ ]<sub>0</sub>=1,8 моль/л, [ГСС]=[активатор]=1,2 ммоль/л,  $-78^\circ$ , 1 ч)

Опыт, №	ГСС	$\text{MtX}_n$	Активатор *	Выход полимера, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$
1	<i>изо</i> -PrOH	$\text{AlI}_3$	—	11	—
2	<i>изо</i> -PrOH	$\text{AlEtCl}_2$	—	9	—
3	<i>изо</i> -PrOH	$\text{AlEtCl}_2$	$\text{AlEtCl}_4$	100	45
4	<i>изо</i> -PrOH	$\text{AlEtCl}_2$	$\text{AlI}_3$	100	28
5	<i>изо</i> -PrOH	$\text{AlEtCl}_2$	Хлоралил	73	20
6	<i>изо</i> -PrOH	$\text{AlEtCl}_2$	Тринитробензол	56	18
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{AlI}_3$	—	6	—
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{AlI}_3$	$\text{AlI}_3$	72	58
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{AlEtCl}_2$	—	21	461
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{AlEtCl}_2$	$\text{AlEtCl}_2$	88	309
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{AlEtCl}_2$	Хлоралил	50	57
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{AlEtCl}_2$	Тринитробензол	41	62
13	Ионол	$\text{AlI}_3$	—	100	34
14	Ионол	$\text{AlEtCl}_2$	—	100	140

\* Активатор вводили через 30 мин после ввода в реакционную смесь комплекса кислот Льюиса с ГСС состава 1:1.

лее высокую  $\bar{M}_n$  полимера, а превращение мономера в полимер под действием этого комплекса за 2 ч достигает 43%.

Наблюдаемую ситуацию можно понять, учитывая особенности инициирования катионной полимеризации ненасыщенных углеводородов в мало-полярных средах под действием систем КЛ ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  и др.) —  $\text{H}_2\text{O}$ , продемонстрированные Кеннеди с сотр. в опытах с протонной ловушкой — 2,6-ди-*тет*-бутилпиридином (ДТБП) [2, 6, 13]. Поскольку полимеризация происходит даже в присутствии ДТБП, сделан вывод, что инициирование в значительной степени осуществляется по «концертному механизму», позволяющему исключить появление в системе свободного протона



Необходимость образования тройных комплексов подобного типа (КЛ — ГСС — мономер), очевидно, должна потребовать соответствующих затрат энергии на разрушение полигетероассоциатов. Как следствие, наблюдаются замедленное инициирование и невысокий выход полимера.

Повышение активности исходного комплекса КЛ и ГСС (*изо*- $\text{PrOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) состава 1 : 1 возможно при добавлении дополнительного количества активатора — КЛ или органического электроноакцептора, что иллюстрируют данные табл. 2. Активатор добавляли через 30 мин после ввода в раствор изобутилена исходного комплекса 1 : 1, скорость полимеризации при этом резко возрастает. Наглядным примером служат кинетические данные, приведенные на рис. 2.

В качестве активатора не обязательно должна быть использована та же КЛ, что и в исходном комплексе. Возможно применение в этом качестве и органических электроноакцепторов (хлоранил, тринитробензол), хотя их активирующее действие несколько слабее.

Для объяснения механизма активации при введении избытка КЛ (или органического электроноакцептора) важно иметь в виду следующие факторы. При образовании равномольного комплекса КЛ с ГСС электронная плотность с атома кислорода частично смещается на молекулу кислоты [14], в результате чего на атоме кислорода создается частичный положительный заряд, связь  $\text{O}-\text{H}$  ослабляется, что и находит свое отражение в приведенных выше спектральных характеристиках. Группа RO становится частично связанный с КЛ, однако полный отрыв протона в слабополярных средах маловероятен из-за отсутствия эффективной сольватации ионов — протона и соответствующего аниона. Именно по этой причине процесс разделения ионов в таких средах заканчивается на стадии поляризованного комплекса, молекулы которого и образуют полигетероассоциаты. Образование водородной связи  $-\text{I}\cdots\text{H}-$  слабо влияет на величину эффективного заряда на анионном фрагменте комплекса, поскольку вклад переноса заряда в образование такой связи значительно меньше, чем вклад электростатического взаимодействия [15].

Повышение степени разделения зарядов, приводящее к активации системы, возможно за счет сольватации анионного фрагмента комплекса избытком КЛ или органического электроноакцептора. На важную роль такой сольватации указывают работы Хеблейна с сотр. [16], а также оценка эффективности инициирующей способности «магической» фторсульфоновой кислоты  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  при полимеризации некоторых олефинов [17]. Об этом свидетельствует и резкое возрастание активности полимеризационной системы, наблюдаемое при добавлении к равномольным комплексам *изо*- $\text{PrOH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  избытка КЛ или органического электроноакцептора (табл. 2, рис. 2). Видимо, при их избытке следует ожидать понижения стабильности полигетероассоциатов, что может быть обусловлено двумя

причинами. Во-первых, делокализация заряда анионного фрагмента при его сolvатации дополнительной молекулой электроноакцептора будет понижать энергию водородной связи. Такая ситуация аналогична уменьшению склонности анионов к сolvатации (гидратации) при увеличении их размеров. Во-вторых, вхождение дополнительного количества электроноакцептора в ассоциат невыгодно в энтропийном аспекте: потеря трансляционной энтропии.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в неполярных средах равномольные комплексы КЛ с обычными, пространственно незатрудненными ГСС малоактивны в инициировании полимеризации изобутилена, что определяется их значительной склонностью к ассоциации. Для их активации необходим избыток кислоты Льюиса или органического электроноакцептора. Подобные же комплексы с пространственно затрудненными фенолами обладают высокой активностью.

*n*-Гексан взвалтывали с серной кислотой, промывали раствором соды, водой, сушили  $\text{CaCl}_2$ , перегоняли, после чего дополнительно сушили молекулярными ситами и сплавом калия с натрием. Изобутилен выдерживали над твердой щелочью, переконденсировали и подвергали обработке  $\text{CaH}_2$ , литийэтилом и триизобутилалюминием. Хлорбензол перегоняли, сушили над молекулярными ситами и дегазировали. Фенол сублимировали и хранили в экскаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ионол, хлоранил и триинибронзол также сублимировали в сублиматоре, а  $\text{Al}_3$  и  $\text{AlEtCl}_2$  перегоняли в вакуумной установке.

Растворы комплексов ГСС с КЛ и других компонентов каталитических систем, предназначенные для полимеризационных опытов, готовили в сухом гексане в вакуумной установке и дозировали по тонкостенным стеклянным шарикам. Образцы для ПМР-спектроскопии получали на вакуумной установке в предварительно осущенном толуоле-д<sub>8</sub>. В опытах по ИК-спектроскопии смещение хлорбензольных растворов отдельных компонентов и их введение в кремниевую кювету осуществляли в атмосфере осущенного аргона.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Заполнение дилатометров проводили в вакууме. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10, ПМР-спектры — на приборе «Bruker WP200SY» с рабочей частотой 200 МГц и «Tesla BS-467A»; в качестве внешнего стандарта использовали гексаметилдисилоксан.  $M_n$  определяли вискозиметрически в толуоле при 25° по формуле  $[\eta] = 2,4 \cdot 10^4 \cdot M_n^{0,65}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М., 1978. С. 109.
2. Nguyen H. A., Kennedy J. P. // Polymer Bull. 1981. V. 6. № 1/2. Р. 47.
3. Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Нелькенбаум Ю. Я., Романко В. Г., Петрова В. Д., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1331.
4. Петрова В. Д., Ржевская Н. Н., Щербакова Н. В., Нелькенбаум Ю. Я., Сангалов Ю. Я., Минскер К. С. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 8. С. 1854.
5. Тверской В. А., Бырихин В. С., Семенов В. И. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 1. С. 234.
6. Kennedy J. P., Chou R. T. // J. Macromolec. Sci. A. 1982. V. 18. № 1. Р. 47.
7. Мурачев В. Б., Ежова Е. А., Гузенко С. И., Бырихин В. С., Коцарева Н. С., Забористов В. Н., Аносов В. И., Коноваленко Н. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 308.
8. Скоробогатько Е. П., Горенбейн Е. П. // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 6. С. 1162.
9. Винник М. И., Кислина И. С., Либрович Н. Б. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 1. С. 138.
10. Берлин П. А., Тигер Р. П., Эйтелис С. Г., Запорожская С. В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 262.
11. Загерс-Эйскенс Т., Эйскенс П. // Молекулярные взаимодействия. М., 1984. С. 11.
12. Арзаманова И. Г., Найман М. И., Ромм И. П., Товбим Ю. К., Гурьянова Е. Н., Гуревич Я. А., Логвиненко Р. М. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 6. С. 1544.
13. Kennedy J. P., Kelen T., Guhaniyogi S. C., Chou R. T. // J. Macromolec. Sci. A. 1982. V. 18. № 1. Р. 129.
14. Durant M. C., Hegde M. S., Rao C. N. R. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 11. Р. 6356.
15. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. М., 1984. С. 267.
16. Halpap P., Heublein G., Gruntig C., Zwanzinger H., Reinhold J. // Acta Polymérica. 1982. B. 33. № 6. С. 358; Heublein G. // J. Macromolec. Sci. A. 1981. V. 16. № 4. Р. 563.
17. Leborque A., Sigwalt P. // Europ. Polymer J. 1981. V. 16. № 6. Р. 855, 861.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
20.IV.1987