

УДК 541.49:546.66+546.742:543.421:544.47:544.342

А.В. Графов, Л.И. Коваль, М.Л. Диаш, И.А. Графова, М.Р. Бензи, С.В. Волков

**НОВЫЕ ДИКЕТОНАТЫ НИКЕЛЯ И РЗЭ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ГОМОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ**

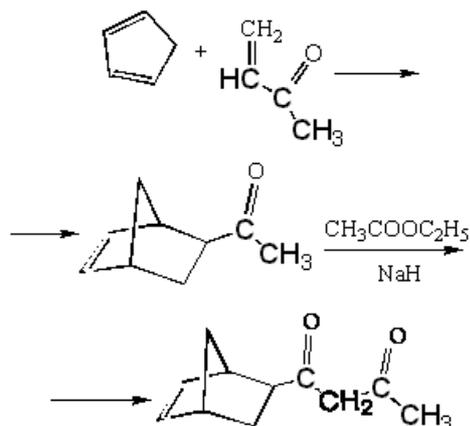
Работа посвящена 80-летию профессора академика Бразильской академии наук Элоизы Биазотто Мано. Синтезированы новые комплексы Ni и некоторых РЗЭ с каркасным  $\beta$ -дикетоном — 5-ацетоацетил-2-норборненом. Соединения охарактеризованы методом элементного анализа и ИК-спектроскопии. Рассмотрена зависимость положения полос поглощения в ИК-спектрах комплексов от стерических свойств заместителей в лигандах. Изучена каталитическая активность каркасных  $\beta$ -дикетонатов и соответствующих ацетилацетонатов в реакциях гомогенной полимеризации этилена, норборнена, аценафтилена и стирола в присутствии метилалюминоксана. Получены и охарактеризованы соответствующие полимеры.

Ежегодно в мире производится около 66 млн. тонн полиэтилена, полипропилена и других  $\alpha$ -олефинов, что составляет 44 % общего производства пластиков, и эта доля продолжает расти. Такой интенсивный рост обусловлен, в частности, появлением нового поколения металлокомплексных катализаторов, позволяющих получать полимеры с желаемым строением и физическими свойствами. В начале 80-х годов прошлого века открытие активности металлоценовых комплексов металлов 4 группы произвело революцию в катализе полимеризации  $\alpha$ -олефинов [1]. Они имеют в этой области огромное значение, однако самым существенным недостатком таких комплексов является их чрезвычайная чувствительность к кислороду и влаге. Поэтому другим важнейшим шагом в области металлокомплексного катализа стало обнаружение в начале 90-х годов [2] активности плоскокватратных дииминокомплексов никеля и других замыкающих ряд переходных металлов. Эти вещества гораздо более устойчивы и удобны в работе и не уступают металлоценам по активности. Однако достичь столь же широкого разнообразия стереорегулярных полимеров, как на металлоценовых катализаторах, на дииминовых и дикетонатных комплексах пока не удается.

Представляет интерес синтез и изучение каталитической активности новых дикетонатов никеля и РЗЭ, в частности, со стерически затрудненными каркасными лигандами, что, в том числе, дает возможность пролить свет на

роль пространственного фактора в реакциях полимеризации. В связи с этим, объектами исследования в данной работе являются новые комплексы Ni, Ho и Tm с асимметричным  $\beta$ -дикетоном, содержащим бицикло[2.2.1]гептано-вый каркас, — 5-ацетоацетил-2-норборненом, а также ацетилацетонаты РЗЭ (Ho, Tm и Eu). Изучались каталитические свойства этих соединений, активированных метилалюминоксидом (MAO), в реакциях полимеризации этилена, норборнена, аценафтилена и стирола в неполярных апротонных растворителях.

Каркасный лиганд — 5-ацетоацетил-2-норборнен (AANB) синтезировали исходя из метилвинилкетона по схеме [3]:



и идентифицировали спектроскопически ( $T_{\text{кип}} = 40\text{--}41^\circ\text{C}$  при 0.8—1 кПа;  $n_D = 1.5064$ ;  $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1721, 1698, 1613 \text{ см}^{-1}$ ).

Т а б л и ц а 1

Содержание металла и ИК-спектроскопические данные для β-дикетонатов Ni и P3Э

Соединение	Me, вычислено/найденно, %	Полосы							
		$\nu_s$ (C=O)	$\nu_{as}$ (C=C)	$\delta$ (Cγ-H)	$\nu_{as}$ (C=O)	$\delta$ (C-H)	$\nu_s$ (C=C)	$\delta$ (C=C-H)	$\nu$ (M-O)
Ni(acac) <sub>2</sub>	—	1593	1522	1452	1398, 1362 пл	—	1256		583, 561 пл, 418
Ni(AANB) <sub>2</sub>	13.07/13.13	1586	1513	1464, 1445	1409, 1361	1332	1266	713	593, 551, 492, 431
Ho(acac) <sub>3</sub>	31.76/33.8	1607	1522	1456	1392, 1358	—	1261		566 сл, 533, 406
Ho(AANB) <sub>3</sub>	21.98/22.2	1601	1520	1458, 1443	1400, 1360	1332	1271	712	559, 533 сл, 488, 408
Tm(acac) <sub>3</sub>	31.76/32.9	1611	1522	1458	1392, 1357	—	1260		562 сл, 533, 432 сл, 406
Tm(AANB) <sub>3</sub>	21.98/22.0	1601	1520	1461, 1443 пл	1401, 1360	1332	1276	712	599 пл, 559, 535 пл, 488, 408
Ho(γMAA) <sub>3</sub>	—	1576	1525	—	1451, 1421 пл	1382 (гр.СН <sub>3</sub> )	1323		533, 511, 411

Примечание. Асac, AANB, MAA — депротонированные фрагменты соответственно ацетилацетона, 5-ацетоацетил-2-норборнена и 3-метил-2,4-пентандиона; интенсивность: сл — слабая, пл — плечо.

Хелаты Ni, Ho и Tm получали путем непосредственного взаимодействия синтезированной лиганда с солями металлов в водно-этанольной среде.

Для получения комплексов никеля к насыщенному водному раствору NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, содержащему ацетатный буфер, прибавляли спиртовой раствор лиганда, взятого с небольшим избытком, как описано в работе [4]. Смесь встряхивали при комнатной температуре до завершения реакции. Осадок отфильтровывали, многократно промывали водой и спиртом, сушили в вакууме. Выход 65 %. Содержание металла определяли методом атомно-абсорбционного анализа (табл. 1).

Известно, что синтез β-дикетонатов лантаноидов усложняется одновременно протекающими процессами гидратации и гидролиза [5]. В связи с этим комплексы гольмия и тулия с карбонильным дикетоном получали по методике, аналогичной описанной в работе [6], однако с использованием атмосферы азота. К раствору 3.9 ммоль дикетона C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (0.6 г) в 5 мл этилового спирта прибавляли 3.9 ммоль КОН (0.22 г), растворенного в 5 мл 50 %-го этанола. Смесь перемешивали 20 мин в закрытой колбе, после чего прибавляли раствор 1.3 ммоль нитрата голь-

мия или тулия M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O в 10 мл 50 %-го этанола. Колбу немедленно вакуумировали, пропускали азот и повторяли эту процедуру несколько раз для насыщения раствора азотом. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре в токе азота, после чего половину объема растворителя отгоняли в вакууме. К полученному остатку добавляли 30 мл дистиллированной воды, осадок отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали в вакууме. Выход 75 %. Состав полученных комплексов соответствует формулам Ho(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и Tm(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (T<sub>пл</sub>=156—158 °C). Содержание металла определяли методом комплексно-нометрического титрования (табл. 1).

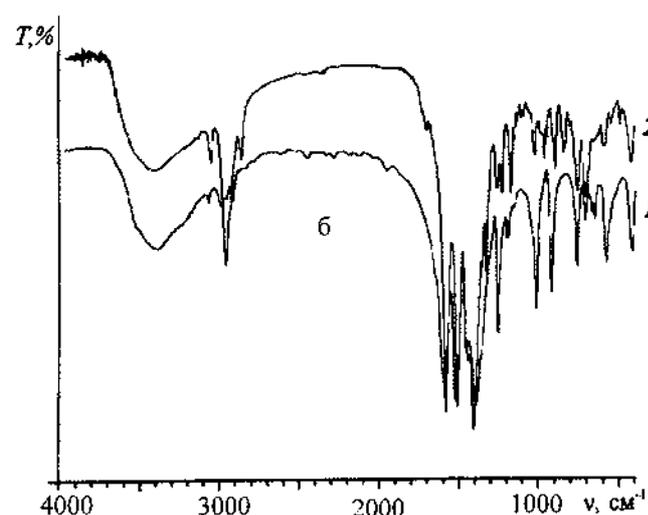
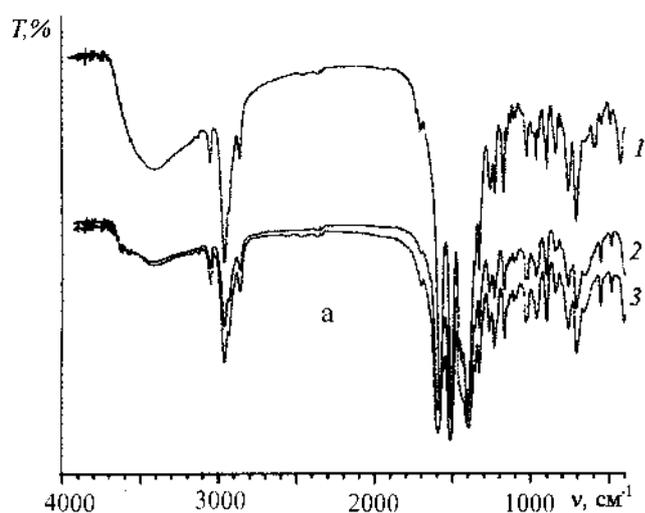
Аналогичным образом синтезировали также ацетилацетонаты гольмия и тулия состава M(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, при этом данные элементного анализа и ИК-спектры свидетельствовали об образовании небольшого количества примеси гидроксокомплексов.

Этилен полимеризовали в стальном автоклаве объемом 300 мл, снабженном лопастной мешалкой и рубашкой при 50 °C в течение 1 ч. В автоклав загружали последовательно растворитель, раствор сокатализатора и пропускали этилен до избыточного давления 2 атм. Поли-

меризация начиналась после инжестирования раствора катализатора. Реакцию прерывали, выливая реакционную смесь в стакан с этанолом, подкисленным 5 %-й HCl.

Стирол и твердые мономеры полимеризовали в сосуде Шленка объемом 30 мл, снабженном магнитной мешалкой, при температуре 25 °С. В сосуд помещали последовательно растворитель, 5—7 мл стирола или 1—1.5 г норборнена или аценафтилена, точную навеску (0.04 ммоль) металлокомплексного катализатора. Полимеризация начиналась после инжестирования раствора MAO. Реакцию прерывали, выливая реакционную смесь в стакан с этанолом, подкисленным 5 %-й HCl.

Полимеры отфильтровывали, промывали



этанолом и высушивали в вакууме при 60 °С в течение 12 ч.

ИК-спектры регистрировали в области 4000—200  $\text{cm}^{-1}$  на спектрофотометрах Perkin Elmer 1720 и Specord M-80 в таблетках KBr. Микрофотографии выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа Philips XL 30, снабженного электронной пушкой из LaB<sub>6</sub>.

Синтезированные комплексы Ni, Ho и Tm с каркасным лигандом представляют собой окрашенные порошкообразные нелетучие вещества, незначительно растворяющиеся в толуоле и хлороформе, не растворимые в гексане и спирте.

В ИК-спектрах синтезированных каркасных  $\beta$ -дикетонатов наблюдается исчезновение полосы валентных колебаний связи C=O каркасного лиганда при 1721  $\text{cm}^{-1}$  и появление частот валентных колебаний сопряженных в хелатном кольце связей C—O и C—C в области 1600—1250  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, a). При изучении ИК-спектров  $\beta$ -дикетонатов именно этой области уделяют особое внимание, поскольку изменения в строении хелатных циклов при замене одного металла на другой, введении заместителей, изменении степени гидратации, находят отражение прежде всего в положении полос поглощения связей C=C и C=O. В этой области спектров наблюдаются три характерные широкие, интенсивные, хотя и недостаточно разрешенные, максимумы поглощения. Высокочастотную полосу (например, при 1593  $\text{cm}^{-1}$  в ацетилацетонате никеля)

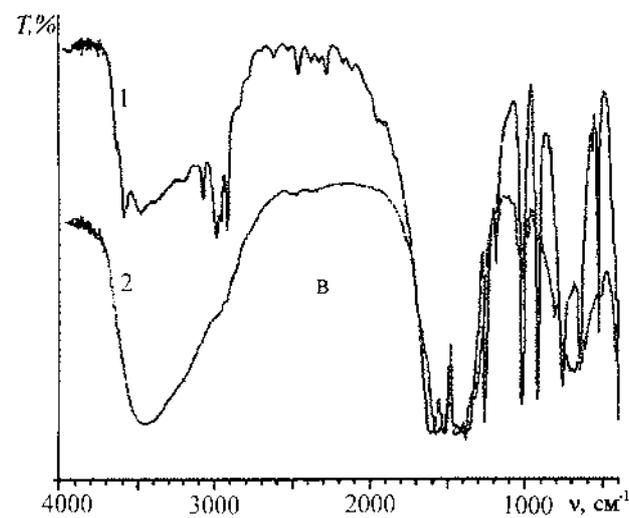


Рис. 1. ИК-спектры: а — производных 5-ацетоацетил-2-норборнена: Ni(AANB)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1); Ho(AANB)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (2); Tm(AANB)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (3); б — комплексов никеля с ацетилацетоном (1) и 5-ацетоацетил-2-норборненом (2); в — комплексов гольмия с ацетилацетоном (1) и 3-метил-2,4-пентадионом (2).

относят к симметричным валентным колебаниям связей  $C=O$ , а следующую за ней полосу — к асимметричным колебаниям связей  $C=C$ . Полосы поглощения, проявляющиеся в спектрах  $\beta$ -дикетонатов в области  $1360\text{—}1410\text{ см}^{-1}$ , относят к асимметричным колебаниям  $\nu_{as}(C=O)$  а пики при  $1410\text{—}1460\text{ см}^{-1}$  — к плоскостным деформационным колебаниям разных хелатных колец одного лиганда (табл. 1) [7].

Основное отличие в этой области ИК-спектров каркасных комплексов от ацетилацетонатов — наличие слабой полосы при  $1332\text{ см}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям  $C-N$  ненасыщенного бицикло[2.2.1]гептанового фрагмента. Присутствие слабого пика при  $1708\text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие внутрициклической двойной связи каркасного заместителя [8].

Положение максимумов поглощения валентных колебаний  $\nu_{(C=C)}$  и  $\nu_{(C=O)}$  в ИК-спектрах каркасных комплексов  $Ho$  и  $Tm$  практически идентичны (рис. 1, а). При этом полосы  $\nu_{s(C=C)}$  и  $\nu_{as(C=O)}$  сдвинуты в высокочастотную область спектра на  $10\text{—}16\text{ см}^{-1}$  по сравнению с соответствующими ацетилацетонатами, а полосы  $\nu_{s(C=O)}$  и  $\nu_{as(C=C)}$  — в низкочастотную соответственно на  $7\text{—}11$  и  $2\text{ см}^{-1}$ . Аналогичная картина смещения характеристических полос наблюдается также для комплексов никеля (рис. 1, б).

Известно, что полосы поглощения валентных колебаний связей  $C=C$  и  $C=O$  в ИК-спектрах  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ смещаются в высокочастотную область с ростом порядкового номера металла [9, 10].  $Ho$  и  $Tm$  очень близко расположены в ряду лантаноидов, поэтому в случае ацетилацетонатов смещения полос не наблюдается, в случае каркасных комплексов смещение имеет место, хотя величина его незначительна. В ряду  $Ni - Ho - Tm$  наблюдается смещение большинства полос поглощения в высокочастотную область спектра, за исключением полос  $\nu_{as(C=O)}$  и  $\delta_{(C\gamma-H)}$  в каркасных комплексах.

ИК-спектры производных 5-ацетоацетил-2-норборнена, содержащего ненасыщенный бицикло[2.2.1]гептановый каркас, в области  $1250\text{—}400\text{ см}^{-1}$  достаточно сложны (рис. 1, а). В них при  $1300\text{—}1100\text{ см}^{-1}$  проявляются веерные и крутильные колебания  $-CH_2$ , валентные колебания  $C-C$  и другие скелетные колебания. В области  $850\text{—}650\text{ см}^{-1}$  обычно присутствуют полосы, обусловленные деформационными неплоскостными колебаниями  $C-N$  циклических соединений [8]. Интенсивные максимумы при  $712$  и  $713\text{ см}^{-1}$  в спектрах соединений  $Ho$ ,  $Tm$  и  $Ni$

соответственно — единственные частоты, которые можно однозначно отнести к деформационным колебаниям группы  $C=C-N$ . Доказательством служит то, что в спектрах исходного дикетона и норборнена (который будет рассмотрен ниже) присутствуют интенсивные полосы соответственно при  $715$  и  $707\text{ см}^{-1}$ , а в спектрах ацетилацетонатов подобные частоты отсутствуют.

В низкочастотной области проявляются полосы валентных колебаний  $M-O$ . Накамото [11] на основании нормально-координатного анализа и изотопозамещения относит полосы в области  $600\text{—}550\text{ см}^{-1}$  к колебаниям  $\nu_{(M-O)}$ , накладывающимся на деформационные колебания хелатного кольца ацетилацетонатов, полосы при  $450\text{ см}^{-1}$  — к колебаниям  $\nu_{(M-O)}$ , накладывающимся на деформационные колебания  $C-CH_3$ , и, наконец, наиболее низкочастотные полосы ( $\sim 300\text{ см}^{-1}$ ) — к несмешанным валентным колебаниям  $M-O$ . Из табл. 1 видно, что для каркасных комплексов полосы  $\nu_{(MO)}$  смещены в более высокочастотную область по сравнению с соответствующими ацетилацетонатами, особенно в случае соединений никеля.

В коротковолновой области спектров каркасных комплексов ( $2880\text{—}3150\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается характерная группа полос, соответствующих валентным колебаниям связей  $C-N$  в группах  $=CH$ ,  $-CH$ ,  $-CH_2$ ,  $-CH_3$ . Наличие координационно связанной воды обуславливает сплошное поглощение, соответствующее колебаниям связи  $O-H$ , в области  $3200\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ .

ИК-спектр 3-метил-2,4-пентадионата гольмия несколько отличается от спектров ацетилацетонатов (рис. 1, в) вследствие наличия заместителя в  $\gamma$ -положении. Полосы валентных колебаний  $\nu_{(C=C)}$  и  $\nu_{(C=O)}$  для ацетилацетонатов разрешены таким образом, что в области  $1600\text{—}1300\text{ см}^{-1}$  наблюдаются три интенсивные широкие расщепленные полосы. В рассматриваемом спектре эти максимумы расположены в более узком диапазоне частот. При этом полоса  $\nu_{s(C=O)}$  смещена в область низких частот на  $31\text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $Ho(asac)_3 \cdot 3H_2O$ , а полосы  $\nu_{as(C=O)}$  и  $\nu_{s(C=C)}$  — в область высоких частот на  $59\text{—}63$  и  $61\text{ см}^{-1}$  соответственно. Самый интенсивный острый максимум при  $1385\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричным деформационным колебаниям метильных групп. Полоса при  $411\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи  $Ho-O$ . Отсутствие в спектре полосы поглощения кето-группы при  $1700\text{ см}^{-1}$  (присут-

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность дикетонатов Ni и P3Э в полимеризации  $\alpha$ -олефинов

Катализатор	[M] : [A]	Активность, кг-пол./моль·ч
	Этилен	
Eu(acac) <sub>3</sub>	1 : 1000	49.11
Ho(acac) <sub>3</sub>	1 : 2000	9.67
Ni(AANB) <sub>2</sub>	1 : 2000	0.73
Ho(AANB) <sub>3</sub>	1 : 2000	1.45
	Норборнен	
Ni(acac) <sub>2</sub>	1 : 750	7.32
Eu(acac) <sub>3</sub>	1 : 750	0.307
Ni(AANB) <sub>2</sub>	1 : 750	23.73
Ho(acac) <sub>3</sub>	1 : 750	—
Ho(AANB) <sub>3</sub>	1 : 750	0.05
	Аценафтилен	
Ni(acac) <sub>2</sub>	1 : 750	9.35
Eu(acac) <sub>3</sub>	1 : 750	12.08
	Стирол	
Ni(acac) <sub>2</sub>	1 : 100	145.47
Ni(AANB) <sub>2</sub>	1 : 100	118.40
Eu(acac) <sub>2</sub>	1 : 500	1.09
Ho(acac) <sub>3</sub>	1 : 100	0.33
Ho(AANB) <sub>3</sub>	1 : 100	0.42
Ho( $\gamma$ MAA) <sub>3</sub>	1 : 100	5.18
Ho( $\gamma$ MAA) <sub>3</sub>	1 : 500	1.67
Tm(acac) <sub>3</sub>	1 : 100	0.31
Tm(AANB) <sub>3</sub>	1 : 100	0.99

ствующей в спектре исходного дикетона) подтверждает образование комплекса, в котором металл бидентатно связан с 3-метил-2,4-пентадионом в енольной форме.

Сырые полимеры представляют собой сгустки волокнистой структуры (полиэтилен, полистирол и, в некоторых случаях, полинорборнен) или осадки (полиаценафтилен, и, в некоторых случаях, полинорборнен). Полимеры выделяли фильтрованием (в случае низких выходов — центрифугированием). Высушенные полиэтилен, полистирол и полинорборнен — порошки белого цвета, полиаценафтилен — желтоватый порошок. Окраска последнего связана с недостаточной чистотой исходного мономера, очистка которого весьма затруднена даже

в промышленных условиях (так, цена продукта с примесью 25 % аценафтена в 70 раз ниже, чем аценафтилена 99 % чистоты). По этой же причине получается полимер невысокой молекулярной массы, растворимый в хлороформе. Полиэтилен, полистирол и полинорборнен имеют более высокие молекулярные массы и растворимы только в ди- и трихлорбензолах при температурах выше 120 °С.

Высокую активность в реакциях полимеризации норборнена и стирола продемонстрировали дикетонаты никеля, причем в случае норборнена для соединения с каркасным лигандом эта величина существенно выше (табл. 2). Активность комплексов лантаноидов в этих процессах оказалась невысокой, хотя ацетилацетонат европия (III) позволяет получить полинорборнен с достаточно высокой молекулярной массой. Напротив, для аценафтилена более эффективными катализаторами являются дикарбонильные комплексы P3Э. В случае полимеризации этилена при соотношении [M]:[A] = 1:1000 и 1:2000 для европия и гольмия активность первого более чем в девять раз превышает активность второго. Можно предположить уменьшение каталитической активности в гомогенном катализе в ряду P3Э при переходе от более легких к более тяжелым металлам. Такая закономерность, например, была установлена для лантаноидсодержащих каталитических систем типа Циглера–Натта в процессах полимеризации диенов [12].

На рис. 2 представлены ИК-спектры норборнена и полинорборнена. В спектре последнего наблюдаются более широкие полосы из-за

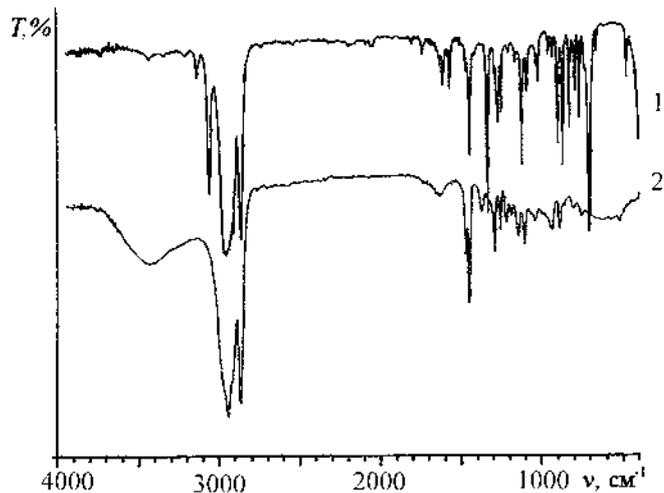


Рис. 2. ИК-спектры норборнена (1) и полинорборнена (2).

Т а б л и ц а 3

## Отнесение частот колебаний С–Н в ИК-спектрах норборнена и полинорборнена

Полосы	Мономер	Полимер
$\nu_{as}(C-H)$ при двойной связи	3132 сл, 3060 с	—
$\nu_s(C-H)$ при двойной связи	2965	—
$\nu_{as}(C-H)$ гр.– $CH_2$	2946, 2915	2946 с, 2917 пл
$\nu_s(C-H)$ гр.– $CH_2$	2901, 2870	2867
$\delta(C=C-H)$	707	—

П р и м е ч а н и е. Интенсивность: с — сильная, сл — слабая, пл — плечо.

конформационной неэквивалентности связей С–С и С–Н в отдельных звеньях полимерной цепи, исчезают полосы  $\nu_{(C-H)}$  при 3132, 3060 и 2965  $cm^{-1}$ , характерные для органических молекул, содержащих ненасыщенные связи (табл. 3). В низкочастотной области спектра исчезает полоса деформационных колебаний С=C–Н, присутствующая в спектре мономера в виде интенсивного максимума при 707  $cm^{-1}$ . В спектре норборнена наблюдаются три хорошо разрешенные полосы при 1633, 1610 и 1570  $cm^{-1}$  (по

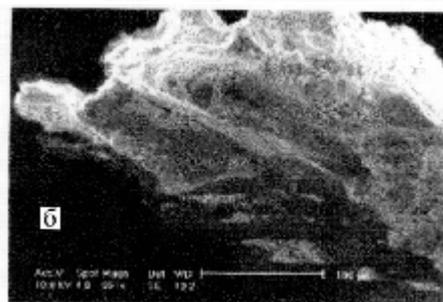


Рис. 3. Микрофотографии полиэтилена (а) и полинорборнена (б), полученных в условиях гомогенного катализа в присутствии ацетилацетонатов европия (а) и никеля (б).

литературным данным, валентные колебания С=C находятся в области 1630—1650  $cm^{-1}$  [8]), а также слабая полоса при 1737  $cm^{-1}$ . В спектре полинорборнена присутствует лишь размытая полоса при 1635  $cm^{-1}$ .

Полиэтилен (рис. 3, а), полученный на катализаторе  $Eu(acac)_3$ , имеет вид достаточно крупных, массивных пластинок плотной структуры. Трещины и сколы ровные, линейные. На поверхности заметны значительно более мелкие тонкие пластинки похожей структуры. Образец полинорборнена (рис. 3, б), полученного по реакции катализированной  $Ni(acac)_2$ , более рыхлый, объемный, с выраженной на сломе неплотной слоистой структурой. В целом, как видно из микрофотографий, структура исследованных полимерных материалов является достаточно компактной, без посторонних включений.

Таким образом, синтезированы новые  $\beta$ -дикетонаты никеля и РЗЭ, в частности, со стерически затрудненными каркасными лигандами, представляющие интерес как катализаторы гомогенной полимеризации этилена, стирола, норборнена и аценафтилена. Получены соответствующие полимеры и изучены их спектроскопические свойства и морфология.

Авторы выражают благодарность профессору У. Костантино (Университет г. Перуджи, Италия) за микрофотографии образцов полиэтилена и полинорборнена, выполненные на сканирующем электронном микроскопе Philips XL30.

РЕЗЮМЕ. Роботу присвячено 80-річчю академіка Бразильської АН, професору Елоїзі Біазотто Ману. Синтезовано нові комплекси Ni та деяких РЗЕ з каркасним  $\beta$ -дикетоном — 5-ацетоацетил-2-норборненом. Сполуки охарактеризовано методом елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Розглянуто залежність положення смуг поглинання в ІЧ-спектрах комплексів від стеричних властивостей замісників у лігандах. Досліджено каталітичну активність каркасних  $\beta$ -дикетонатів і відповідних ацетилацетонатів у реакціях гомогенної полімеризації етилену, норборнену, аценафтилену та стирола за присутності метилалюмінксану. Одержано та охарактеризовано відповідні полімери.

SUMMARY. The article is dedicated to the 80th birthday of Eloise Biazotto Mano, Professor of Brazilian Academy of Sciences. New complexes of Ni and some rare-earth elements with bridged alicyclic diketone —

5-acetoacetyl-2-norbornene were synthesised. The compounds were characterised by chemical analysis and IR-spectroscopy. A dependence of frequency values of the absorption bands in the IR spectra of the complexes from sterical properties of the ligands is discussed. Catalytic activity in homogeneous ethylene, norbornene, acenaphthylene, and styrene polymerisations activated by methylaluminumoxane was investigated for both bridged alicyclic diketonates and for the corresponding acetylacetonates. The respective polymers were obtained and characterised.

1. *Графов А.В.* // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 3–4. -С. 3–12.
2. *Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -**117**. -Р. 6414–6415.
3. *Ponticello I., Furman R.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn. -1974. -**12**, № 5. -Р. 985–992.
4. *Berg E.W., Truemper J.T.* // J. Phys. Chem. -1960. -№ 4. -Р. 487–490.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Институт макромолекулярных соединений федерального  
университета Рио-де-Жанейро, Бразилия

5. *Мартынченко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К.* // Сб.: Структура, свойства и применение β-дикетонатов металлов. -М.: Наука, 1978. -С. 35–58.
6. *Eisentraut K.J., Sievers R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 20. -Р. 5254–5256.
7. *Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.П. и др.* // Координац. химия. -1984. -**10**, вып.4. -С. 459–465.
8. *Беллами Л.* // Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. *Быркэ А.И., Магдесиева Н.Н., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, вып.3. -С. 666–671.
10. *Richardson M.F., Wagner W.F., Sands D.E.* // Inorg. Chem. -1968. -**7**. -Р. 2495.
11. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
12. *Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Гаделева Х.К.* // Высокомолекуляр. соединения. -1984. -**26**, № 6. -С. 1123–1138.

Поступила 12.01.2004

УДК 546.654'824'631'882

**Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник**

## **ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА СПІКАННЯ Sc-, Nb-ВМІСНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ДИТИТАНАТУ ЛАНТАНУ**

Встановлені основні особливості синтезу полікристалічного матеріалу складу  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  за допомогою методу сумісного осадження гідроксидів (МСОГ) та з використанням золь-гель технології. Показана доцільність синтезу вихідного порошку за МСОГ для одержання високощільної, малопористої поліфункціональної кераміки  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ , визначені температурні умови спікання холоднотиснутих зразків.

Серед гомологічних рядів сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) виділяється сімейство сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ , досліджені представники якого володіють унікальним комплексом сегнето-, п'єзоелектричних, електретних, електрооптичних та нелінійно-оптичних властивостей [1–7]. Одним із найперспективніших шляхів подальшого поліпшення характеристик цих сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС.

Зокрема, як показано в роботах [4–7], гетеровалентне заміщення атомів титану в чотиришаровій перовскітоподібній структурі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$

на атоми Sc і Nb по типу  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$  приводить до значного збільшення як величини спонтанної поляризації (максимального при  $x=1$ ), так значень і стабільності потенціалу зовнішнього електричного поля керамічних зразків. Однак оптимальні умови одержання високоякісної Sc-, Nb-вмісної поліфункціональної кераміки на основі дититанату лантану залишились в цих роботах невизначеними, хоча недостатня якість (низька щільність, висока пористість) керамічних зразків негативно впливає на їх електрофізичні (особливо електретні) характеристики.

Метою даної роботи було дослідження особ-