

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

## СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 11

УДК 678.76:541.64:662.766

### НИЗКОВАЛЕНТНЫЕ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян

В последнее время внимание исследователей привлекают гомогенные катализические системы, получаемые взаимодействием соединений переходных металлов IV—VIII групп, содержащих незаполненные  $d$ -орбитали, с металлоорганическими соединениями I и III групп, поскольку изучение механизма стереоспецифического катализа в гомогенных системах значительно легче, чем в гетерогенных.

Гомогенные катализаторы, полученные из  $\text{CoCl}_2(\text{NiCl}_2)$  и триалкилалюминия, являются активными катализаторами стереоспецифической полимеризации ацетилена. В качестве модельных соединений при изучении механизма действия катализической системы  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  могут служить  $\pi$ -аллильные соединения никеля, которые обладают определенной устойчивостью по сравнению с алкильными соединениями переходных металлов. Свойство  $\pi$ -аллильных соединений переходить в  $\sigma$ -аллильные определяет высокую катализитическую активность таких соединений в реакциях полимеризации. В этом отношении они могут моделировать промежуточно образующиеся никельалкильные соединения при полимеризации ацетилена на системах дигалогенид никеля — триалкилалюминий.

Интерес к использованию  $\pi$ -аллильных систем в качестве катализаторов полимеризации ацетилена связан с тем, что данные, касающиеся превращения ацетилена на этих системах, в литературе практически отсутствуют [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования полимеризации ацетилена и фенилацетилена на  $\pi$ -аллильных системах, без добавок и в присутствии различных электронно-донорных веществ.

#### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Диаллилникель (ДАН) получали из  $\text{NiBr}_2$  и  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{MgCl}$  в абсолютном диэтиловом эфире при  $-10$ — $-45^\circ$  [2] в инертной атмосфере. Раствор отделяли фильтрованием и отгоняли эфир на низкотемпературной колонке в вакууме. Желтый  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  растворяли в толуоле и анализировали. Полученный раствор содержит только следы галогена. Дикротиленникель (ДКН) получали из  $\text{NiBr}_2$  и кротилямагнийхлорида аналогичным образом. Кротиленникельиодид (КНИ) получали по методу [3]. Ацетилен очищали и сушили по [4]. Фенилацетилен получали из стиролбромида по [5] и очищали ректификацией. Во всех случаях употребляли сухие, дегазированные растворители; толуол — спиритуационный.

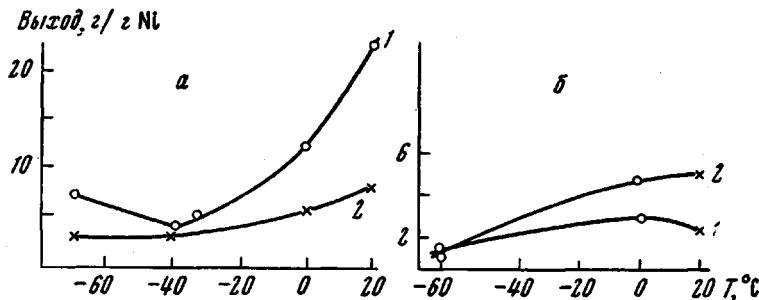
Никель анализировали трилонометрически [6], галогены — методом Фольгарта. Состав реакционной смеси и выходящих из реактора газов определяли хроматографически, на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Опыты проводили в трехтрубном реакторе, снабженном обратным ходильником, термометром и трубкой для подачи газа. Определенное количество диаллилникеля (ДАН) вводили в реактор, куда предварительно заливали 70 мл толуола. Все операции проводили в атмосфере инертного газа. Через 3—5 мин. вводили мономер. По окончании опыта раствор фильтровали, осадок промывали последовательно ацетоном, бензolem, 10%-ной соляной кислотой в метаноле и затем метанолом. Полученный полимер сушили в вакууме при  $80^\circ$ . Из фильтрата в вакууме удаляли растворитель; из оставшейся красной, вязкой жидкости при добавлении петролейного эфира и охлаждении выпадают оранжевые кристаллы (в случае фенилацетиlena). Полученный полифенилацетилен не плавится, температура размягчения  $175$ — $180^\circ$ . Молекулярный вес (криоскопически) 1040.

## Результаты и их обсуждение

По мере пропускания ацетилена в реакционную среду (катализатор + растворитель) желтый цвет раствора ДАН переходит в красный, после чего медленно темнеет и через 5—6 мин. становится черным. Продуктами реакции в интервале температур 20—70° являются черный полимер ацетилена и его циклический тример — бензол. ИК-спектр полученного полимера аналогичен спектрам других поливиниленов (имеется слабое поглощение в области 1600 и 1010  $\text{cm}^{-1}$ ).

Как видно из рисунка, лучший выход полимера достигается при 20°. С понижением температуры выход полимера и бензола понижается.

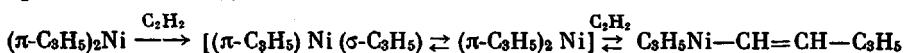


Зависимость выхода полимера (1) и бензола (2) от температуры. Катализаторы — диаллилникель (а) и дикротиленникель (б)

При замене ДАН на ДКН выход полимера в тех же условиях значительно уменьшается (от 23 до 2 г/г Ni).

С целью сравнения в качестве катализатора был использован КНИ. Красный раствор КНИ в бензole по мере пропускания ацетилена темнеет и через 5—7 мин. при 50° наблюдается выпадение черного осадка. Эти опыты показали, что характер превращения ацетилена в присутствии КНИ, такой же как и на ДАН с той только разницей, что вместо бензола в этом случае с хорошим выходом образуется линейный олигомер ацетилена. В ИК-спектре олигомера имеются полосы поглощения 1600, 1270, 1096 и 1720  $\text{cm}^{-1}$ ; последняя полоса указывает на способность олигомера окисляться на воздухе. Стабильность  $\pi$ -аллильных соединений во многом определяется природой аллильного лиганда.  $\pi$ -Металлильные производные отличаются высокой стабильностью; несимметричная  $\pi$ -кротильная система менее стабильна, чем незамещенная аллильная [7]. Может быть, этим объясняется уменьшение выхода продуктов превращения ацетилена на ДКН.

Как известно, в ДАН имеется полная симметрия трех атомов углерода [8]. Присутствие в  $\pi$ -аллильных системах лигандов с сильным полем действия нарушает эту симметрию и тем самым содействует переходу  $\pi$ -аллильной группы в  $\sigma$ -аллильную [9]; этот переход благодаря невысокой энергии делокализации осуществляется сравнительно легко. При координации ацетилена, способного к образованию кратных связей с металлом, происходит частичная изомеризация  $\pi$ -аллильного комплекса в  $\sigma$ -металлоорганическое соединение



Взаимодействие низколежащей разрыхляющей орбитали ацетилена с заполненной  $d$ -орбиталью никеля, т. е. образование дативной связи  $\text{Ni}\rightarrow\begin{smallmatrix}\text{CH} \\ \text{CH}\end{smallmatrix}$ ,

приводит к сильному разрыхлению молекулы ацетилена и облегчает вторую стадию — внедрение молекулы ацетилена по связи  $\text{Ni}-\text{C}$ . При такой схеме полимеризации в образовавшемся полимере спектрально должна об-

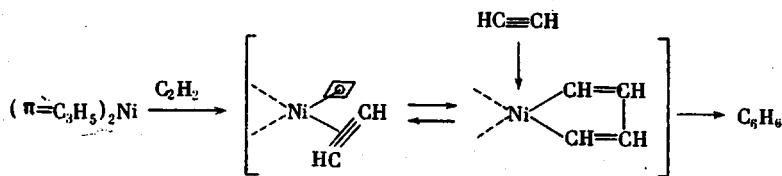
наруживаться концевая аллильная группа, учитывая, что обычно коэффициент полимеризации ацетилена не превышает 40. Однако в ИК-спектре полученного полиацетилены полосы, характеризующие аллильную группу, отсутствуют, что можно объяснить плохим разрешением спектра или другим механизмом полимеризации. В последнем случае можно предположить, что π-комплекс ацетилена преобразуется в этинилгидридную форму [10], либо имеет форму карбена. В обоих случаях образуется новая связь Ni—C, по которой может осуществляться рост цепи.

Серия проведенных опытов показала, что фенилацетилен на ДАН образует полимер, в ИК-спектре которого обнаружены полосы валентных  $\text{C}=\text{C}$  ( $1600, 1492, 1452 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1040, 1080$  и  $680 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний связей C=C монозамещенного бензольного кольца. Кроме этих, интенсивная полоса поглощения замечена в области  $885 \text{ см}^{-1}$ ; эта полоса отнесена к смеси 1,3,5- и 1,2,4-трехзамещенных бензолов. Слабое поглощение в области  $908 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, указывает на то, что аллильная группа входит в полимерную цепь в качестве концевой группы. ИК-спектр полифенилацетиленов, полученного на ДКН, аналогичен вышеописанному, однако в нем отсутствует полоса  $885 \text{ см}^{-1}$ .

Учитывая эти данные при выборе возможного механизма полимеризации, предпочтение следует отдать процессу с внедрением молекул ацетилена по связи Ni—C.

Что же касается образования бензола, то оно может протекать по механизму [11] с включением трех молекул ацетилена и дальнейшей циклизацией.

Поскольку на примере катализитической системы триалкилалюминий —  $\text{NiCl}_2$  было установлено, что при увеличении соотношения  $\text{Al} : \text{Ni} > 6$ , т. е. с увеличением возможности полного восстановления никеля, возрастает соотношение бензол : полимер, нам представляется более вероятным образование бензола по схеме



Отдать предпочтение какой-либо из промежуточных форм затруднительно. В случае комплексов толана с другими переходными металлами показано, что образование тримера происходит как через циклобутадиено-ый комплекс [12], так и металлоциклический [13, 14].

Превращение ацетилена на ДАН в присутствии различных электронно-донорных добавок (ЭДД) ( $20^\circ, 70 \text{ м.м.толуола}$ )

ЭДД	Молярное соотношение ЭДД : НАД	Выход, % Ni		ЭДД	Молярное соотношение ЭДД : НАД	Выход, % Ni	
		- ион	- гидр			- ион	- гидр
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1 : 2	27	18	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1 : 8	12,1	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1 : 7	25	13	$\alpha,\alpha'$ -Диширидинил	1 : 2,5	3,6	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1 : 10	4,6	5	1,2-ДП-2-этил	1 : 2,5	2	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1 : 6	33,5	127	$\gamma,\gamma'$ -Диширидинил	1 : 2,5	6	0,7

При добавлении фосфинов (до определенного предела) к ДАН выход продуктов превращения ацетилена возрастает (таблица).

Присутствие лигандов в координационной сфере ДАН в зависимости от их донорно-акцепторных свойств может существенно влиять на процесс активации ацетилена. Как видно из таблицы, в случае  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  выход

полимера возрастает, в случае же  $(C_6H_5)_3P$  резко увеличивается количество образующегося бензола. Большие выходы продуктов при соотношении  $(C_6H_5)_3P : Ni$  до 7 опровергают представление о том, что каждая молекула фосфина занимает одно координационное место около атома никеля и уменьшает количество координированных молекул ацетилена. Лиганды органофосфинов необходимо рассматривать по их способности вступать в электронные взаимодействия с  $d$ -орбиталами металла. От эффективности заполнения  $d$ -орбитали металла зависит активность катализатора в процессе полимеризации.

Интересно отметить, что гомогенная катализическая система из триалкилалюминия и  $NiCl_2$  образуется как в алифатических, так и в ароматических растворителях. При замене инертного газа на ацетилен происходит координация ацетилена на никеле (о чем свидетельствует изменение характера поглощения в видимой области), однако полимеризация протекает только в ароматических растворителях. На основании полученных экспериментальных данных можно было сделать вывод, что для полимеризации ацетилена на гомогенных катализаторах типа переходный металл + + триалкилалюминий необходимо наличие таких лигандов (в частности растворителя), которые являются в основном  $\pi$ -донорами электронов. В их присутствии увеличивается возможность дативного взаимодействия между никелем и ацетиленом. А как известно при неполярных превращениях ацетилена первостепенное значение имеет именно дативное взаимодействие металла — субстрат [15].

При полимеризации ацетилена на ДАН при  $20^\circ$  (70 мл растворителя) выход полимера составляет (г/г Ni): в толуоле — 23, в гептане — 21,5, в циклогексане — 22. В тех же условиях на системе триалкилалюминий — дигалогенид никеля выход полимера в толуоле составляет 6,5 г/г Ni.

Эти данные показывают, что в случае ДАН не имеет существенного значения проведение реакции в толуоле или в гептане.

Полученные результаты хорошо согласуются с вышеизложенными соображениями относительно роли растворителя.

Известно, что симметрия разрыхляющей орбитали аллильной группы не допускает достаточного перекрывания ни с одной из  $d$ -орбиталей металла; следовательно, о дативном взаимодействии аллильной группы и металла в данном случае говорить нельзя. Именно этим и объясняется активация ацетилена на этих соединениях.

### Выводы

Установлено, что диаллилникель является активным катализатором полимеризации и тримеризации ацетилена и фенилацетилена. Высказаны некоторые соображения о механизме полимеризации и тримеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт полимерных продуктов

Поступила в редакцию  
5 VIII 1969

### Литература

1. L. Porri, H. G. Gallazzi, G. Vituli, J. Polymer Sci., B5, 629, 1967.
2. G. Wilke, Angew. Chemie, 78, 157, 1966.
3. E. O. Fischer, G. G. Bürger, Z. Naturforsch., 16, 77, 1961.
4. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, И. Г. Карапетян, Арм. химич. ж., 10, 747, 1966.
5. H. Fießelmann, K. Saas, Chem. Ber., 89, 1775, 1956.
6. Г. Шарло, Методы аналитической химии, изд-во «Химия», 1965, стр. 738.
7. Б. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шарова, Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968, стр. 59.
8. Е. О. Фишер, Г. Вернер,  $\pi$ -Комплексы металлов, изд-во «Мир», 1968, стр. 195.
9. D. Walter, G. Wilke, Angew. Chemie, 78, 941, 1966.
10. L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerli, J. Organ. Chem., 27, 3930, 1962.

11. I. Sakurai, T. Akihiro, J. Polymer Sci., B4, 605, 1966.
  12. А. И. Гусев, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 10, 515, 1969.
  13. H. Jamazaki, N. Nagihara, J. Organomet. Chem., 7, 22, 1967.
  14. J. P. Collman, W. J. Jütle, J. W. Kang, M. S. Sullivan, Inorgan. Chem., 7, 1298, 1968.
  15. О. Н. Темкин, Р. М. Фрид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, изд-во «Наука», 1968.
- 

## LOW VALENCY ORGANONICKEL COMPOUNDS IN POLYMERIZATION OF ACETYLENE AND ITS DERIVATIVES

*G. A. Chukhadzhan, Zh. I. Abramyan, G. A. Gevorkyan*

### Summary

$\pi$ -Allyl nickel compounds are active catalysts for polymerization and trimerization of acetylene and phenylacetylene. Mechanism of polymerization and formation of benzene has been suggested.

---