

О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ НЕПОЛЯРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН и Ж. И. АБРАМЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 10 VII 1969

Обсуждается вопрос о роли растворителя в полимеризации ацетилена в присутствии гомогенных Со- и Ni-органических катализаторов. Установлено, что для полимеризации ацетилена необходимым условием является присутствие растворителей, способных к π -донорному взаимодействию с атомом металла. Этим условиям удовлетворяют, в основном, ароматические углеводороды. Они стабилизируют неустойчивые алкильные соединения переходного металла и в то же время содействуют активации ацетилена.

Табл. 2, библиограф. ссылки 14.

Установлено, что при полимеризации ацетилена на гетерогенном катализаторе, приготовленном из $TiCl_4$ и AlR_3 , в отношении эффективности растворители делятся на два ряда: менее активные насыщенные соединения (гептан, циклогексан, декалин) и активные ароматические углеводороды (бензол, тетралин).

Решающее влияние на процесс полимеризации не оказывают ни размер молекул растворителя, близких по природе, ни их полярность. Было высказано мнение, что эффективность растворителей связана с их адсорбционной способностью [1].

Влияние растворителей специфически проявляется и при полимеризации ацетилена в присутствии гомогенных Со- и Ni-каталитических систем. На гомогенном кобальтовом катализаторе $CoCl_2 \cdot AlR_3$ образование активного промежуточного соединения протекает почти во всех испытанных растворителях (гептан, циклогексан, толуол). Однако процесс полимеризации протекает только в бензоле и толуоле [2]. Аналогичные результаты получены и в присутствии каталитической системы $NiX_2 \cdot AlR_3$ [3]. Полученные данные кажутся несколько неожиданными, если учесть, что на этих же катализаторах полимеризация олефинов [5] и диенов [4] протекает практически с одинаковым успехом как в ароматических, так и в алифатических растворителях.

На примере гомогенной каталитической системы, образуемой из NiX_2 и $Al(изо-C_4H_9)_3$, будут обсуждаться некоторые аспекты роли растворителя в процессе полимеризации ацетилена.

При взаимодействии соединений типа MX_2 с алкильными соединениями алюминия происходит алкилирование переходного металла и частичное его восстановление. Нами выделены продукты взаимодействия ацетилацетоната никеля с триизобутилалюминием путем применения стабилизирующих лигандов [6].

В процессе полимеризации, если не присутствуют специальные электронодоноры, в стабилизации образующихся металлоорганических соединений должны принимать участие молекулы растворителя. Донорно-акцепторное взаимодействие π -электронов мо-

лекул ароматического растворителя и вакантных d-орбиталей переходного металла способствует стабилизации металлоорганического соединения [7].

Полученные нами данные позволяют предположить, что эффективность того или иного растворителя не обусловлена только его способностью стабилизировать алкильные соединения никеля. Благодаря возникшему донорно-акцепторному взаимодействию, происходит заполнение d-оболочки металла, повышается подвижность d-электронов, вследствие чего увеличивается его «дативный» характер. Повышение же дативности металла способствует процессу разрыхления молекул ацетилена и, тем самым, протеканию процесса полимеризации. Чем эффективнее дативное взаимодействие, тем выше каталитическая активность металла в процессе полимеризации ацетилена. Приведенные рассуждения подтверждают высказанное Моисеевым предположение относительно роли дативного взаимодействия в активации ацетилена при неполярных превращениях (циклоолигомеризация, полимеризация и др.) [8]. Недавно, изучая структуру комплексов толана с циклопентадиенилкарбонилниобием, Гусев и Стручков пришли к выводу о сильном дативном взаимодействии Nb → $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{Nb} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ [9].

Замена молекул растворителя на трифенилфосфин (ТФФ) или пиридин (П), которые являются одновременно донором и акцептором, приводит к уменьшению выхода полимера, как видно из таблицы 1.

Таблица 1

Выход полиацетилена в присутствии различных лигандов
($\text{NiCl}_2 : \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 = 3:1$, при 20° в 70 мл растворителя)

Растворитель	Лиганд (Л)	$\text{Cl}_2 : \text{Л}$	Выход полимера, г/г NiCl_2
Толуол	—	—	6,5
Гептан	—	—	слезы
Толуол	ТФФ	1:1	1,0
Толуол	ТФФ	1:3	—
Толуол	П	1:1	5,1
Толуол	П	1:10	—
Гептан	ТФФ	1:1	—
Гептан	П	1:1	—
Гептан + толуол	(1:1)		6,2
Гептан + толуол	(1:0,5)		1,2
Гептан + толуол	(1:0,5)		слезы

Таким образом, в присутствии П или ТФФ, которые сами могут вступать в дативное взаимодействие с атомом металла, ослабляется дативное взаимодействие последнего с ацетиленом, тем самым затрудняется активация последнего и выход полимера снижается. Ньюхолм [10] показал, что замена лиганда лигандом, обладающим худшим акцеп-

торным или лучшим донорным свойством, приводит к усилению дативного взаимодействия с остающимися π -акцепторами. Кроме того, пиридин может необратимо разрушить каталитический комплекс и возникнул определенные стерические затруднения, связанные с объемом молекул ТФФ.

Интересные результаты были получены при изучении полимеризации ацетилена на *бис*-(π -алл)Ni [11]. Полимеризация ацетилена в этом случае протекает одинаково и в гептане, и в толуоле. Известно, что *бис*-(π -алл)Ni, в отличие от алкильных соединений никеля, является достаточно устойчивым. Суммарный перенос заряда происходит в направлении от аллильных лигандов к металлу, заполняя при этом d-орбиты никеля и сильно увеличивая активность последнего в разрыхлении комплексно связанных молекул ацетилена. Поэтому в случае *бис*-(π -алл)Ni роль растворителя в этом смысле снимается.

Таблица 2

Потенциал ионизации некоторых растворителей
и выход полиацетилена в их присутствии

Растворитель	Потенциал ионизации, эВ	Выход поли- ацетилена, г/г NiCl ₂	Литера- тура
Гептан	10,6	—	13
Циклогексан	9,88	—	13
Хлорбензол	9,42	1,16	14
Бензол	9,24	2,3	14
Толуол	8,82	6,5	14
Этилбензол	8,76	1,4	14
<i>трет</i> -Бутилбензол	8,68	0,9	13
<i>м</i> -Ксилол	8,56	4,5	14
<i>о</i> -Ксилол	8,55	1,5	14

В качестве меры активности использованных растворителей были рассмотрены значения потенциалов ионизации, поскольку можно было предположить, что относительные донорные свойства должны быть функцией их ионизационных потенциалов. В таблице 2 приведены значения потенциалов ионизации ряда растворителей, обладающих, за исключением гептана и циклогексана, π -донорным свойством. Снижение потенциалов ионизации при переходе от алифатических растворителей к ароматическим удовлетворительно согласуется с нашими представлениями относительно способности растворителя выполнять роль донора электронов. При переходе от толуола к этил- и *трет*-бутилбензолу потенциал ионизации заметно снижается, следовательно, можно было бы ожидать, что в этом ряду при π -комплексной адсорбции легко будет расти делокализация π -электронов в свободные d-орбитали металла. Как видно из таблицы 2, несмотря на снижение потенциала ионизации в ряду толуол > этилбензол > ксилол, выход полимера снижается. Таким образом, однозначно связывать активность растворителя с донорными свойствами и потенциалом ионизации нельзя. Увеличение числа метиль-

ных заместителей снижает потенциал ионизации и, следовательно, способствует π -комплексной адсорбции. Но одновременное увеличение стерических затруднений и уменьшение сродства к электрону [12] оказывают противоположное действие. Очевидно, стерические затруднения и уменьшение сродства к электрону преодолевают положительное действие уменьшения потенциала ионизации. С другой стороны, можно предположить, что прочное связывание растворителя с центральным атомом затрудняет вытеснение их молекулами ацетилена.

Таким образом, можно сказать, что в полимеризации ацетилена растворитель выполняет существенную роль. С одной стороны, он стабилизирует промежуточно образующиеся никельорганические соединения, с другой—содействует активации ацетилена путем повышения дативно-сти центрального атома.

ԼՈՒՄԻՆԻՏԻ ՎԵՐԸ ԱՅՑՏԻԼԵՆԻ ՈՉ ՊՈԼՅԱՐ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ և Ժ. Ի. ԱՅՐԱԶՆԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոդվածում քննարկվում է լուծիչի դերի հարցը ացետիլենի պոլիմերացման ժամանակ համասեռ Co- և Ni- օրգանական կատալիզատորների ներկայությամբ: Հաստատված է, որ ացետիլենի պոլիմերացման ժամանակ անհրաժեշտ պայման է լուծիչի ներկայությունը, որն ընդունակ է մետաղի ատոմի հետ π -դոնոր փոխազդման: Այդ պայմանին բավարարում են արոմատիկ ածխաջրածինները: Նրանք կայունացնում են օրգանական միացության առաջացումը, միաժամանակ համագործակցում են ացետիլենի ակտիվացմանը կենտրոնական ատոմի դատիվությունը բարձրացնելու ճանապարհով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, В. Г. Подольяк, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 21, 25 (1968).
2. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, М. Ш. Григорян, Высокомол. соед., 10 А, 2012 (1968).
3. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 23, 608 (1970).
4. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН СССР, 135, 847 (1960).
5. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, А. И. Лещева, ДАН СССР, 172, 111 (1967).
6. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 23, 89 (1970).
7. И. И. Крицкая, Усп. хим., 35, 393 (1966).
8. И. И. Моисеев, Сб. «Проблемы кин. и кат.», 12, Изд. «Наука», Москва, 1968, стр. 36.
9. А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 10, 515 (1969).
10. Р. С. Ньюхолм, Усп. хим., 32, 354 (1963).
11. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Высокомол. соед., 12 А, 2462 (1970).
12. Катализ—стереохимия и механизм орг. реакций, Под ред. П. Вейса, Изд. «Мир», 1968, стр. 107.
13. Э. Стрейтвизер, Теория мол. орбит, Изд. «Мир», Москва, 1965, стр. 167.
14. В. И. Веденеев и др., Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, Москва, 1962.