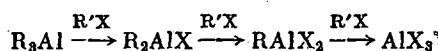


ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С ХЛОРИСТЫМ ЭТИЛОМ
В СВЯЗИ С ПРОЦЕССОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск, П. И. Долгопольская

Процесс ионной полимеризации ненасыщенных мономеров часто проводится в среде полярных растворителей, что способствует ускорению реакции и повышению молекулярного веса полимера. Для катионной полимеризации широкое распространение в качестве растворителей получили хлоралкилы. При полимеризации под влиянием комплексов с участием алюминийорганических соединений в присутствии галоидных алкилов в определенных условиях не исключена возможность образования алкилалюминиймоногалогенидов, ди- и, наконец, тригалогенидов алюминия [1]:



Эти соединения являются эффективными катионными катализаторами, причем активность резко возрастает, начиная с $RAIX_2$. [2—4].

Представлялось важным изучить процесс взаимодействия между алюминийорганическими соединениями и хлористым этилом и выяснить условия, способствующие протеканию этой реакции.

Далиг с сотрудниками [5] отмечают, что сесквихлорид алюминия и этилалюминийдихлорид участвуют достаточно легко в обмене с хлористым этилом; с диэтилалюминийхлоридом реакция протекает только при более высокой температуре (выше 80°) *. Взаимодействие хлористого этила с алюминийорганическими соединениями приводит к постепенному уменьшению алкильных групп, связанных с атомом алюминия. В связи с этим представлялось возможным оценивать глубину протекания реакции по количеству углеводорода, выделяющегося при разложении реакционной смеси водой. В наших опытах хлористый этил и определенное количество алюминийорганического соединения в инертном растворителе

Таблица 1

Взаимодействие алюминийорганических соединений с хлористым этилом

Алюминийорганический компонент	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Молярное отношение хлористый этил : алюминий-органическое соединение	Концентрация алюминийорганического соединения	
				начальная, моль/л	конечная моль/л
Триэтилалюминий	50	72	30	0,64	0,61
Диэтилалюминийхлорид	35	240	28	0,48	0,49
То же	50	5	28	0,48	0,47
» »	50	45	28	0,48	0,44
» »	50	72	28	0,48	0,49

* Незадолго до опубликования настоящего сообщения появилась работа А. Г. Позамантира и М. Л. Генусова [11], в которой показано, что диэтилалюминийхлорид и триэтилалюминий практически не взаимодействуют с хлористым этилом даже при 100° в течение длительного времени. Реакция изучалась в отсутствие растворителей.

(в октане) нагревали в запаянной ампуле при заданной температуре. После окончания реакции хлористый этил удаляли в вакууме и определяли концентрацию алюминийорганического соединения волюметрическим методом. Данные представлены в табл. 1.

Полученные результаты показывают, что в выбранных условиях обменная реакция практически не протекает. Далее нами было изучено взаимодействие алюминийорганических соединений с хлористым этилом в присутствии ароматических углеводородов. В случае триэтилалюминия введение в реакционную смесь некоторого количества бензола не оказывает влияния на процесс. Однако с диэтилалюминийхлоридом в присутствии ароматических соединений между компонентами смеси, по истечении некоторого времени, происходит весьма энергичная реакция: исходный бесцветный гомогенный раствор интенсивно желтеет и расслаивается; при вскрытии ампулы обильно выделяется хлористый водород и, как показал анализ, алюминийорганическое соединение полностью разрушается. Результаты опытов, проведенных в присутствии ароматических соединений, собраны в табл. 2.

Таблица 2

**Реакция алюминийорганических соединений с хлористым этилом
в присутствии ароматических углеводородов**

(Растворитель — октан; молярное отношение — хлористый этил :
: алюминийорганический компонент = 28)

№ опытов	Алюминийорганический компонент	Ароматический углеводород	Температура реакции, °C	Время реакции, часы	Концентрация реагирующих соединений			
					молярное отношение ароматического углеводорода : алюминийорганическое соединение	алюминийорганическое соединение, моль/л	% от исходной	
начальная	конечная	% от исходной						
6	Триэтилалюминий	Бензол	50	72	12	0,64	0,60	94
7			80	50	12	0,64	0,59	93
8	Диэтилалюминий-хлорид	Бензол	20	27	12	0,48	0	—
9			35	12	12	0,48	0	—
10			50	2	12	0,48	0	—
11			20	120	3	0,48	0	—
12			50	20	3	0,48	0	—
13		Ксиол	20	5	12	0,51	0	—
14			50	~0,5	12	0,51	0	—
15			50	4	3	0,51	0	—
16		Нафталин	50	10	2	0,51	0	—
17	Диэтилалюминий-хлорид + триэтиламин (молярное отношение 1:1)	Ксиол	50	8	12	0,51	0,52	102

Контрольные опыты, проведенные в отсутствие хлористого этила

18	Диэтилалюминий-хлорид	Бензол	80	50	12	0,48	0,46	95
19		Ксиол	140	6	14	0,61	0,61	100

Как следует из приведенных данных, реакция между диэтилалюминийхлоридом и ароматическими углеводородами в отсутствие хлористого этила не протекает. Разрушение алюминийорганического соединения происходит лишь в смеси, содержащей хлористый этил и ароматический углеводород, даже если относительное количество последнего невелико.

На способность фенилалюминийдигалогенидов катализировать для определенных систем реакций типа Фриделя — Крафтса указывает Вдов-

цова [6]. Как показано Николеску с сотр. [7], сесквибромид алюминия вызывает подобно хлористому алюминию реакцию алкилирования ароматических соединений циклогексеном. Полученные в настоящей работе результаты указывают на вероятность образования комплекса алкилалюминийгалогенида с ароматическим углеводородом, который обусловливает далее протекание реакции конденсации с хлористым этилом, аналогично катализаторам Фриделя-Крафтса. Выделяющийся в результате этого взаимодействия хлористый водород вызывает разрушение алюминийорганического соединения и приводит, в конце концов, к образованию хлористого алюминия. Введение в систему третичного амина, являющегося более активным комплексообразующим агентом по отношению к алюминийорганическому соединению, чем ароматические углеводороды, исключает развитие указанной реакции (см. табл. 2, опыт 17). Природа ароматического соединения заметным образом влияет на скорость реакции, причем характер влияния аналогичен таковому для процессов алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Известно [8], что при смешении AlCl_3 или RAlCl_2 с AlR_3 очень быстро протекает реакция диспропорционирования с образованием соответствующих алкилалюминийгалогенидов. Можно полагать, что в растворе диалкилалюминийгалогенида в связи с равновесием



содержится некоторое количество активного катионного катализатора — алкилалюминийдигалогенида. В случае справедливости этого предположения добавка AlR_3 должна вести к смещению равновесия в сторону R_2AlCl , т. е. к уменьшению катионной активности системы. Действительно, при введении триэтилалюминия (0,5 моля на 1 моль диэтилалюминийхлорида) в систему, содержащую хлористый этил, ксиол и диэтилалюминийхлорид, реакция между компонентами смеси не идет и концентрация активного алюминийорганического соединения после нагревания в течение 100 час. при 50° практически не меняется.

Полученные данные позволяют предположить, что соединением, ответственным за рассмотренное выше взаимодействие между алюминийорганическими компонентами и хлористым этилом, является этилалюминийдихлорид. При проведении полимеризации под влиянием некоторых систем типа Циглера в растворе в хлористом этиле в присутствии ароматических углеводородов в связи с образованием алкилдигалогенидов алюминия или хлористого алюминия возникает возможность развития катионного процесса. Полученные нами результаты показывают, что дополнительное введение в подобную систему триэтилалюминия может исключить протекание реакций такого рода в ходе процесса полимеризации.

Экспериментальная часть

Работа проведена в условиях, исключающих попадание в реакционную систему кислорода и влаги. Растворители — октан, бензол, ксиол — тщательно очищали серной кислотой, сушили хлористым кальцием, кипятили над металлическим натрием, перегоняли и хранили в атмосфере инертного газа. Хлористый этил (наркозный) сушили гидридом кальция, дважды перегоняли в вакууме. Нафталин (товарный продукт) перекристаллизовывали из спирта и сушили в вакууме; т. пл. 127° (по литературным данным т. пл. 127°). Триэтиламин (товарный продукт) сушили калиевой щелочью и гидридом кальция, перегоняли и хранили в атмосфере инертного газа, т. кип. $90-90,5^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,4005$, по литературным данным [9] т. кип. $89,35^\circ/760$ мм, $n_D^{20} 1,4010$. Триэтилалюминий — 25 %-ный раствор в высококипящем бензине (товарный продукт).

Диэтилалюминийхлорид выделяли из сесквихлорида по описанной методике [10]. В работе использовали фракцию с т. кип. $61-62^\circ/1$ мм. Анализ диэтилалюминийхлорида на содержание хлора проводили следующим образом. Навеску (0,6695 г) в тонкостенной ампуле вносили в сосуд Шленка, содержащий 25 мл октана. Отмеренное количество раствора алюминийорганического соединения разлагали на холода раствором щелочи. Количество хлора определяли аргентометрическим титрованием. Найдено хлора 0,1927; 0,1940 г. Вычислено для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 0,1952 г.

Выводы

Показано, что триэтилалюминий в растворе в октане или в бензоле и диэтилалюминийхлорид в октане не реагируют с хлористым этилом при температуре до 80°. В присутствии ароматических углеводородов диэтилалюминийхлорид взаимодействует с хлористым этилом при 20—50° с образованием катионных катализаторов — алкиалюминийхлорида и хлористого алюминия. Введение в систему триэтилалюминия исключает развитие этой реакции.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Позамантири, Высокомолек. соед., 2, 1026, 1960.
2. Е. Н. Кропачева, Б. Н. Долгоплоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Головова, Ж. общ. химии, 29, 1853, 1959.
3. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. М. Геллер, Я. М. Розинеер, Высокомолек. соед., 1, 1844, 1959.
Б. А. Долгоплоск, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 346.
4. G. Natta, G. Dall'asta и др., Angew. Chem. 71, 205, 1959.
5. W. Dahlig, S. Pasynkiewicz, Roczn. chem., 34, 1197, 1960.
6. Е. А. Здовцова, Труды Ереванского университета, Новая серия, выпуск XLIII. Химич. науки, кн. 6, стр. 54, Ереван, 1953 г.
7. И. В. Николеску, М. Иову, Г. П. Никушин. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 94.
8. A. Grossé, J. Mavity, J. Organ. Chem., 5, 106, 1940; R. Ziegler, W. Kroll, Liebigs Ann. Chem., 629, 167, 1960.
9. А. Вайсберг, Э. Проккауэр и др., Органические растворители, Изд. ии. лит., М., 1958 г., стр. 213.
10. K. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18, 186, 1956.
11. А. Г. Позамантири, М. Л. Генусов, Ж. общ. химии, 32, 1175, 1962.

INTERACTION OF ORGANOALUMINUM COMPOUNDS WITH ETHYL CHLORIDE IN CONNECTION WITH THE POLYMERIZATION PROCESS

E. B. Milovskaya, B. A. Dolgoplosk, P. I. Dolgopol'skaya

С у м м ы

The interaction of triethylaluminum and diethylaluminum chloride with ethyl chloride in octane or aromatic hydrocarbon solutions has been investigated. It has been shown that no exchange reaction between triethylaluminum and the alkyl halide takes place until a temperature of 80° has been reached. In the case of diethylaluminum chloride and ethyl chloride in the presence of aromatic hydrocarbons (benzene, xylene, naphthalene) an energetic reaction takes place between the components, leading to the formation of catalysts of the cationic type ($RAICl_2$, $AlCl_3$). Thus for molar ratios of aromatic hydrocarbon: organoaluminum component = 3 and of ethyl chloride: organoaluminum compound = 28 the highest effect was observed for xylene. The introduction of triethylaluminum to the system excludes the development of the above reaction. The results of this study show that the polymerization process in ethyl chloride under the influence of Ziegler catalysts can under certain conditions be complicated by the development of cationic processes.