УДК 547.256.2

Ю. А. ПИСКУН,
Л. В. ГАПОНИК, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ ВЫСШИХ МАГНИЙАЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ, КРИОСКОПИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ВВЕДЕНИЕ

Магнийалюминийалкилы (МАА) являются перспективными реагентами органического и металлоорганического синтеза вследствие наличия в молекулах этих соединений двух различных металлов, алкильные соединения которых обладают высокой реакционной способностью. В каталитических

системах Циглера — Натта использование МАА в качестве компонентов катализатора приводит к получению сверхвысокомолекулярных стереорегулярных полимеров и сополимеров. Активность катализатора и молекулярная масса полимера зависит от соотношения магния и алюминия в МАА [1—5]. Кроме того, МАА с высоким содержанием диалкила магния эффективны в синтезе катализатора анионной полимеризации ε-капролактама [6]. Специфику реакционной способности МАА по отношению к различным классам соединений и в катализе (синтез полимеров) обусловливает то обстоятельство, что они занимают промежуточное положение между алкилалюминатами щелочных металлов и димерными триалкилами алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводили в атмосфере сухого и чистого аргона. МАА получали взаимодействием металлического алюминия и магния с иодистыми и бромистыми алкилами в парафиновых углеводородах или циклогексане по методике, описанной в работе [7]. Подготовка исходных веществ, проведение химического и газохроматографического анализа приведены в работе [8], а все операции по жидкостной хроматографии (ЖХ) — в работе [9]. Криоскопические исследования проводили в бензоле.

ПМР спектры МАА в дейтеробензоле получены на спектрометре Varian HA-100. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{27}Al МАА получены на приборах Bruker WM-360 (рабочая частота 90,56 МГц в дейтеробензоле, химические сдвиги определены с точностью ±0,025 м. д.) и Bruker WP-200SV (рабочая частота 52,148 МГц, химические сдвиги широких сигналов ^{27}Al определены с точностью ±3 м. д. относительно внешнего стандарта — гексааквакомплекса алюминия (водный раствор хлорида алюминия)) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнийалюминийалкилы синтезировали по разработанному в НИИ ФХП БГУ методу [2, 7] по реакции:

$$nAl + (2m + 1{,}5n)Mg + (2m + 3n)RX \rightarrow Al_nMg_mR_{3n+2m} + (m + 1{,}5n)MgX_2;$$

$$R = C_4H_9 — C_{10}H_{21},\ n/m = 0{,}5 - 30,\ X = Br,\ J.$$

В результате синтеза получают углеводородные растворы высших МАА, которые характеризуются стабильностью и сохраняют свою активность в течение нескольких лет, а высокая растворимость комплексов позволяет в любых требуемых пределах концентрировать растворы либо разбавлять их, что значительно упрощает использование МАА в различных полимеризационных процессах.

Физико-химические исследования растворов этих соединений затруднены за счет быстрого обмена радикалов и превращения этих комплексов друг в друга, т. е. существует следующее равновесие:

$$2Mg[AlR_4]_2 \leftrightarrow [MgAlR_5]_2 + 2AlR_3.$$

При изучении растворов различных комплексов МАА в толуоле методом жидкостной хроматографии было показано [9], что они диссоциируют на мономеры AlR_3, MgR_2 и $AlMgR_5$:

$$(AlR_3)_n(MgR_2)_m \leftrightarrow AlMgR_5 + (n-1)AlR_3 + (m-1)MgR_2,$$

где n = 1 − 4, m = 1, 2, R = C_4H_9 — $C_{10}H_{21}$.

Криоскопические исследования МАА в бензоле показали, что степень диссоциации увеличивается с ростом длины алкильного радикала в комплексе и является функцией состава (n и m) комплексов. Следует отметить, что в отличие от комплексов низших алюминийалкилов состава 1:1, которые находятся в димерном состоянии, высшие МАА эквимолекулярного состава имеют мономерное строение. Для комплексов другого состава найденные величины молекулярных масс занижены по сравнению с вычисленными, что, очевидно, связано с их диссоциацией в бензоле. К подобным выводам привело и изучение спектров ЯМР C^{13} магнийалюминийалкилов. Например, спектр комплекса $MgAl(C_7H_{15})_5$ в дейтеробензоле (рис. 1) имеет семь отчетливо разделенных линий, что свидетельствует об эквивалентности всех гептильных групп, обусловленной их быстрым обменом [10]. Химический сдвиг α-метиленовых углеродов имеет усредненное значение (10,62 м. д.) между характерными для высших алюминий — (10,9—11,5 м. д.) [11] и магнийалкилов (~ 9 м. д.) [12]. Спектры соединений с Mg > Al более сложные, сигналы уширены, по-видимому, из-за возрастающей вязкости растворов. Происходящий в этом случае межмолекулярный обмен алкильными группами идет

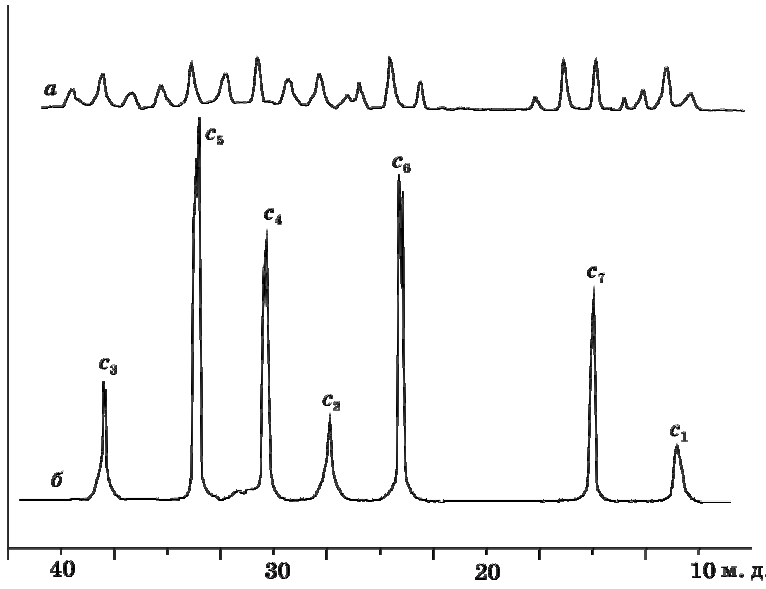

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C $MgAl(C_7H_{13})_5$ в C_6H_6:
а — при неполном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами; *б* — при полном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами

медленно во временной шкале ЯМР, однако достаточно быстро для того чтобы диалкилмагний находился в растворе.

Спектры ПМР менее информативны из-за плохого разрешения, связанного с протеканием обменных процессов и наличием в комплексах двух различных металлов [13], однако могут быть использованы в ряде случаев для идентификации индивидуальных соединений, например $MgAl(C_5H_{11})_5$ (рис. 2).

Интересные данные получены при исследовании МАА методом ЯМР ^{27}Al, чувствительным к изменению координационного числа алюминия, а также симметрии ближайшего окружения благодаря наличию квадрупольного момента ядер ^{27}Al [14, 15]. В спектрах всех комплексов МАА имеется одиночный, очень широкий сигнал (7,5—15 тыс. Гц) (рис. 3, *а*), свидетельствующий, что атом алюминия находится в окружении с низкой симметрией и большим градиентом электрического поля [14].

Химические сдвиги ^{27}Al находятся в области, характерной для четырехкоординированного алюминия [15]. Ширина сигнала (7,5 тыс. Гц) комплекса $MgAl(C_7H_{15})_5$ (без растворителя) и его положение (50 м. д.) соответствует ширине (7,5 тыс. Гц) и положению (60 м. д.) сигнала димера $Al(C_7H_{15})_3$, что является подтверждением сходства их строения. Изменение отношения n/m в МАА еще более уширяет сигналы ($Mg_2Al((C_7H_{15})_7$ — 9 тыс. Гц, $MgAl_3(C_7H_{15})_{11}$ — 15 тыс. Гц) и делает их малоинформативными. Разбавление комплекса ($MgAl(C_7H_{15})_5$ углеводородными растворителями ($\cong 0{,}5$ моль/дм^3) также приводит к уширению сигнала — небольшому в случае гептана (до 8 тыс. Гц) и значительному в случае бензола ($\cong$ 13 тыс. Гц). Применение процедуры сужения линий позволило выявить сигналы, которые не видны в обычном спектре из-за перекрывания широких линий, а также некоторую разницу в поведении МАА в парафиновом и ароматическом углеводородах (рис. 3, *б*).

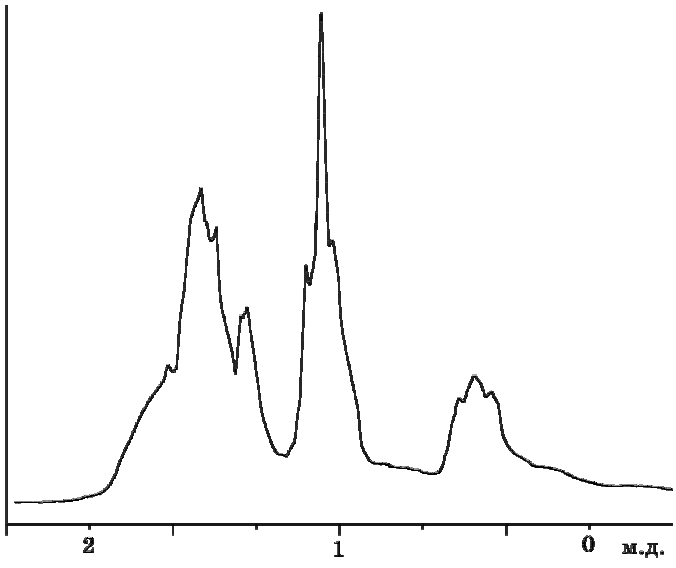

Рис. 2. Спектр ПМР $MgAl(C_5H_{11})_5$ в бензоле

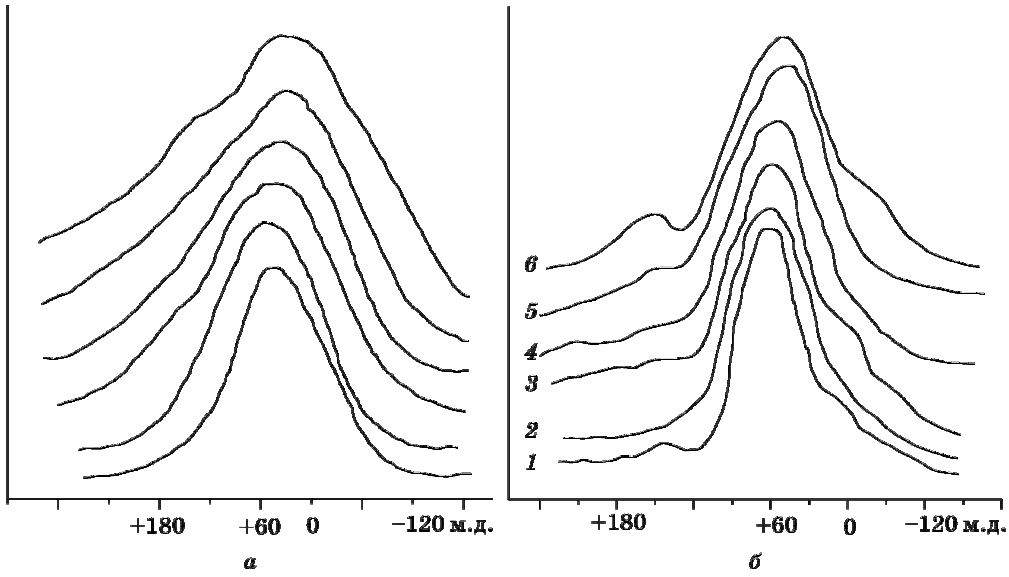

Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al магнийалюминийалкилов, полученные без применения процедуры сужения линий (*а*) и с применением этой процедуры (*б*): $MgAlR_5$ без растворителя (*1*), Al_2R_6 без растворителя (*2*), $MgAlR_5$ в гептане (*3*), Mg_2AlR_7 в октане (*4*), $MgAlR_5$ в бензоле (*5*), $MgAl_3R_{11}$ в октане (*6*), где $R = C_7H_{15}$

Спектры ЯМР ^{27}Al индивидуального $MgAl(C_7H_{15})_5$ и растворенного в гептане подобны и, помимо основных линий тетракоординированного алюминия (61 и 55 м. д.), характеризуются наличием сигналов в области для гексакоординированного алюминия [15], свидетельствуя об участии некоторых атомов алюминия в дополнительной координации. В бензоле спектр упрощается и имеет только линии тетракоординированного алюминия, что также подтверждает диссоциацию ассоциированных МАА в бензоле.

Более детальное изучение растворов комплексов МАА различного состава в толуоле методом жидкостной хроматографии показало, что диссоциация облегчается с ростом длины алкильного радикала (см. табл.). Комплекс $MgAl(C_{10}H_{21})_8$ диссоциирует ступенчато на $AlMgR_5$, который в свою очередь образует AlR_3 и MgR_2. Напротив, комплекс $Mg_2Al_3(C_4H_9)_{13}$ в толуоле диссоциирует на $AlMgR_5$ и его димер с массами 285 и 654 соответственно (вычислено 337 и 674). При исследовании комплекса эквимолярного состава $MgAl(C_7H_{15})$ на полистирольных гелях получен как унимодальный пик, соответствующий $AlMgR_5$, так и полимодальные пики, соответствующие AlR_3 и MgR_2.

Следовательно, результаты исследования высших МАА методом ЖХ хорошо коррелируют с данными криоскопического анализа. Учитывая, что эти два метода отличаются по температурам проведения процесса, понятна более глубокая диссоциация исходных комплексов МАА в условиях проведения

жидкостной хроматографии. Степень диссоциации магнийалюминийалкилов является функцией состава (n и m) и длины алкильного радикала:

$$Mg_2Al_3R_{13} \leftrightarrow Mg_2Al_2R_{10} + AlR_3 \leftrightarrow MgAlR_5 + AlR_3 + MgR_2 \leftrightarrow AlR_3 + MgR_2$$

$$MgAl_2R_8 \leftrightarrow MgAlR_5 + AlR_3 \leftrightarrow AlR_3 + MgR_2$$

$$MgAl_3R_{11} \leftrightarrow MgAl_2R_8 + AlR_3 \leftrightarrow MgAlR_5 + AlR_3 \leftrightarrow AlR_3 + MgR_2$$

$$MgAl_4R_{14} \leftrightarrow MgAl_3R_{11} + AlR_3 \leftrightarrow MgAlR_5 + 3AlR_3 \leftrightarrow AlR_3 + MgR_2$$

Результаты криоскопического и хроматографического исследования высших магнийалюминийалкилов

№ п/п	Соединение	R	$M_{теор}$	$M_{ЖХ}$	$M_{кр}$
1	$Mg_2Al_3R_{13}$ $Mg_2Al_2R_{10}$ $MgAlR_5$ AlR_3	C_4H_9	872 674 337 182	830 654 285 173	
2	$MgAl_2R_8$ $MgAlR_5$	C_5H_{11}	647 406		419
3	$MgAlR_5$ MgR_2 AlR_3	C_7H_{15}	547 223 324	520 224 310	551
4	$MgAl_2R_8$ $MgAlR_5$ MgR_2 AlR_3	C_7H_{15}	872 547 223 324	870 530 222 346	610
5	$MgAl_3R_{11}$ $MgAl_2R_8$ AlR_3 MgR_2	C_8H_{17}	1351 984 367 251	1350 945 324 232	852
6	$MgAl_2R_8$ $MgAlR_5$ AlR_3 MgR_2 $(AlR_3)_2$	$C_{10}H_{21}$	1208 758 454 304 908	1198 758 460 312	896

Таким образом, комплексы магнийалюминийалкилов $Al_nMg_mR_{3n+2m}$, $R = C_4H_9 - C_{10}H_{21}$, $n/m = 0{,}5—30$) в ароматических углеводородах диссоциируют на мономеры AlR_{13}, MgR_2 и $AlMgR_5$, что подтверждается методами жидкостной хроматографии, криоскопии и спектроскопии ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{27}Al.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kostjuk S. V., Lesnyak V. P., Gaponik L. V.* et al. // In: Chemical problems of the development of new materials and technologies, Minsk, BSU, 2003. С. 327—339.

2. *Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гавриленко В. В.* // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3, № 2. С. 249—258.

3. *Gaponik L. V., Antipova A. M., Morozova T. K.* et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. Vol. 38. P. 1975—1985.

4. *Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 2. С. 299—301.

5. *Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.*// Высокомолек. соед. Серия А. 2007. Т. 49, № 4. С. 618—624.

6. *Пискун Ю. А. Василенко И. В., Костюк С. В.* и др. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007, № 3. С. 29—34.

7. *Гапоник Л. В., Мардыкин В. П.* // Журн. общей химии. 1985. Т. 55, № 6. С. 1341—1345.

8. *Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Морозова Т. К.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 2. С. 67—71.

9. *Антипин Л. М., Шмидель Л. Е., Ларионов О. Г.* и др. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3, № 6. С. 1279—1282.

10. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975. 295 с.

11. *Панасенко А. А., Халилов Л. М., Кучин А. В.* и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 11. С. 2652—2655.

12. *Муслухов Р. Р., Халилов Л. М., Панасенко А. А.* // Всесоюз. конф. по металлорганической химии: Сб. тез. докл. Уфа, 1985. Ч. 1. С. 70.

13. *Бреслер Л. С., Кульвелис Ю. И., Лубнин А. В.* // Журн. общей химии. 1984. Т. 54. Вып. 6. С. 1306—1312.

14. *Кидд Р. Г.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 11. С. 1943—1975.

15. *Hiroki H., Shirio F.* // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 10. P. 3467—3473.