ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՉԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XXIII 1956 1

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Вартанян и С. К. Пиренян

К вопросу механизма полимеризации ацетилена

(Представлено А. Л. Мнджояном 1.VI.1956)

В 1929 г. Ньюлэнд ([1]), исходя из того, что насыщенные растворы хлористого аммония и однохлористой меди поглощают ацетилен, причем ацетилен вытесняет хлористый аммоний из купрокомплексов, пришел к выводу, что при этом ацетилен активируется под действием катализатора и часть его переходит в более активную таутомерную форму ацетилиден. Последний реагирует с другой молекулой ацетилена с образованием винилацетилена.

$$CH_2{=}C{=} + HC{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Винилацетилен активируется сам и при встрече с ацетиленом образуется дивинилацетилен, а с винилацетиленом — 1, 3, 7-октатриен-5-ин.

$$CH_2{=}C{=} + C_4H_4 \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}C{=} \xrightarrow{C_4H_4} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

А. Е. Фаворский ([2]) принимает, что ацетилен существует в виде равновесной смеси с ацетилиденом:

$$CH{\equiv}CH \rightleftarrows CH_2{=}C{=}$$

Механизм образования винилацетилена он объясняет перемещением водорода из группы $CH_2{=}$ в β-положение, т. е. простым перескоком водорода в β-положение.

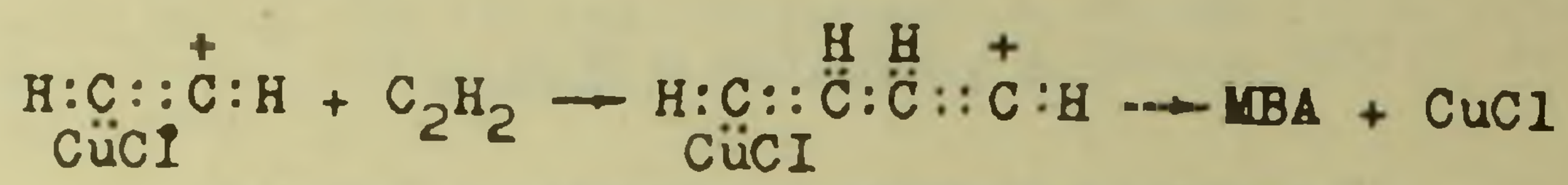
$$2CH_2{=}C{=}C \rightarrow CH_2{=}C{=}C{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Активная молекула винилацетилена при присоединении к нему ацетилена образует тример. При перегруппировке последнего образуется либо дивинилацетилен, либо ацетиленилдивинил по схеме:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}C{=} \xrightarrow{C_2H_2} \begin{matrix} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \\ \uparrow \\ CH_2{=}CH{-}CH{=}C{=}C{=}CH_2 \\ \downarrow \\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH \end{matrix}$$

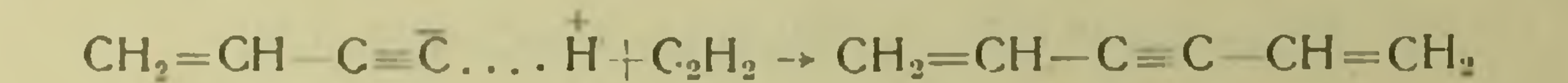
Вышеупомянутые схемы достаточно хорошо объясняют состав полученных продуктов полимеризации и причину образования линейного полимера, но не затрагивают истинной роли катализатора и потому нуждаются в более глубоком и детальном объяснении.

По Гарду ([3]), винилацетилен образуется путем присоединения однохлористой меди к ацетилену с образованием карбониум иона, который присоединяется к другой молекуле ацетилена и образуется ион винилацетилена, последний изомеризуется и путем выделения нохлористой меди дает винилацетилен:



По мнению А. Л. Клебанского ([4]), первым актом каталитической полимеризации ацетилена является ионизация водорода ацетилена, вследствие образования комплекса однохлористой меди, хлористого аммония с ацетиленом $H^{+}_{...}C_2H(Cu_2Cl_2 \cdot NH_4Cl)_n$. Этот ацетилен вступает в реакцию присоединения с другой молекулой ацетилена с образованием винилацетилена.

Винилацетилен с помощью образовавшегося купрокомплекса также ионизируется и, присоединяясь к ацетилену, дает дивинилацетилен



Согласно этой схеме, скорость димеризации ацетилена должна быть прямо пропорциональна концентрации хлористого аммония. Однако экспериментальные данные говорят, что она обратно пропорциональна степени концентрации хлористого аммония.

По О. А. Чалтыкяну ([5]), основную роль в этой реакции играют несимметричные ацетилениды. Однако наши экспериментальные данные подтверждают, что ацетиленидная форма для этой реакции не является активной формой.

Как указывает Ньюлэнд ([1]), каталитический раствор (Cu_2Cl_2, NH_4Cl, HCl, H_2O) поглощает ацетилен больше ожидаемой физической растворимости, причем если его нагревать, то ацетилен регенируется полностью, а если оставить на 5—6 дней и затем нагревать — получается в основном дивинилацетилен и высшие полимеры.

Если связанный ацетилен в каталитическом растворе был бы ацетиленидной формой, как это пишет Чалтыкян ([5]), то от 0,3—0,5 соляной кислоты он не мог бы гидролизоваться и освободиться из каталитического раствора ацетилена.

Долгопольский ([6]) показал, что ацетилениды ацетилена и винилацетилена разлагаются с помощью 10%-ной соляной кислоты при 80°.

Вестин и сотрудники ([7]) совсем недавно экспериментально установили, что в каталитическом растворе имеются три растворимых комплексных соединения ацетилена с одним атомом меди следующего строения: $\overset{+}{Cu}\cdot C_2H_2$; $CuCl\cdot C_2H_2$; $\overset{-}{CuCl_2}\cdot C_2H_2$. Причем количество комплекса $\overset{-}{CuCl_2}\cdot C_2H_2$ растет с увеличением кислотности среды.

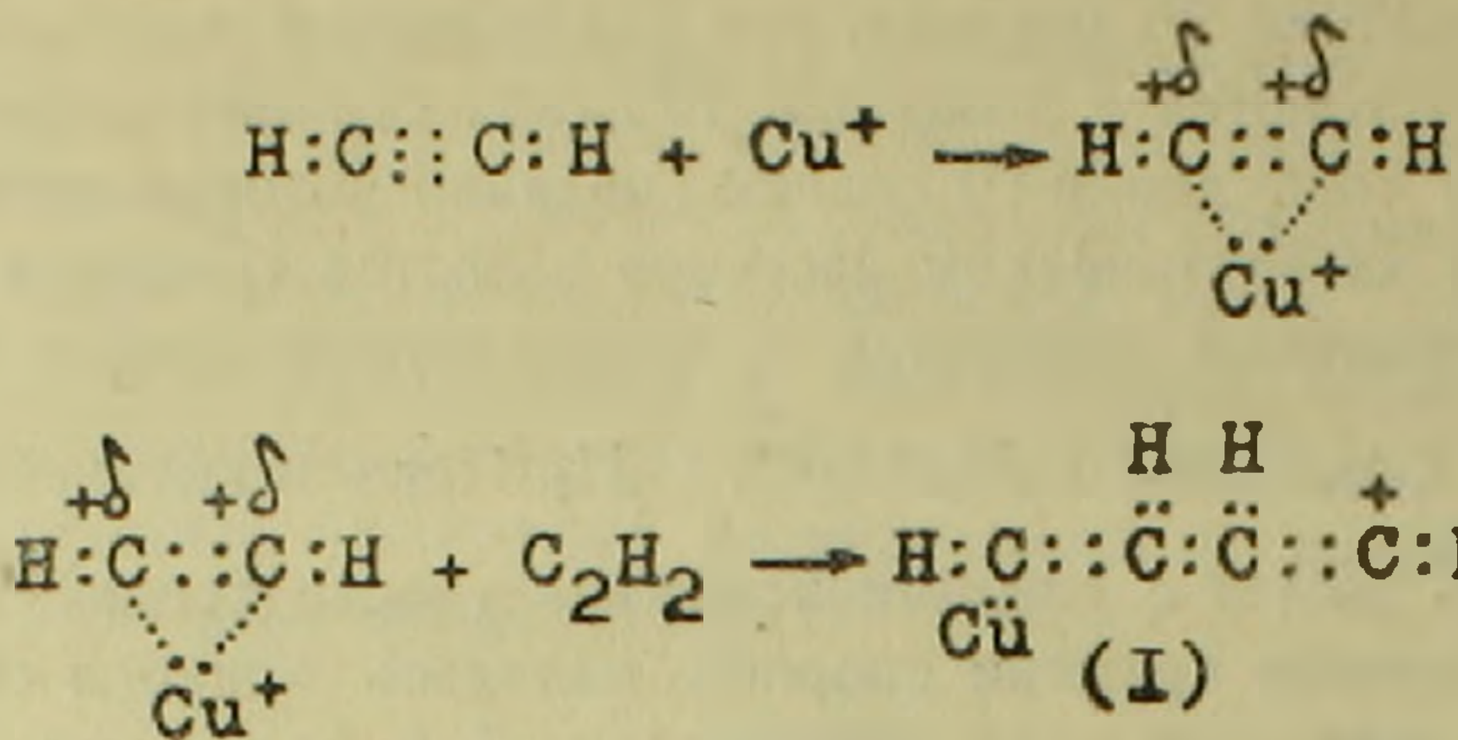
До последнего времени спорной являлась природа связи между металлом и олефинами в их комплексах. Тот факт, что образование комплексов никак не влияет на конфигурацию продуктов присоединения цис и транс олефинов говорит о том, что в этих комплексах остается двойная связь.

Дюар ([8]) и другие авторы считают, что у этилена орбита π-электронов похожа на p-орбиту одного атома какого-либо соединения, следовательно орбита—π у этилена может связаться с орбитой какого-либо третьего атома с образованием особого типа молекулярной орбиты, которая содержит ядра трех атомов, иначе говоря, образует координационную связь. Как известно, электроны π-связи расположены эксцентрично по отношению к σ-связи, поэтому они подвижны и пространственно доступны. В особых условиях электроны π-связи являются донором для образования связи координационного типа. Соединение такого типа было предложено называть π-комплексами ([9]) и изображать таким образом $>C=C<$, т. е. симметричное присоединение металла к молекуле непредельного соединения по месту кратной связи.

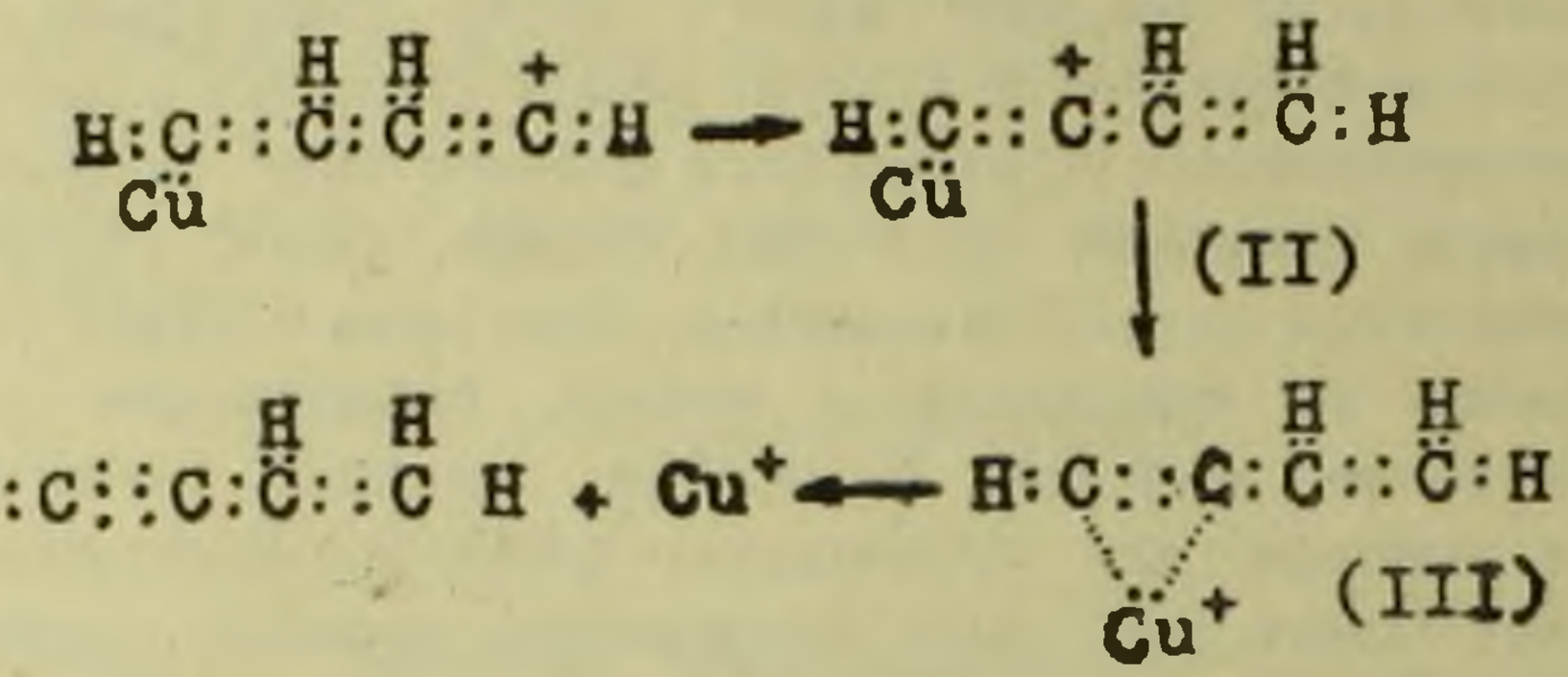
$$\downarrow$$
$$Me$$

По Уольшу ([10]) доноризационная сила для молекулы ацетилена не меньше этилена. Две π-связи в ацетилене находятся перпендикулярно друг к другу. Следовательно они независимы друг от друга. Для полимеризации ацетилена самым необходимым компонентом в каталитическом растворе является соль однохлористой меди и, особенно по нашему мнению, ион одновалентной меди. Как мы уже упомянули ([7]) выше, ион одновалентной меди и молекула однохлористой меди в растворе катализатора образуют π-комплексы с ацетиленом. По нашему мнению, этот комплекс и является активным началом реакции полимеризации ацетилена в линейный полимер.

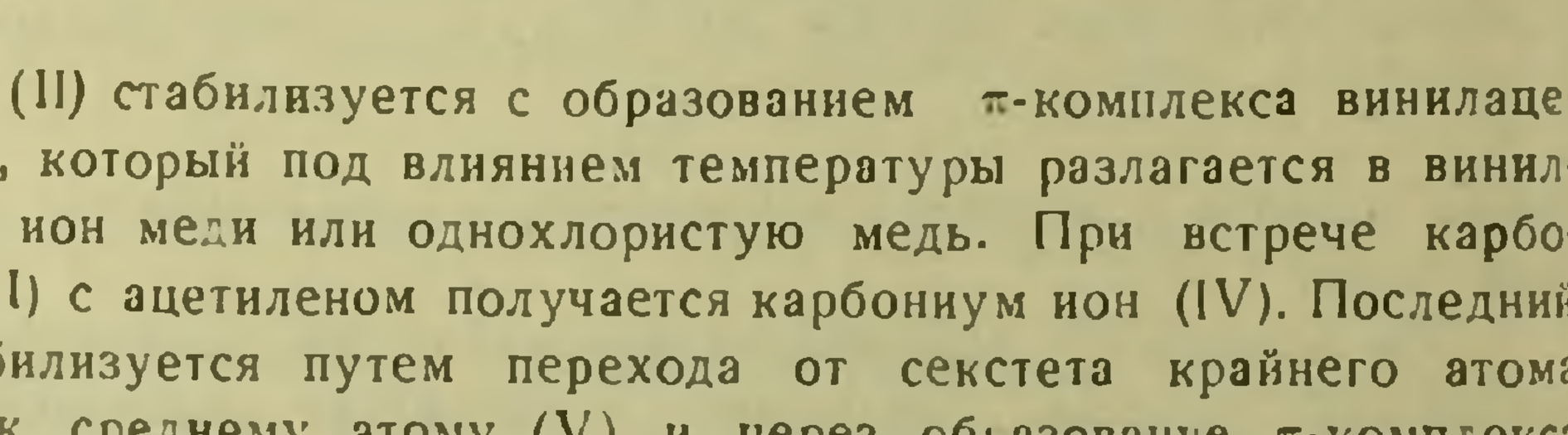
Механизм реакции полимеризации ацетилена мы считаем ионным и реакция полимеризации, вероятно, проходит следующим образом: сначала ацетилен с ионом одновалентной меди или с однохлористой медью образует π-комплекс, последний, присоединяя ацетилен, образует карбониум ион (I).



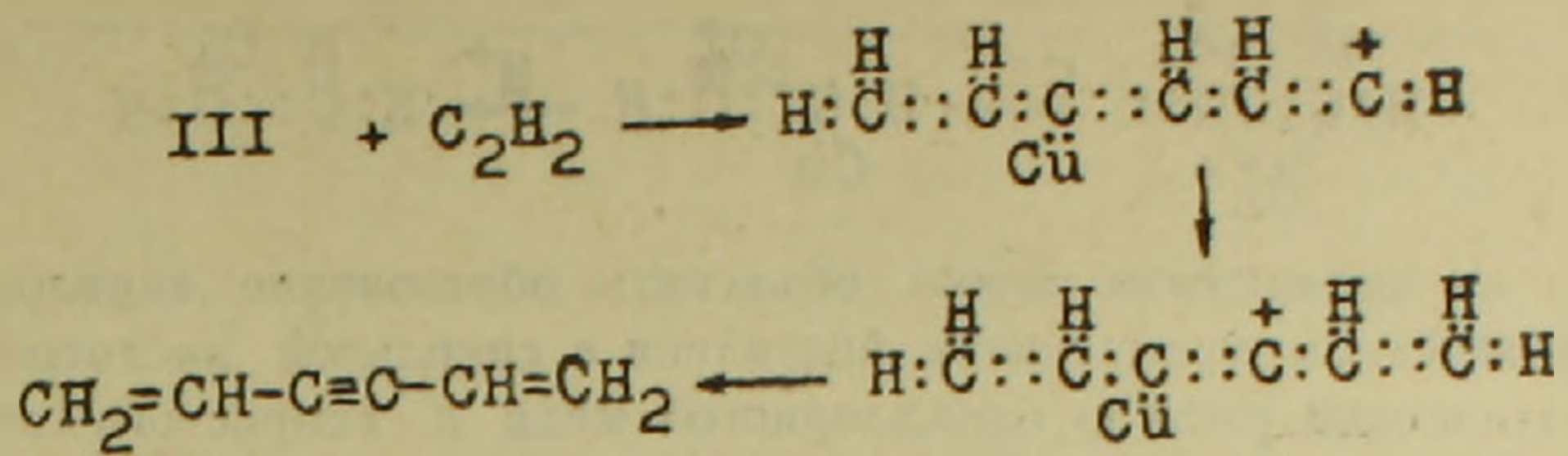
Карбониум ион (I) имеет секстет в конце молекулы и от этого неустойчивого состояния переходит в устойчивую форму с переходом водорода в β-положение таким образом:

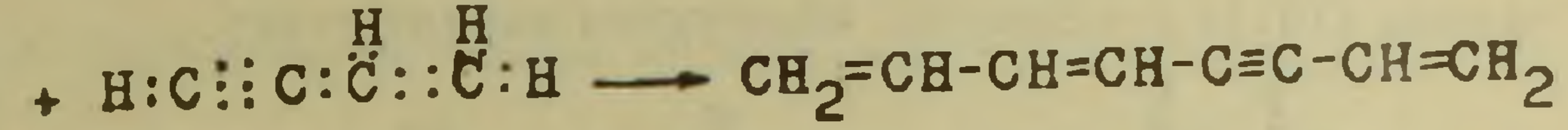


Последний (II) стабилизуется с образованием π-комплекса винилацетилена (III), который под влиянием температуры разлагается в винилацетилен и ион меди или однохлористую медь. При встрече карбониум иона (I) с ацетиленом получается карбониум ион (IV). Последний также стабилизуется путем перехода от секстета крайнего атома молекулы к среднему атому (V) и через образование π-комплекса (VI), с последующим уходом иона меди, образует ацетиленилдивинил.



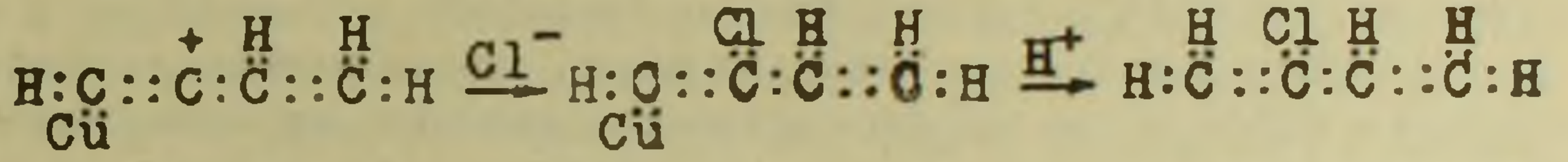
π-комплекс винилацетилена вступает в реакцию с ацетиленом и по вышеуказанному механизму дает дивинилацетилен, а когда реагирует с молекулой винилацетилена—дает тетрамер:



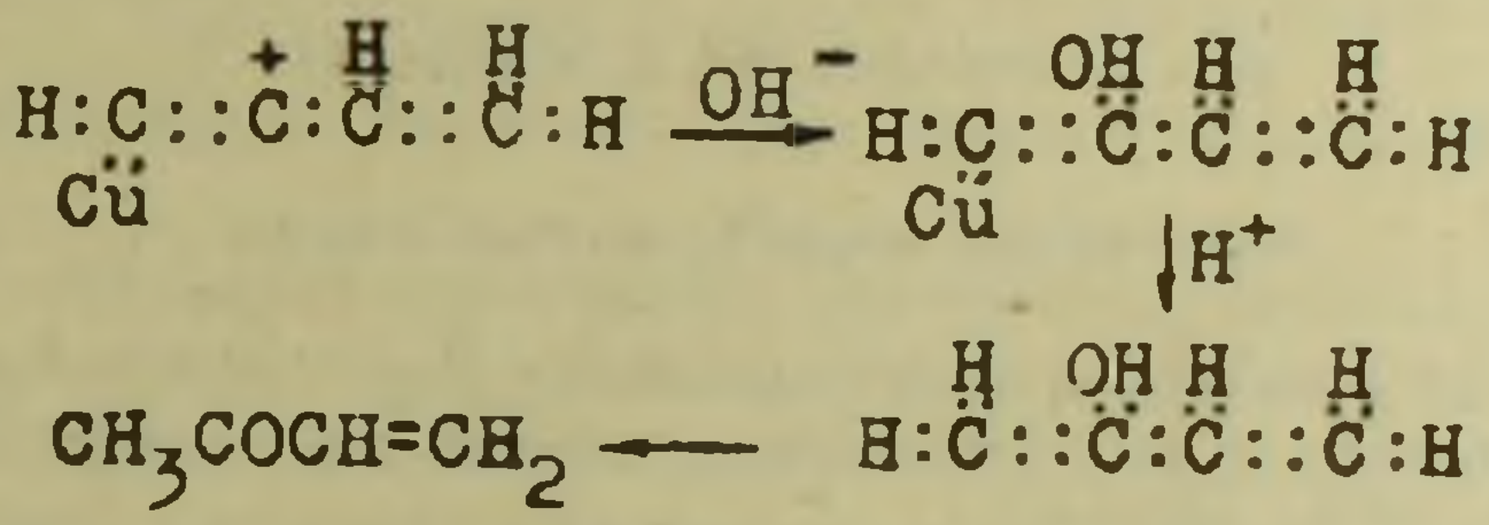


При этой реакции, как указывают многие авторы, в результате побочной реакции, в малом количестве образуется уксусный альдегид-винилхлорид, 2-хлор-1,3-бутадиен и метилвинилкетон.

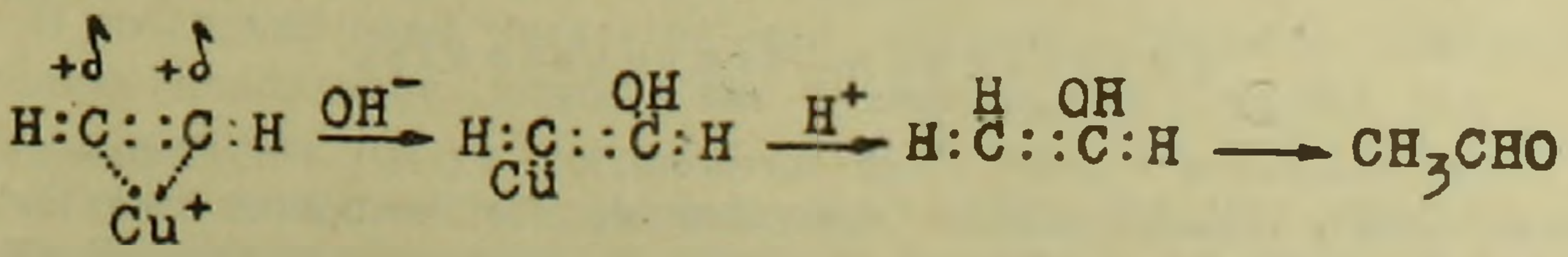
По вышеуказанному механизму гладко объясняется и образование этих продуктов, а также причина получения их в таком малом количестве. Вследствие малой концентрации хлор иона посдедний очень редко встречается с комплексом (II). В случае присоединения хлор иона образуется 2-хлор-1,3-бутадиен следующим образом:



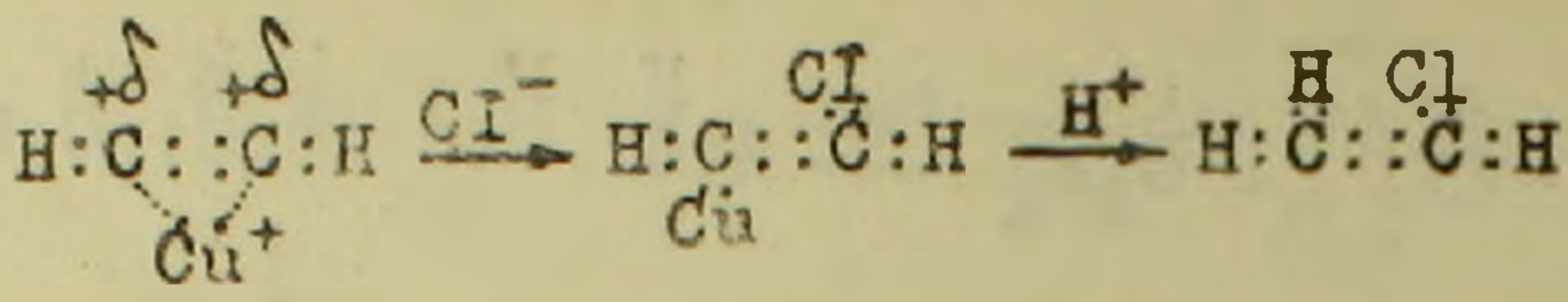
При встрече гидроксил иона с комплексом (II) образуется 1,3-бутадиен-2-ол, который затем стабилизуется с образованием метилвинилкетона:



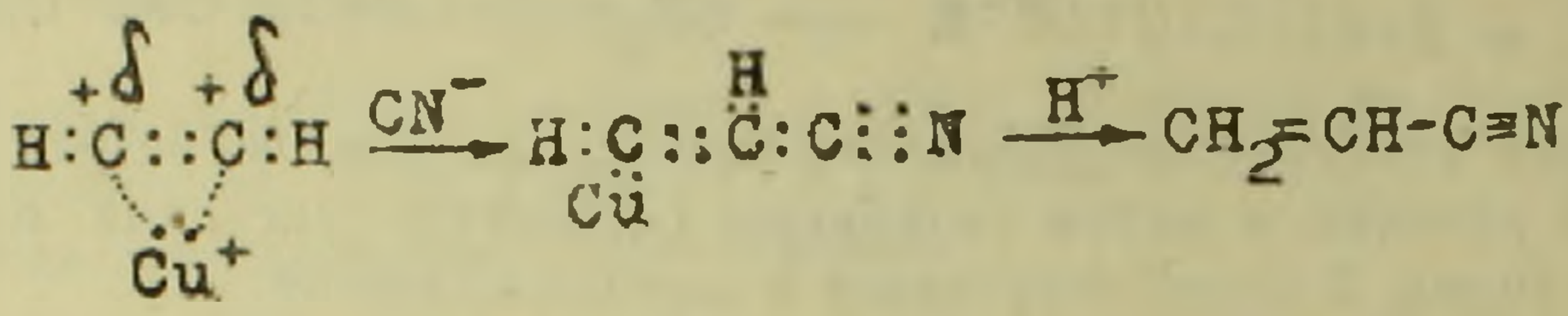
Таким же образом гидроксил ион с π-комплексом ацетилена дает уксусный альдегид по схеме:



Когда хлор ион встречается с π-комплексом ацетилена, образуется винилхлорид. Именно этим и объясняется тот факт, что в случае пропускания ацетилена через этот катализатор при большой концентрации хлор ионов образуется в основном винилхлорид с хорошим выходом:



Таким же механизмом можно объяснить образование акрилонитрила при совместном пропускании ацетилена с синильной кислотой через каталитический раствор однохлористой меди и хлористого аммония. Вследствие большой концентрации циан ионов по сравнению с ацетиленом (10:1) в основном образуются акрилонитрил.



Механизм димеризации через π-комплекс с однохлористой медью представляется аналогичным вышеописанному.

Выводы. 1. Предложен механизм полимеризации ацетилена через π-комплексы ацетилена, который хорошо объясняет:

а) причину образования продуктов полимеризации ацетилена в разных количествах, а также побочных продуктов.

б) общим для синтеза винилацетилена, акрилонитрила и винилхлорида в одном и том же каталитическом растворе является π-комплекс ацетилена.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ ԵՎ Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ

Ացետիլենի պոլիմերացման մասին

Առաջարկված է ացետիլենի պոլիմերացման նոր մեխանիզմ π-կոմպլեքսների միջոցով, որը պարզաբանում է պոլիմերացումից առաջացող բոլոր պրոդուկտների, ինչպես նաև կողմնակի նյութերի գոյացումը։

Վինիլացետիլենի, ակրիլոնիտրիլի և վինիլքլորիդի սինթեզի համար կատալիտիկ նույն լուծույթում ընդհանուրը հանդիսանում է π-կոմպլեքսը։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Ю. Ньюланд* и *Р. Фогт*, Химия ацетилена, 251—4 (1947). [2] *А. Е. Фаворский*, Изв. АН СССР, ОХН, 579 (1937). [3] *Густав Эглофф*, „The Reactions of Pure Hydrocarbons", 401 (1937). [4] *А. Клебинский, Л. Цурих, Н. Долгопольский*, Изв. АН СССР ОМЕН, № 2, 189—226 (1935). [5] *О. А. Чалтыкян*, ЖОХ, 18, 1626 (1948). [6] *Н. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, К. С. Моисеева, Ф. Б. Нанкина*, ЖПХ, 19, 1280 (1946). [7] *Рагнар, Вестин*, Acta Chem. Scandinavica, 3, 650 (1949); 7, 398, (1953). [8] *М. Дьюар*, J. Chem. Soc., 406, 777 (1947): А. Уернер, Nature, 160, 644 (1947); *А. Уольш*, J. Chem. Soc., 89 (1947). [9] *М. Дьюар*, „The Electronic Theory of Organic Chemistry", Oxford, 1949. [10] *А. Уольш*, J. Chem. Soc., 89 (1947).