

А. А. ПОНОВ, Э. Ф. ВАЙНШТЕЙН, С. Г. ЭНТЕЛИС

**СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
С ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДОМ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 30 X 1970)

Изучению методом и.-к. спектроскопии алюминийорганических комплексов с низкомолекулярными донорами посвящено значительное число работ (см., например, (1-3)). Интересными объектами для аналогичных исследований являются макромолекулярные доноры — простые полиэфиры, например, полиэтиленгликоль (ПЭГ) — удобный модельный объект регулярного строения и без боковых ответвлений. Он был выбран нами в качестве донора, а акцептором служил диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ).

Использовались образцы ПЭГ —  $(-OCH_2CH_2-)_n$  — фирмы Schuchardt München (ФРГ), М-15000 и 20000, очищенные пересаживанием гептаном из толуольного раствора и вакуумированием ( $10^{-3}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст.) в течение нескольких суток в тонком слое при  $\sim 50$ — $60^\circ$  С. Так как ДЭАХ и его комплексы очень чувствительны к кислороду воздуха и влаге, все эксперименты проводились в условиях, исключающих контакт с ними. ДЭАХ был синтезирован из концентрированного  $Et_2Al$  (Венгрия) и  $AlCl_3$  (4), причем брался 10 мол. % избыток  $AlCl_3$ . Для связывания образующегося побочного продукта  $EtAlCl_2$  в нелетучий комплекс (5) перед разгонкой реакционной смеси в колбу добавляли  $NaCl$  (10 мол. % от количества ДЭАХ). Окончательно ДЭАХ очищали перегонкой в вакууме. Очищенный ДЭАХ обладал следующими характеристиками: плотность  $d_{20}^{20}$  1,0059, т. кип.  $125$ — $126^\circ$  (50 мм рт. ст.), что полностью совпадает с литературными данными (7). Анализ на Al так же, как и на Cl, C и H, проводили методом сжигания (10).

Для получения абсолютно сухого растворителя, бензол или толуол после очистки по стандартной методике перегоняли на ректификационной колонке ( $\sim 75$  т. т.), а затем в атмосфере сухого аргона перегоняли над  $LiAlH_4$ . Синтез комплексов проводили в растворе (толуол или бензол) при комнатной температуре. К раствору ПЭГ добавляли раствор ДЭАХ, при этом комплексе выпадал осадок. Затем этот осадок промывали, сушили, определяли его элементарный состав и исследовали методом и.-к. спектроскопии.

И.-к. спектры исходных компонентов и комплексов снимали на двухлучевом и.-к. спектрофотометре UR-10 (ГДР) в области  $3200$ — $2600$  и  $2000$ — $400$   $cm^{-1}$  в герметичных кюветах (толщина слоя  $17$ — $25$   $\mu$ ) с соевыми (KBr и NaCl) и германиевыми окошками. Взаимодействия комплексов с соевыми окошками не наблюдали. Заполнение кювет проводили в герметичном боксе в атмосфере сухого аргона. Газ очищали от остатков влаги молекулярными ситами, а от остатков кислорода хромникелевым катализатором, нагретым до  $40$ — $50^\circ$ .

Согласно литературным данным, некоторые частоты и.-к. спектров низкомолекулярных простых эфиров очень чувствительны к образованию координационной связи с различными акцепторами, в том числе с ДЭАХ. Так, в (2) установлено, что частота антисимметричных валентных колеба-

ний связи C—O ( $\nu_{as}(\text{CO})$ ) диэтилового эфира смещается с 1125 до 1028  $\text{см}^{-1}$  при образовании комплекса



Для акцептора одним из наиболее существенных изменений в и.-к. спектре является смещение  $\nu_{as}(\text{Al—C})$  в длинноволновую область с 672 до 650  $\text{см}^{-1}$  (3). Как было показано Блюмбергом (4), при комплексообразовании ПЭГ с солями ртути происходят весьма значительные изменения в и.-к. спектрах. Нами проведено и.-к. спектроскопическое исследование комплексов ПЭГ с ДЭАХ и из сравнения наших данных с литературными сделана попытка интерпретации некоторых характерных изменений в и.-к. спектрах (отнесение частот колебаний ПЭГ взято в работе (5)).

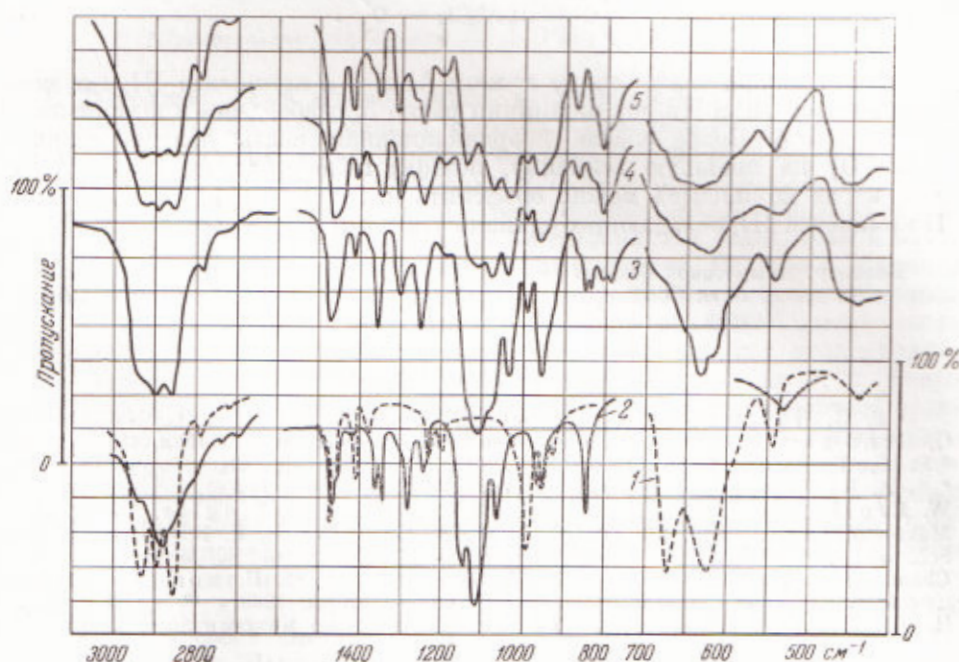


Рис. 1. И.-к. спектры исходного полиэтиленгликоля, диэтилалюминийхлорида и комплексов на их основе: 1 — диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), 2 — полиэтиленгликоль (ПЭГ), 3 — комплекс состава  $\alpha = 3,22$ , 4 — комплекс состава  $\alpha = 1,27$ , 5 — комплекс состава  $\alpha = 1,09$

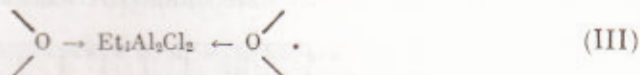
На рис. 1 приведены и.-к. спектры исходных веществ и комплексов различного химического состава на их основе. Спектры расположены в порядке увеличения в образцах содержания акцептора, например, спектр 3 относится к комплексу, у которого в среднем на 3,22 мономерных звена ПЭГ приходится мономерная молекула  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  ( $\alpha \equiv n_b/n_a = 3,22$ ). Здесь, как и в случае комплекса 1, происходит смещение  $\nu_{as}(\text{C—O})$  полиэфира с 1110 до 1034  $\text{см}^{-1}$  и  $\nu_{as}(\text{Al—C})$  акцептора с 672 до 650  $\text{см}^{-1}$ . Это позволяет сделать предположение о существовании комплекса состава 1:1 (на каждое мономерное звено ПЭГ приходится мономерная молекула ДЭАХ):



Однако в нашем случае замечены некоторые особенности, связанные с полимерным характером донора. Так, исчезает полоса поглощения 1360  $\text{см}^{-1}$ , отнесенная к верным колебаниям группы  $\text{CH}_2$  полимера в гош-форме и увеличивается интенсивность полосы 1340  $\text{см}^{-1}$  (транс-форма) (7).

Кроме того, исчезают: полоса  $1060\text{ см}^{-1}$  и отнесенная <sup>(8)</sup> к маятниковым колебаниям группы  $\text{CH}_2$  полоса  $844\text{ см}^{-1}$ . Причем в этом диапазоне появляются четыре новых полосы  $870$ ,  $831$ ,  $809$  и  $780\text{ см}^{-1}$ . Некоторые из этих изменений связаны, по-видимому, с изменением конформации цепи — переходом из гош-формы, характерной для макромолекулы ПЭГ, в транс-форму. Из приведенных спектров нельзя сделать вывода о полном исчезновении димерной формы ДЭАХ. Полоса поглощения  $438\text{ см}^{-1}$  в спектре I связана с существованием мостиковых связей в димере ДЭАХ <sup>(1)</sup>. В комплексе эта полоса поглощения сохраняется.

Этот факт позволяет допустить наличие в твердой фазе комплекса (III) димерного ДЭАХ:



Координационная связь между атомом Al и O в комплексе III, где координационное число (к. ч.) алюминия равно 5, слабее, чем в комплексе II, где к. ч. = 4. Более слабая координационная связь должна смещать  $\nu_{\text{C-O}}$  на меньшую величину, поэтому полоса поглощения  $1075\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов можно объяснить наличием наряду с комплексом II комплекса III, обладающих одинаковым химическим составом 1:1.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
27 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. G. Hoffmann, Zs. Elektrochem., 64, 616 (1960). <sup>2</sup> E. G. Hoffmann, G. Schomburg, Advances Molec. Spectrosc., 2, Oxford—London, 1962, p. 804. <sup>3</sup> B. S. Takeda, R. Terao, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 10, 1567 (1965). <sup>4</sup> A. A. Blumberg, J. Wyatt, J. Polym. Sci., 4, 9, 653 (1966). <sup>5</sup> K. Ziegler, W. Kroll, Lieb. Ann. Chem., 629, 167 (1960). <sup>6</sup> K. Ziegler, H. Martin, Makromol. Chem., 18/19, 186 (1956). <sup>7</sup> W. W. Daniels, R. E. Kitson, J. Polym. Sci., 33, 461 (1958). <sup>8</sup> T. Yoshihara, H. Tadokoro, S. Murahashi, J. Chem. Phys., 41, 2902 (1964). <sup>9</sup> Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Крепцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, 1969. <sup>10</sup> М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементоорганического микроанализа, 1949.