



УДК 547.256.2

Л. В. ГАПОНИК, В. П. МАРДЫКИН

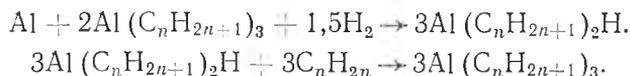
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСШИХ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ

Алюминийорганические соединения (АОС) — важный класс металлоорганических соединений непереходных металлов, обладающий разнообразными типами реакционной способности, каталитической активности и широким спектром синтетического применения. Это обстоятельство определяет особую значимость исследований в области получения новых АОС и изучения их свойств. В известных монографиях, посвященных АОС, в основном обсуждены данные, касающиеся триэтил- и триизобутилалюминия, а также их гидро- и галогенпроизводных, которые обладают высокой реакционной способностью по отношению к кислороду и влаге воздуха, что делает их неудобными в обращении и требует создания специальной технологии. Высшие алюминийалкилы (ВАА)* характеризуются более низкой чувствительностью к кислороду и влаге, высокой активностью во многих реакциях, а в ряде процессов проявляют специфические свойства. Сведения по синтезу и свойствам ВАА практически не обобщены.

Цель данного обзора систематизировать литературные данные, касающиеся высших алюминийалкилов нормального строения, обратить внимание исследователей на доступность этих соединений и на их возможности в синтезе органических, элементоорганических и высокомолекулярных соединений.

Методы синтеза

Известно несколько методов синтеза ВАА, основанных на способности связей Al—H и Al—C алюминийалкилов присоединяться к 1-алкенам (реакции гидро- и карбоалюминирования соответственно) [1—7]. Это прежде всего «прямой синтез» алюминийтриалкилов из алюминия, водорода и 1-алкенов, проводимый с целью получения индивидуальных ВАА в две стадии [3, 4]:



Процесс ведут при нагревании и давлении водорода 5—20 МПа. Необходимость использования готовых ВАА ограничивает применение этого метода; существенными проблемами «прямого синтеза» к тому же являются приготовление алюминия в активной форме и выделение ВАА из реакционной смеси [5, 8—10].

* Высшими алюминийалкилами в данной работе считаются соединения, содержащие четыре и более атомов углерода в алкильном радикале.

В основе второго способа лежит реакция «роста цепи» [1], протекающая при температуре 90—120 °С и давлении 8 МПа:



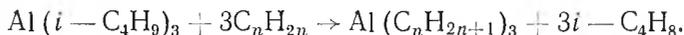
Реакция идет довольно медленно, ступенчато, по всем трем Al—C связям, и в результате образуется смесь различных AlR_3 . Детальное исследование этих двух методов свидетельствует о возможности синтеза ВАА из алюминия, водорода и этилена:



Реакцию проводят в присутствии AlR_3 , в результате также образуется смесь AlR_3 нормального строения с числом углеродных атомов от C_2 до C_{22} [9, 11].

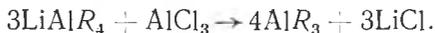
Несмотря на отмеченные недостатки, эти методы нашли промышленное применение в первую очередь для синтеза высших жирных спиртов путем окисления и гидролиза конечных продуктов [5, 12, 13].

Для получения индивидуальных ВАА, содержащих нормальные алкильные радикалы, пригодна реакция переалкилирования тринизобутилалюминия алкенами-1 [1, 14, 15]:



Эта реакция является важным методом синтеза ВАА как в лабораторном, так и в промышленном масштабе. Она протекает через ряд последовательных стадий отщепления и удаления изобутилена при температуре 100—120 °С и присоединения 1-алкенов при 60—80 °С. Этим способом, тщательно соблюдая условия синтеза, получают практически чистые алюминийалкилы [4, 14]. Описан синтез тригексил-, триоктил-, тринонил- и тридецилалюминия [14, 15].

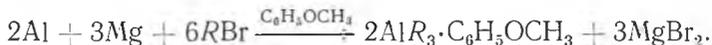
Ряд ВАА получен присоединением 1-алкенов к гидриду алюминия в эфире [3], однако возможности этой реакции ограничены малой доступностью гидрида алюминия и его относительно низкой термической стабильностью. Лучшие результаты достигаются при использовании литийалюминийгидрида. Так, взаимодействием LiAlH_4 с гексеном-1 и с октенем-1 при отсутствии эфира получены LiAlR_4 , которые превращаются под действием хлорида алюминия в тригексил- и триоктилалюминий [3]:



В качестве алкилирующих агентов в подобной реакции применяют высшие литийалкилы [2, 16] и реактивы Гриньяра [17, 18]. В последнем случае образуется $\text{AlR}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Безэфирный алюминийалкил можно получить, предварительно удалив эфир из реактива Гриньяра [18, 19] или используя специально синтезированные в углеводородах магнийалкилы [20].

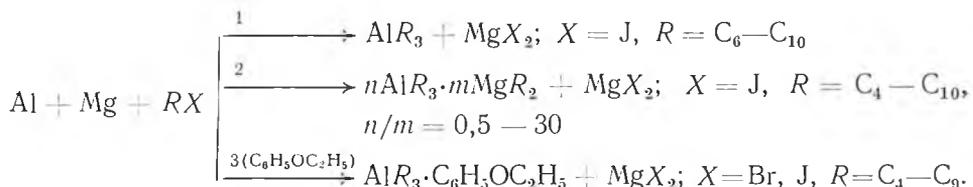
ВАА получают также взаимодействием диалкила ртути с металлическим алюминием, но малая доступность и токсичность высших алкильных соединений ртути ограничивает применение этого метода [3]. Описан синтез трибутилалюминия, тридецилалюминия и его комплекса с диизопропиловым эфиром.

Все перечисленные методы синтеза ВАА основаны, как правило, на использовании готовых высших металлорганических соединений, получение которых представляет собой самостоятельную задачу. Более удобен, по крайней мере, в лабораторных условиях способ, основанный на реакции металлических алюминия и магния с высшими алкилгалогенидами. Сообщалось [3], что при использовании анизола в качестве растворителя удалось получить трибутил-, трипентил- и тригексилалюминий в виде комплексов с анизолом по уравнению:

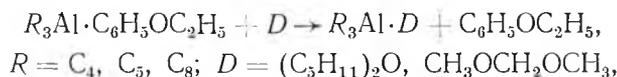


Однако впоследствии выяснилось, что в ходе этой реакции происходит расщепление эфира и побочно образуются феноксиалкилалюминиевые соединения [17]. Для выделения полученных веществ этот метод требует применения вакуум-дистилляции, которая не всегда может быть осуществлена из-за низкой упругости паров ВАА.

Нами изучено взаимодействие алюминия и магния с высшими галогеналканами в алифатических углеводородах и показано, что в зависимости от условий проведения (соотношение реагентов, температура, добавки эфиров и т. д.) реакция протекает по трем направлениям и позволяет с высоким выходом получать ВАА и их комплексы с магнийалкилами и эфирами [21—25]:



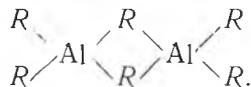
Фенетол из его соединений с AlR_3 легко вытесняется другими эфирами (более сильные доноры электронов) с образованием соответствующих комплексов [23, 24]:



Физико-химические свойства алюминийалкилов

Высшие AlR_3 нормального строения с R = алкил $\text{C}_4\text{—C}_{10}$ представляют собой бесцветные жидкости, вязкость которых повышается с увеличением длины алкильного радикала. Они менее чувствительны, чем низшие алюминийтриалкилы, к кислороду и влаге, не склонны к самовоспламенению, хорошо растворимы в углеводородах. Температура кипения AlR_3 с ростом алкильного радикала резко повышается, и уже тригептилалюминий не перегоняется без разложения даже в условиях глубокого вакуума. Некоторые константы ВАА (температура кипения и плавления, плотность) приведены в работах [3, 6, 14—16, 21, 26—29].

Вследствие электронного дефицита атома алюминия все алюминийтриалкилы нормального строения ассоциированы в димеры [26]:



С увеличением длины алкильного радикала склонность к ассоциации у AlR_3 уменьшается [30, 31], и ВАА диссоциируют при 100°C уже на 10—13%. Еще более значительно диссоциируют алюминийтриалкилы в растворе. Например, разбавление алюминийалкила до 0,01 мольной доли в алифатическом углеводороде увеличивает степень диссоциации в 13 раз [30]. Почти вдвое возрастает степень диссоциации при замене алифатического растворителя на ароматический.

АОС обладают некоторой электропроводностью ($\kappa = 1 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [26]), обусловленной их электролитической диссоциацией:



Однако повышение электропроводности с ростом радикала в ряду [32]: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 < \text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 < \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 < \text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3 < \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ нельзя объяснить только с учетом диссоциации по этой схеме.

Спектроскопические исследования ВАА весьма ограничены. Изучено [33] влияние атома алюминия на химические сдвиги атомов углерода и обсуждены спектры ЯМР ^{13}C тригексил- и тринонилалюминия в сравнении со спектрами других алюминийтриалкилов и соответствующих углеводородов. По полученным данным проведена оценка значений инкрементов атома алюминия: $\alpha = -3,3 \pm 0,6$; $\beta = +3,8 \pm 0,6$; $\gamma = +3,8 \pm 1,0$. Имеются отдельные сведения об ИК спектрах [15], а также о спектрах ЯМР ^{27}Al [34] и ^1H [35] комплексов AlR_3 , в том числе и тригексилалюминия, с N- и O-содержащими донорами. Показано, что ширина линии спектра ЯМР ^{27}Al возрастает с увеличением диаметра молекулы [34], а между образующимися комплексами и избытком свободного алюминийалкила происходит быстрый обмен молекул AlR_3 [35].

В последнее время появились надежные данные (собраны и обсуждены в работе [36]) по теплотам испарения и образования ВАА и высших алкилалюминийгалогенидов.

Химические превращения высших алюминийтриалкилов

Комплексообразование. Алюминийалкилы образуют комплексы с донорными молекулами (эфиры, амины, молекулы с анионами CN^- , Cl^- , Br^- и т. п.) [26, 37], атом алюминия в которых, как правило, имеет координационное число 4, sp^3 -гибридизацию, а углы $\text{C}-\text{Al}-\text{C}$ близки к тетраэдрическим. С увеличением длины алкильного радикала AlR_3 склонность к образованию комплексов несколько падает, что следует из сравнения величин тепловых эффектов соответствующих реакций [16].

Более заметно понижение устойчивости комплексов с увеличением длины алкильного радикала алюминийтриалкила в ряду ацидокомплексов. Например, AlR_3 с $R \leq \text{C}_4$ присоединяет NaF , $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3$ — нет, а комплексное соединение $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{Br}_2]$ теряет устойчивость при $n > 4$ [1, 3]. Еще более заметно влияние размера радикала для комплексов состава галогенид щелочного металла: $\text{AlR}_3 = 1 : 2$, которые значительно менее стабильны, чем комплексы $1 : 1$, и в вакууме распадаются с образованием последних. Общие закономерности устойчивости, установленные Циглером с сотрудниками [1], можно сформулировать кратко: устойчивость комплексов уменьшается с уменьшением ионного радиуса катиона щелочного металла, с увеличением ионного радиуса галогениона, а также длины алкильного радикала; вначале теряется способность к образованию комплексов $1 : 2$, затем — комплексов $1 : 1$ [26].

Алюминийтриалкилы образуют также относительно стабильные биметаллические комплексы с алкилами щелочных и щелочноземельных металлов: $M\text{AlR}_4$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$), $(\text{R}_2\text{Mg})m \cdot (\text{R}_3\text{Al})n$. Такие комплексы получают путем смешения компонентов, а также методом «возникающих реагентов» [1, 5, 22, 38, 39]. Следует отметить, что и в случае высших магнийалюминийалкилов наиболее стабильными являются комплексы $1 : 1$ [22].

Образование комплексов с донорами электронов сопровождается резким увеличением электропроводности AlR_3 на 2—4 порядка с максимумом в точке эквивалентности, что используют для различных вариантов анализа алюминийалкилов [4, 26].

Реакции с неорганическими соединениями. АОС отличаются высокой реакционной способностью по отношению к кислороду и воде, которая уменьшается с увеличением длины алкильного радикала, в результате чего реакции ВАА с O_2 и H_2O становятся легко управляемыми. Окисление кислородом протекает через стадию образования алюминийорганических пероксидов, которые в результате диспропорционирования и внутримолекулярной перегруппировки превращаются в конечные продукты окисления — $\text{Al}(\text{OR})_3$ [5, 13, 40]. Образование пероксидов сопровождается генерированием свободных радикалов [5, 41]. Уменьшение скорости окисления ВАА объясняется стерическими препятствиями димерной молекулы [5]. Гидролиз окисленных ВАА приводит к получению

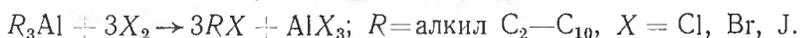
нормальных жирных спиртов (выход 89—97 %), что широко используется в промышленности [6, 12, 42, 43]. В качестве донора атома кислорода при получении спиртов можно использовать оксид trimethylamina, который образует с алюминийтриалкилами стабильные при комнатной температуре комплексы состава 1 : 1 [44]. При нагревании эти комплексы легко разлагаются с образованием алкоксипроизводных, которые дают соответствующие спирты с выходом 94—100 %. Недавно сообщено [45] о хемилюминесценции, наблюдаемой в растворах АОС, в том числе и тригексилалюминия, при окислении их кислородом или дифторидом ксенона.

Реакция с водой ВАА протекает ступенчато с расщеплением всех трех связей Al—С, образованием Al(OH)₃ и алкана [19]. Неполный гидролиз в контролируемых условиях используют для получения алкилалюмоксанов [29, 46]:

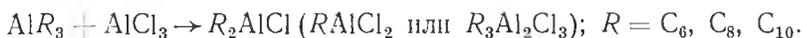


Побочно в этой реакции образуется некоторое количество гидроксида алюминия. Применение вместо ВАА их эфиратов позволяет увеличить выход продукта и получить алкилалюмоксаны, не содержащие примесей. Процесс гидролиза алюминийалкилов сопровождается образованием свободных радикалов [47].

Реакции алюминийтриалкилов с галогенами приводят к получению алкилалюминийгалогенидов и галондных алкилов с выходом 60—80 % [48]:

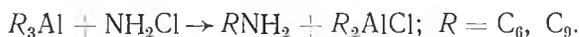


С хлором реакция наиболее эффективна с пиридиновыми комплексами AlR₃, а с бромом и йодом лучше использовать комплексы алюминийалкилов с диэтиловым эфиром. Так же на разную глубину в зависимости от соотношения реагентов происходит взаимодействие ВАА с тригалогенидами алюминия:



Эти реакции осуществляют в суспензии, используя алифатический растворитель [15]. В концентрированном виде, несмотря на охлаждение, происходит разложение реакционной смеси.

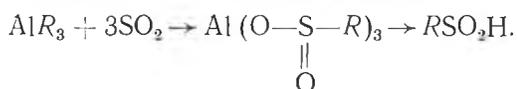
Взаимодействие эквивалентных количеств ВАА с эфирным раствором NH₂Cl приводит к образованию первичных аминов с выходом до 90 % [49]:



Реакция по этому направлению идет только за счет одной Al—С связи.

Алюминийтриалкилы, особенно в виде эфиратов и комплексов с аминами, являются мягкими алкилирующими агентами и используются для синтеза различных элементоорганических соединений. Алкилированием соответствующих элементгалогенидов получены трибутилбор [3], ряд высших оловотетраалкилов [25, 50], бутил- и гексилдихлорфосфин [51].

ВАА энергично вступают в реакцию с диоксидом серы с участием всех связей Al—С и с практически количественным выходом солей сульфоновых кислот, дающих при гидролизе кислоты [1]:



Чтобы исключить бурное протекание реакции, применяют электронодонорные растворители или добавку AlCl₃ для превращения AlR₃ в менее реакционноспособные алкилалюминийхлориды. Алюминиевые соли сульфоновых кислот могут быть легко превращены в другие сероорганиче-

ские соединения — сульфохлориды, сульфоновые кислоты, меркаптаны; при этом нет необходимости выделять сульфиновые кислоты. Так же с расщеплением всех связей Al—C осуществляется реакция с триоксидом серы с образованием алкилсульфоновых кислот [52].

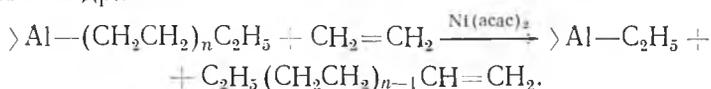
Реакция с CO₂ в зависимости от условий протекает по одной (100—120 °С и атмосферном давлении) или двум (200—220 °С и повышенном давлении) связям Al—C [1, 5, 13] с образованием после гидролиза карбоновых кислот:



При высоких давлениях (28—42 МПа) и высокой температуре (220—280 °С), а также длительном времени (60—80 ч) взаимодействии с избытком алюминийтриалкила преимущественно ведет к кетонам [52, 53]:

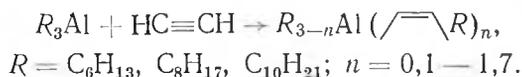


Реакции с органическими соединениями. Используемая для синтеза ВАА реакция «роста цепи» сопровождается побочной реакцией вытеснения алкенов-1 из образующихся AlR₃ [1, 13]. Это направление становится основным при использовании катализаторов — соединений никеля, кобальта и др.:



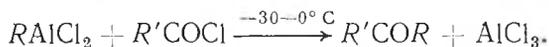
Синтез алкенов-1 чаще всего осуществляют двухстадийно: наращивание цепи в AlR₃ и вытеснение олефинов проводят в различных условиях. Однако дальнейший прогресс в синтезе алкенов-1 связывают с одностадийным процессом, в котором обе стадии совмещены [54, 55]. Вступать в реакцию роста может только этилен. Другие олефины взаимодействуют с алюминийтриалкилами в эквимольных соотношениях [13].

С ацетиленами алюминийалкилы реагируют по трем направлениям (в зависимости от типа АОС и структуры субстрата): карбоалюминирование, металлизирование и восстановление [13]. Для ВАА характерна реакция карбоалюминирования, проходящая в мягких условиях (20 °С, гексан; 60 °С, толуол) [56]:



Образующиеся в результате алкил-Z-алкенилалюминиевые соединения обладают высокой реакционной способностью и могут быть легко переведены в Z-аллильные спирты и простые эфиры, Z-йодвинильные производные.

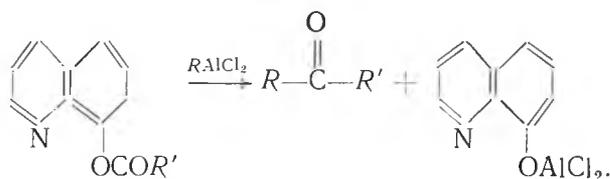
Для функционально замещенных органических соединений наиболее изучены реакции с хлор- и карбонилсодержащими производными. С хлорангидридами карбоновых кислот АОС реагируют с образованием соответствующих кетонов. Реакция особо эффективна в случае алкилалюминийдихлоридов [53]:



Поскольку в случае высших алкилалюминиевых соединений более доступными являются AlR₃, их применяют в смеси с AlCl₃ (1/3 AlR₃ + 2/3 AlCl₃), что позволяет успешно проводить подобные реакции и максимально использовать все связи Al—C. Этим путем из AlR₃ с R от гексила до гексадецила получен ряд кетонов с выходом 50—80 %. Если ацилхлорид вводить в реакцию в виде комплекса с AlCl₃ [57], можно повысить выходы кетонов до 90 %.

Предложен более универсальный метод синтеза кетонов, позволяющий широко варьировать набор хлорангидридов кислот и АОС [58, 59].

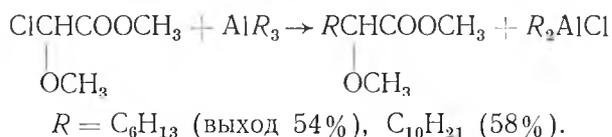
Метод основан на реакции 8-ацилзоксипиридолинов, получаемых из ацилхлоридов и 8-оксипиридолина, с алкилалюминийхлоридами. Если использовать заранее приготовленный комплекс 8-ацилзоксипиридолина с $AlCl_3$, в реакцию могут быть взяты и алюминийтриалкилы [59]:



Эти реакции проходят в мягких условиях, давая кетоны с выходом 70—80 %.

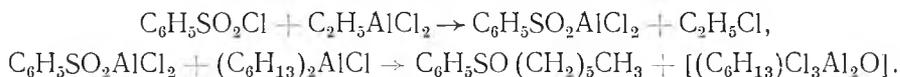
Подобно ацилхлоридам реагируют и однозамещенные хлорангидриды дикарбоновых кислот типа $ROOC(CH_2)_nCOCl$; при этом образуются эфиры соответствующих кетокрбоновых кислот с выходом до 93 % [53]. Хлорангидриды дикарбоновых кислот $ClCO(CH_2)_nCOCl$ с $n=3-8$ дают в реакции с $RAlCl_2$ симметричные дикетоны (66—72 %) [53]. При $n=2$ взаимодействие идет с образованием 4-кетокрбоновых кислот $RCO(CH_2)_2COOH$; $R=C_6H_{13}$ (выход 80 %), C_8H_{17} (81 %), $C_{12}H_{25}$ (40 %). Из дихлорангидрида фталевой кислоты этим способом получены труднодоступные кетокислоты с выходом 60—62 % [53].

Легко реагируют алюминийалкилы с хлорэфирами и хлораммиами [53]. Реакция с α -хлорэфирами хорошо идет уже при $0^\circ C$, однако выход продукта повышается в кипящем хлористом метиле. В этой реакции примерно одинаково эффективны AlR_3 , R_2AlCl и $RAlCl_2$, реагирующие одной алкильной группой, например:



α -Хлораммины еще более реакционноспособны и гладко обменивают хлор на алкильную группу. Так, пиперидин-*N*-метилхлорид с тригексилалюминием дает *N*-гептилпиперидин с выходом 98 %.

Хлорангидриды сульфоновых кислот реагируют с АОС в две стадии с образованием соответствующих сульфоксидов. В случае высших алюминийалкилов реакция проводится также в две стадии, причем на первой может использоваться любой $RAlCl_2$ [53]:

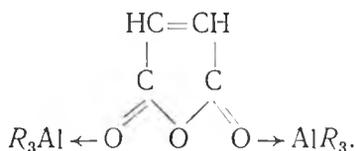


С уксусным ангидридом алюминийтрибутил реагирует выше $100^\circ C$ с образованием кетена [60]. Выход кетена увеличивается, если алюминийалкил используют в виде комплекса с эфиром или амином (с 46 до 80 %).

Циклические ангидриды дикарбоновых кислот реагируют с АОС двояко: алкилирование с расщеплением в алюминийные соли кетокислот и алкилирование с образованием лактонов. Направление реакции зависит от условий проведения (тип алюминийалкила, температура) [53]. При низких температурах ($-30^\circ C$) и малом содержании алкильных групп в АОС ($RAlCl_2$) реакция происходит с образованием кетокрбоновых кислот (в случае малеинового ангидрида образуются труднодоступные α , β -ненасыщенные кетокислоты). Повышение температуры реакции циклических ангидридов дикарбоновых кислот с АОС до $42^\circ C$ (кипящий CH_2Cl_2) и увеличение количества групп в алюминийалкиле (R_2AlCl , R_3Al) приводит исключительно к лактонам.

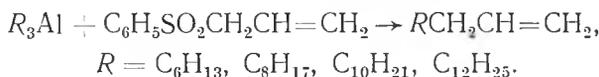
Таким образом, уменьшение кислотности АОС в ряду: $RAlCl_2 > R_2AlCl > R_3Al$ понижает способность последних к расщеплению цик-

ла. В связи с этим становится понятной устойчивость комплексов маленного ангидрида с триоктилалюминием, образующихся при смешении бензольных растворов этих соединений при комнатной температуре [61, 62]:



Образование комплекса ведет к увеличению акцепторной способности маленного ангидрида, что отражается на его склонности к сополимеризации. Так, в присутствии триоктилалюминия в бензоле или толуоле при 0—50 °С происходит спонтанная сополимеризация маленного ангидрида со стиролом, винилацетатом и винилбутиловым эфиром, приводящая к получению чередующихся сополимеров [61]. В процесс сополимеризации с помощью триалкилалюминия удается вовлечь даже такое инертное соединение, как диметилмаленновый ангидрид, который практически не сополимеризуется со стиролом в условиях обычной радикальной полимеризации [62]. Подобные комплексы триоктилалюминий образует и с N-замещенными имидами маленной кислоты.

В последнее время большое внимание уделяется реакциям алкилирования функционально замещенных непредельных соединений литий- и магнийорганическими соединениями с целью получения различных ненасыщенных углеводородов (реакции кросс-сочетания). Показано, что в таких реакциях эффективны алюминийалкилы. Разработан способ получения 1-алкенов реакцией АОС с фенилаллилсульфоном в присутствии комплексов меди [63]:

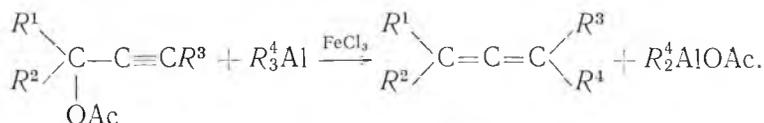


Выход в случае ВАА несколько ниже (66—78 %), чем с тринзобутилалюминием (94 %). Подобные реакции с аллилацетатами приводят к смеси изомеров [64]:

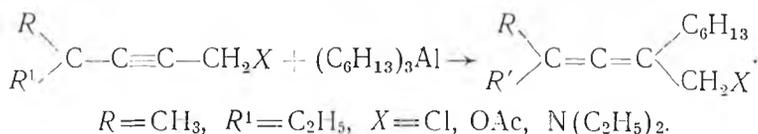


Присутствие каталитических количеств солей меди или железа (CuBr, FeCl₃) значительно повышает селективность реакции. Выход углеводородов в зависимости от структуры аллильных ацетатов колеблется в пределах 55—100 %.

Алкилирование ацетатов третичных и вторичных пропаргиловых спиртов алюминийалкилами сопровождается, как и в случае реагентов Гриньяра, перегруппировкой в аллены [65]:



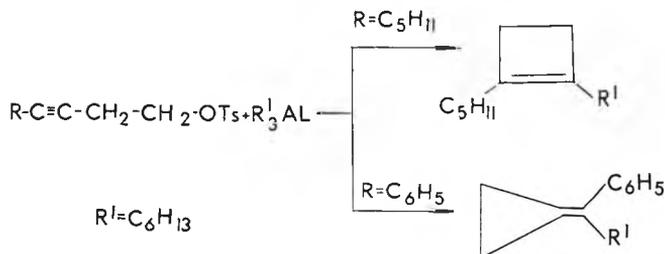
Например, при R¹=CH₃, R²=C₂H₅, R³=H, R⁴=C₆H₁₃ получен с выходом 86 % 3-метил-3, 4-ундекадиен. В аналогичных условиях производные первичных пропаргиловых спиртов в реакцию не вступают, что позволяет синтезировать аллены с функциональными группами [66]:



Перегруппировка наблюдалась и в реакции трибутилалюминия с пропаргилхлоридом [13]. Считается, что метод перспективен для синтеза алленов, однако исследован он мало. Алкилирование тозилатов гомоалкильных спиртов протекает с циклизацией, приводящей к алкилзамещенным циклопропанам с выходом 60—95 % [67, 68]:



Взаимодействие тозилатов 4-пентилфенил-3-бутин-1-олов протекает с участием тройной связи и приводит к получению диалкилциклобутенов или фенилциклопропилиденов с высоким выходом [67]:



Исследованные реакции рассматриваются как новый перспективный метод синтеза указанных углеводородов.

Реакции полимеризации. Высшие алюминийтриалкилы нашли применение как компоненты циглеровских каталитических систем полимеризации и сополимеризации α -олефинов, диенов и других мономеров [14, 61, 62, 69—77].

В работах [69—72] показано преимущество каталитических систем на основе ВАА по сравнению с триэтил- и триизобутилалюминием при полимеризации этилена, выражающееся в сочетании безопасности работы с катализатором и повышенной активности, обусловленной большим временем жизни активных центров. Результаты исследований [72, 74—76] свидетельствуют о том, что размеры радикалов АОС оказывают влияние на скорость полимеризации диенов, молекулярно-массовые характеристики полимеров и не влияют на их микроструктуру [72]. Повышение молекулярной массы полидиенов при использовании ВАА связывают с увеличением времени роста макроцепи за счет уменьшения константы передачи цепи на AlR_3 с ростом углеводородного радикала [74]. Характерно, что повышение скорости процесса полимеризации диенов при увеличении длины радикала АОС наблюдается и при высоких степенях конверсии [72], тогда как при полимеризации этилена оно имеет место только на начальной стадии роста. Полученный на системе $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 1,4-*цис*-полиизопрен также характеризуется большей молекулярной массой, чем синтезированный на каталитической системе с использованием низших АОС и не содержит разветвлений [76].

Особенно следует отметить эффективность в полимеризационных процессах растворимых в углеводородах магнийалюминийалкилов [78—80]. Они не только значительно повышают активность каталитических систем, но и приводят в ряде случаев к синтезу сверхвысокомолекулярных полимеров, являющихся, по существу, новым типом полимерных материалов, обладающих ценными свойствами.

Список литературы

1. Алюминийорганические соединения / Под ред. А. Ф. Жигача. М., 1962.
2. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Реакции и методы исследования органических соединений. М., 1961. Т. 10. С. 209.
3. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., 1964.

4. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А. Комплексные металлоорганические катализаторы. Л., 1969.
5. Корнеев Н. Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. М., 1979.
6. Прохорова А. А. // Хим. промышленность за рубежом. 1967. № 3. С. 25.
7. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М., 1984. Т. 7.
8. Корнеев Н. Н., Говоров Н. Н., Безух Е. П., Шевченко И. В. // Обзорн. информ. сер.: Элементоорганические соединения и их применение. М., 1985.
9. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Ефимов Н. К. / Хим. промышленность. 1977. № 2. С. 10.
10. Пат. США 4251453, 1979.
11. Пат. США 3775456, 1969.
12. Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. Введение в элементоорганическую химию. Минск, 1973.
13. Толстикова Г. А., Юрьев В. П. Алюминийорганический синтез. М., 1979.
14. Ланскова Н. Ф., Ильясова А. И., Баншева А. У., Сангалов Ю. А., Минский К. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 3. С. 648.
15. Reinheckel U., Haage K. // Journ. pract. Chem. 1966. V. 33. № 1—2. P. 70.
16. Houben-Weyl. Methoden der organischen chemie. Stuttgart. 1970. Bd. 13/4.
17. Мардыкин В. П., Гапоник П. Н., Попов А. Ф. // Успехи химии. 1979. Т. 48. Вып. 5. С. 905.
18. Циглер К. // Химия металлоорганических соединений. М., 1964. С. 231.
19. Mole T., Jeffery E. A. Organoaluminium Compounds. Amsterdam, 1972.
20. Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie. Stuttgart, 1973. Bd. 13/2a.
21. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Изв. вузов СССР: Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 1. С. 30.
22. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. Вып. 6. С. 1341.
23. Мардыкин В. П., Гапоник П. Н., Воронина Н. В., Гапоник Л. В. Там же. 1969. Т. 39. Вып. 11. С. 2475.
24. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. Там же. 1977. Т. 47. Вып. 7. С. 1579.
25. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Изв. вузов СССР: Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. Вып. 10. С. 1194.
26. Алпатов Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. Комплексы металлоорганических, гидридных и галогидных соединений алюминия. М., 1970.
27. Rawlenko S. // Chem. Ber. 1967. V. 100. P. 3591.
28. Сахаровская Г. Б., Корнеев Н. Н., Смирнов Н. Н., Попов А. Ф. // Журн. общей химии. 1973. Т. 44. Вып. 3. С. 584.
29. Сахаровская Г. Б., Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Киссин Ю. В., Межниковский С. М., Кристальный Э. В. Там же. 1969. Т. 39. Вып. 4. С. 788.
30. Smith M. B. // Journ. Organometal. Chem. 1974. V. 70. № 1. P. 13.
31. Owens R. M. Ibidem. 1973. V. 50. № 2. P. 237.
32. Bushick K. D. // Journ. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 1. P. 215.
33. Панасенко А. А., Халилов Л. М., Кучин А. В., Толстикова Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 11. С. 2652.
34. Petrakis L., Swift H. E. // Journ. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 2. P. 546.
35. Shuler L. N., De Marco R. A., Berry A. D. // Inorg. chim. acta. 1984. V. 85. № 2. P. 185.
36. Шмырева Г. О., Голосова Р. М. Термические свойства алюминийорганических соединений / НИИ химии и технологии элементоорганических соединений. Черкассы, 1982. 54 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 13.08.82. № 942 XII-Д82.
37. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973.
38. Malpass D. W., Fannin L. W. // Journ. Organometal. Chem. 1975. V. 93. P. 1.
39. Прытцкая Т. С., Свиридов С. В., Морозова Т. К. // Журн. общей химии. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 839.
40. Каган И. А., Меньяло А. Т., Петрова П. В., Нароженко Т. П. // Нефтепереработка и нефтехимия. М., 1972. Вып. 4. С. 36.
41. Реутов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М., 1981.
42. Путилина Л. К., Маргулис М. А., Меньяло А. Т., Крикун И. М., Карасев Ю. З. // Хим. промышленность. 1972. № 1. С. 10.
43. Локтев С. М., Клименко В. Л., Камзолкин В. В. и др. // Высшие жирные спирты. М., 1970.
44. Kobalka G. W., Neuton R. J. // Journ. Organometal. Chem. 1978. V. 156. P. 65.
45. Булгаков Р. Г., Майстренко Г. Я., Яковлев В. Н., Кулешов С. П., Толстикова Г. А., Казаков В. П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 6. С. 1385.
46. Корнеев Н. Н., Лелюхина Ю. Л., Сахаровская Г. Б., Попов А. Ф., Семенова А. С., Мешкова И. Н. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 7. Черногловка, 1978. С. 70.
47. Садыков Р. А., Кучин А. В., Толстикова Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 70.

48. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В. // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. № 1. С. 166.
49. Кучин А. В., Спивак А. Ю., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 696.
50. Neumann W. P. // Liebigs. Ann. Chem. 1962. V. 653. P. 157.
51. Охлобыстин Р. О. Ю., Захаркин Л. И. // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. № 8. С. 1006.
52. Пат. США 3311650, 1967.
53. Reinheckel H., Haage K., Jahnke D. // Organometal. Chem. Rev. 1969. V. A4. № 1. P. 47.
54. Брикштейн Х.-М. А., Матковский П. Е., Руссиян Л. Н., Старцева Г. П., Семенов А. А., Герасина М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 7. Черноголовка, 1978. С. 83.
55. Плаксунов Т. К., Серебряков Б. Р., Трущелев Г. И. // Хим. промышленность. 1984. № 1. С. 6.
56. Андреева Н. И., Кучин А. В., Толстиков Г. А. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. Вып. 6. С. 1316.
57. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1980. Т. 50. Вып. 12. С. 2715.
58. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1981. Т. 51. Вып. 7. С. 1682.
59. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1982. Т. 52. Вып. 6. С. 1328.
60. Wagwel S., Schiffers H. // Journ. Organometal. Chem. 1975. V. 97. P. 21.
61. Папасенко А. А., Сенченко О. Г., Султанова В. С., Арбузова Л. И., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. 1974. Т. Б16. № 9. С. 645.
62. Сенченко О. Г. Сополимеризация некоторых производных маленовой кислоты со стиролом в присутствии высших алюминийалкилов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1976. 20 с.
63. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Минскер Д. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 675.
64. Толстиков Г. А., Спивак А. Ю., Кучин А. В., Ломакина С. И. Там же. 1983. № 5. С. 1146.
65. Толстиков Г. А., Романова Т. Ю., Кучин А. В. Там же. № 3. С. 629.
66. Толстиков Г. А., Романова Т. Ю., Кучин А. В. // Тез. докл. 3-й Всесоюз. конференц. по металлоорганич. хим. Ч. 2. Уфа, 1985. С. 199.
67. Спивак А. Ю., Толстиков Г. А. Там же. С. 200.
68. Толстиков Г. А., Спивак А. Ю., Ломакина С. И., Кучин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1109.
69. Haward R. N., Roper A. N., Fletcher K. L. // Polymer. 1973. V. 14. № 8. P. 365.
70. Сангалов Ю. А., Баншева А. У., Минскер К. С. // Пластические массы. 1976. № 7. С. 27.
71. Сангалов Ю. А., Баншева А. У., Минскер К. С. // Карбоцепные полимеры. М., 1977. С. 53.
72. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Иванова А. М., Минченкова Н. Х., Савельева И. Г. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 3. С. 667.
73. Северова Н. Н., Веселовская Е. В., Печенкин А. Д., Наливайко Е. И., Сажин Б. И. // Пластические массы. 1976. № 12. С. 24.
74. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 5. С. 733.
75. Берг А. А., Козлов В. Г., Будтов В. П., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. 1980. Т. А22. № 3. С. 532.
76. Berg A. A., Monakov Yu. B., Rafikov S. R. // IUPAC MACRO'83. Bucharest. 1983. S. 373.
77. Марина Н. Г., Гаделева Х. К., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 641.
78. Сергеев С. А., Захаров В. А. // Высокомолек. соед. 1983. Т. Б25. С. 512.
79. Антипова А. М., Морозова Т. К., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Там же. 1986. Т. Б28. № 3. С. 182.
80. Пат. ГДР 243171, 1986.

УДК 541.133:537.312.6

Л. А. ТИХОНОВА, А. А. ВЕЧЕР, Г. И. САМАЛЬ,
П. П. ЖУК, А. А. ТОНОЯН, М. П. ГИЛЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

Сложные оксиды редкоземельных элементов LnTO_3 ($T = \text{Mn, Sr, Co, Fe}$) со структурой перовскита являются перспективными электродными материалами различных электрохимических устройств и МГД-генерато-