

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. Хажакян

К вопросу о механизме каталитической димеризации
ацетилен

(Представлено Г. Х. Бунятяном 6. X. 1956)

Открытие в 1931 г. каталитической полимеризации ацетилен в водных растворах комплексов полухлористой меди (¹) дало толчок многочисленным исследованиям состава и каталитических свойств купрокомплексов вообще, так как выяснение роли последних в катализе интересно как для промышленности, так и для теории химических процессов.

Было установлено, что купрокомплексы являются специфическими катализаторами реакций ненасыщенных соединений (^{2, 9}). Как с практической, так и теоретической точек зрения наиболее важным является вопрос о составе кинетически-активного комплекса катализатор-субстрат. В частном случае каталитической димеризации ацетилен вопрос этот сводится к следующему: каков состав кинетически-активного купро-ацетиленового комплекса и каков механизм активации молекулы ацетилен в этом комплексе? Ньюланд (¹⁰), а также А. Е. Фаворский (¹¹), почти не затрагивая первого вопроса, делают предположения о механизме активизации ацетилен. А. Л. Клебанский (¹²) затрагивает оба вопроса, но приходит к неправдоподобному заключению о переходе протона от молекулы комплексно-связанного ацетилен к молекуле свободного с разрывом одной из тройных связей в последней. Свое предположение А. Л. Клебанский не обосновывает количественными данными.

О. А. Чалтыкян (¹³) справедливо предполагает, что расслабление и разрыв одной из тройных связей происходит в комплексно-связанной молекуле ацетилен (или какого-либо другого ненасыщенного соединения). Он находит, что составы выделенных в осадках и находящихся в растворе комплексов не идентичны и поэтому нельзя судить о составе кинетически-активного комплекса по анализу выделенных в твердом виде купро-ацетиленовых комплексов. Анализируя собственные и опубликованные в литературе данные, О. А. Чалтыкян приходит к заключению, что в водных растворах хлоридов полухлористая медь образует ряд ионных агрегаций (или нестойких комплексов) и

что с ацетиленом также образуется ряд комплексов различного состава. О. А. Чалтыкян эмпирически вывел уравнение изотермы растворимости ацетилена в кислых растворах купрохлоридных комплексов и показал, что растворимость ацетилена пропорциональна концентрации купрохлорида в растворе, т. е. на каждую молекулу комплексно-связанного ацетилена приходится один купроион (или купрохлорид, или комплексный купрохлоридный анион). Однако только функция растворимости ацетилена от состава раствора не является достаточным основанием для определения состава кинетически-активного купро-ацетиленового комплекса. На основании некоторых данных О. А. Чалтыкян заключает, что в кинетически активном, для реакции димеризации, комплексе на каждую молекулу ацетилена приходится *два иона* меди в отличие от комплексов винилацетилена, хлористого аллила^(5, 6), маленовой кислоты^(14, 15), и прочих ненасыщенных соединений.

Р. Вестин и его сотрудники в последние годы^(16, 17) также изучали растворимость ацетилена, для выяснения состава купроацетиленовых комплексов. Подтверждая правильность выведенного О. А. Чалтыкяном уравнения зависимости растворимости ацетилена от состава раствора, Вестин и сотрудники, на основании данных только растворимости, и то при 25°C, делают неправильные заключения о составе кинетически активного комплекса, предполагая в последнем один ион меди на одну молекулу ацетилена.

Однозначное определение состава кинетически-активного комплекса возможно только с помощью измерения скорости димеризации ацетилена в каталитических растворах различного состава и вывода уравнения зависимости каталитической активности от концентраций компонентов каталитического раствора в достаточно широком интервале последних.

Решению этой задачи и посвящена настоящая наша работа, результаты которой излагаются в данной статье.

Для исследования были приготовлены каталитические растворы такого состава, которые при температурах выше 40°C полимеризуют ацетилен с образованием, главным образом, винилацетилена, что было проверено особыми опытами. Собственные определения активности каталитических растворов производили путем статического измерения скорости абсорбции ацетилена. Чтобы исключить влияние диффузии на скорость абсорбции, раствор наносили на круги фильтровальной бумаги, расположенными многими этажами в специально сконструированном реакторе. Смачивание фильтровальных бумаг каталитическим раствором производилось в атмосфере инертного газа во избежание окисления полухлористой меди. Общая поверхность 1 г каталитического раствора в наших опытах равнялась около 120 см.² Скорость абсорбции измерялась при постоянном давлении по убыли объема газа.

Последняя определялась в первой стадии (при процессе комплексообразования) вертикальной газовой бюреткой, заполненной ртутью

и снабженной уравнительной грубкой для поддержания постоянного давления. Скорость второй стадии (димеризации) определялась в горизонтальной бюретке (в которую переходила вертикальная) с внутренним диаметром 2 мм. Весь аппарат, собранный на шлифах, был помещен в воздушный термостат, поддерживающий постоянную температуру с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Рядом с реактором находился сосуд с раствором карбоната калия с упругостью пара, равной таковой каталитического раствора. Сосуд этот соединялся вакуумным краном с реактором. Особым манометром сначала измерялась упругость паров воды над каталитическим раствором в реакторе, затем, открывая кран сосуда, система откачивалась. Наконец, закрывая кран, ведущий к насосу, и кран сосуда, снова измерялась упругость пара в реакторе. Обычно упругость пара при этом заметно не менялась.

Ацетилен впускали в систему с таким расчетом, чтобы его парциальное давление от опыта к опыту оставалось одним и тем же (общее давление, указываемое манометром, равнялось давлению пара плюс парциальное давление ацетилена). Управление аппаратом осуществлялось дистанционно.

Данные измерений в координатах Δv (уменьшение объема в мл) — время t в минутах наносили на график. Кривые $\Delta v - t$ состояли из двух участков: быстро поднимающегося криволинейного (комплексобразования) и медленно поднимающегося, почти прямолинейного (димеризация).

Так как по мере димеризации парциальное давление винилацетилена медленно поднималось (заметное при больших глубинах реакций), то для нахождения истинной, не искаженной продуктами реакции, скорости абсорбции строили новый график в координатах $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ против времени t , имеющий вид падающей во времени кривой с конечным прямолинейным участком. При экстраполивании последнего получалась искомая величина $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$, которая и является весьма чувствительной мерой активности катализатора.

Измерения скорости абсорбции ацетилена производились при 60°C в каталитических растворах, содержащих полухлористую медь от 13 до 32 весовых процентов, хлористый аммоний от 17 до 22% и хлористый водород 0,11 мол./1000 г воды.

При поглощении ацетилена катализаторы этих составов ни в одном случае не образовывали фиолетового комплекса и не выделяли осадков при 60°C . Погрешность в определении $W_0 = \left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$ для различных опытов с одним и тем же составом катализатора не превышала 6%.

В табл. 1 приведены данные наших измерений. Концентрации компонентов каталитического раствора выражены в молях на 1000 г

воды. В таблице приведены также отношения числа молей CuCl к сумме молей хлоридов ($m_{\text{CuCl}} + m_{\text{NH}_4\text{Cl}} + m_{\text{HCl}}$), а также квадрат этого отношения.

Таблица 1

Каталитическая активность (по отношению к димеризации ацетилена)
растворов различного состава

№ со- става	Состав катализаторов в мол./1000 г воды				$\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{Cl}^-}} = x$	x^2	Начальная ско- рость димери- зации $W_0 = \left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$	$\frac{W_0}{x}$	$\frac{W_0}{x^2}$
	m_{CuCl}	$m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	m_{HCl}	m_{Cl^-}					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,94	5,80	0,11	7,85	0,247	0,061	0,0062	0,025	0,10
2	2,88	6,86	0,11	9,85	0,292	0,085	0,0081	0,028	0,10
3	2,88	6,35	0,11	9,34	0,308	0,095	0,0096	0,031	0,10
4	2,86	5,80	0,11	8,77	0,326	0,106	0,0131	0,040	0,12
5	2,88	5,77	0,11	8,76	0,328	0,108	0,0141	0,043	0,13
6	2,88	5,53	0,11	8,52	0,338	0,114	0,0151	0,045	0,13
7	2,88	4,86	0,11	7,85	0,367	0,135	0,0168	0,046	0,12
8	5,31	5,80	0,11	11,22	0,473	0,224	0,0232	0,049	0,10

В катализаторах № 1, 4 и 8 поддержаны постоянными концентрациями хлористого аммония и кислоты, варьированы концентрации полухлористой меди. В катализаторах № 2, 3, 5, 6 и 7 постоянны концентрации полухлористой меди и кислоты, переменны концентрации хлористого аммония. Кислотность во всех катализаторах была постоянной. Отношение $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{Cl}^-}} = x$ постепенно возрастает от 0,247 до 0,473, т. е. в два раза. Числа графы 9 показывают, что отношение скорости димеризации к $x = \frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{Cl}^-}}$ остается не постоянным, а систематически возрастает от 0,025 до 0,049, т. е. скорость димеризации не пропорциональна x . Числа графы 10 показывают практическое постоянство отношений $\frac{W_0}{x^2}$, т. е. скорость димеризации прямо пропорциональна квадрату концентрации хлор иона (строгого постоянства $\frac{W_0}{x^2}$ собственно нельзя и было ожидать, так как на каталитическую активность должны влиять и $\frac{m_{\text{CuCl}}}{m_{\text{HCl}}}$, а также изменения отношения коэффициентов активностей ионов).

Необходимо отметить, что количество ацетилена, пошедшего на комплексообразование, было равно от 2,0 мл до 3,5 мл в зависимости от состава, т. е. во много раз больше (примерно на два порядка), чем вошедшее в реакцию количество ацетилена в минуту.

Обсуждение результатов. Допустим, что кинетически активный для димеризации купроацетиленовый комплекс на каждую молекулу ацетилена содержит „*n*“ молекул CuCl , и что этот комплекс образовался путем вытеснения „*l*“ ионов хлора. При таком допущении скорость димеризации ацетилена W_0 выразится следующим уравнением:

$$W_0 = K[\text{C}_2\text{H}_2]^2 \cdot \frac{[\text{CuCl}]^n}{[\text{Cl}^-]^l} = K\alpha P_{\text{C}_2\text{H}_2} \frac{[\text{CuCl}]^n}{[\text{Cl}^-]^l}$$

(где $[\text{C}_2\text{H}_2]$ — концентрация ацетилена, $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$ — парциальное давление ацетилена, α — коэффициент распределения, являющийся постоянной величиной при постоянной температуре. $[\text{CuCl}]$ и $[\text{Cl}^-]$ — аналитические концентрации этих веществ).

Так как в условиях наших опытов $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = \text{Const.}$, то скорость димеризации $W_0 = \left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_{t \rightarrow 0}$ должна быть пропорциональной отноше-

нию $\frac{[\text{CuCl}]^n}{[\text{Cl}^-]^l}$. Из данных табл. I видно, что значения *n* и *l*

весьма близки к 2, т. е. кинетически активный купроацетиленовый комплекс содержит два иона меди на одну молекулу ацетилена, и что при образовании этого комплекса вытесняются два иона хлора. (Зависимость скорости димеризации от концентрации кислоты в настоящей работе не изучалась).

Тот факт, что в реакцию вступает незначительная доля комплексно-связанного ацетилена, указывает на весьма малую концентрацию кинетически-активного комплекса, между тем как подавляющее большинство растворенного ацетилена находится в комплексе, в котором на одну молекулу ацетилена приходится один ион меди.

Последний является по-видимому стойким соединением. Смещение спектра поглощения в сторону видимой части (образование желтого комплекса) указывает на слабую связь $\text{C} \dots \text{Cu}$. По-видимому второй ион меди, вступая в комплекс, образует с ацетиленом значительно менее прочную связь и именно этот ион и обуславливает ослабление и разрыв одной из тройных связей.

Выражаю искреннюю благодарность профессору О. А. Чалтыкяну за постоянный интерес и систематические обсуждения результатов при выполнении настоящей работы.

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова.

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ

Ա. ԳԵՆՏԻԼԵՆԻ ԿԱՏԱՎԻՐՈՒԹՅԱՆ ԳԻՄԵՐՈՒՄԱՆ ՈՒՆԻԹԱՆԻՐՈՒԹՅԱՆ ԻՏԱՐԳԻ ՀՄԵՐՉԵ

Ա. Գեոտիլենի կատավիրոթիկ գիմերման մեխանիզմն ուսումնասիրելու համար ինչպես պրակտիկ, այնպես էլ թեորետիկ տեսակետից կարևոր է իմանալ թե ինչ բաղադրութունն ունի կինետիկորեն ակտիվ կուպրոացետիլենային կոմպլեքսը և ինչ մեխանիզմով է ակտիվանում ագետիլենի մոլեկուլան այդ կոմպլեքսում:

Ներկա աշխատութիւնը նվիրված է այդ հարցին: Ացետիլէնի հաստատուն պարօգիտ ճնշման տակ և կատալիզատորի բարակ շերտերում չափված է ացետիլէնի դիմերման արագութիւնը տարրեր բաղադրութեան կատալիտիկ լուծույթներում, որտեղ պղնձի քլորիդի կոնցենտրացիայի հարաբերութիւնը ազատ քլոր իոնների կոնցենտրացիային տատանվել է 0,247 մինչև 0,473, այսինքն մոտ երկու անգամ:

Ացետիլէնի դիմերման արագութիւնը հաշվել է հետևյալ բանաձևով՝

$$W_0 = [C_2H_2]^2 \frac{[CuCl]^n}{[Cl^-]^1} = K_2 PC_2H_2 \frac{[CuCl]^n}{[Cl^-]^1}$$

որտեղ W_0 — ացետիլէնի դիմերման արագութիւնն է, $[C_2H_2]$ — ացետիլէնի կոնցենտրացիան, $[PC_2H_2]$ — ացետիլէնի պարօգիտ ճնշումը,

n — բաշխման գործակիցը, որը ճաստատուն ջերմաստիճանի տակ հաստատուն մեծութիւնն է,

$[CuCl]$ և $[Cl^-]$ տվյալ նյութերի անալիտիկ կոնց նտրացիան:

Քանի որ փորձերի ընթացքում PC_2H_2 հաստատուն է մնացել, ապա դիմերման

արագութիւնը՝ $W_0 = \left(\frac{\Delta v}{\Delta t} \right)_{t=0}$ պիտի համեմատական լինի $\frac{[CuCl]^n}{[Cl^-]}$ հարաբերու-

թյանը:

Փորձի տվյալներից բխում է, որ „n“-ի և „1“-ի արժեքները շատ մոտ են երկուսի, այսինքն կինետիկորեն ակտիվ կուպրոացետիլէնային կոմպլեքսը պարունակում է երկու մոլեկուլ պղինձ յուրաքանչյուր մեկ մոլեկուլ ացետիլէնին և որ այդ կոմպլեքսը առաջանալիս արտամղվում է երկու քլոր իոն:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ И. Ньюланд, В. Калькот, Ф. Довнинг, J. Am. Soc. **53**, 4197, (1931); **56**, 1625 (1934). ² В. Каротерс, J. Am. Soc. **54**, 4066, (1932). ³ Р. Кеннер, Л. Андре, J. Org. Ch. **13**, 208, (1948). ⁴ В. Каротерс, J. Am. Ch. Soc. **69**, 2230, (1947). ⁵ Л. Гач, Р. Эст, J. Am. Ch. Soc. **67**, 1732, (1945). ⁶ Л. Гач, Робертс, J. Am. Ch. Soc. **68**, 1196 (1946). ⁷ Л. Батеман, Е. Гугес и С. Ингольд, J. Am. Ch. Soc. **60**, 3080, (1938). ⁸ В. Шульц и И. Е. Мабан, С. А. 205е (1948). ⁹ Т. Фаворская ЖОХ, **9**, 386, (1939). ¹⁰ И. Ньюланд, там же, а так же Ньюланд и Фогт, „Химия ацетилена“, 251, (1947). ¹¹ А. Фаворский, Промышленность органической химии, **3**, 131, (1937). ¹² А. Клебанский, Государственный институт прикладной химии, Сборник статей 359, (1939). ¹³ О. А. Чалтыкян, ЖОХ **18** 1626, (1948). ¹⁴ Л. Андре J. Am. Chem. Soc. **70**, 3261, (1948). ¹⁵ Л. Андре, Р. Кеффер и Р. Кеннер, J. Am. Ch. Soc. **71**, 2381, (1949). ¹⁶ Р. Вестин, Зоммерзало и Мюллер, Acta Chem. Scand. **7**, 745, (1953). ¹⁷ Р. Вестин, Лофман, Acta Chem. Scand. **7**, 398, (1953).