

А. Н. ГЕНКИН, В. И. БОГУСЛАВСКАЯ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛИТИЙАЛКИЛОВ С ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

(Представлено академиком Б. А. Долгополом 11 I 1971)

Несмотря на значительное число работ, посвященных выяснению структуры литийорганических соединений и механизму их взаимодействия с донорами электронов, в литературе практически отсутствуют количественные термодинамические характеристики процессов их ассоциации и комплексообразования (¹, ²), хотя эти процессы играют значительную роль во многих реакциях и, в частности, при полимеризации непредельных углеводов литийалкилами (³, ⁴).

В настоящей работе для изучения комплексообразования в системах литийалкилы ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li}$) — диэтиловый эфир используется метод газо-жидкостной хроматографии (г.ж.х.). Применение этого метода для исследования комплексообразования в растворах основано на сравнительной простоте и легкости весьма точного определения из хроматографических данных коэффициента распределения (H) между газовой и жидкой фазами вещества, пропускаемого через хроматографическую колонку (⁵).

Если распределяемое вещество вступает в химическое взаимодействие (комплексообразование) с компонентами жидкой фазы, то при условии достаточно быстрого установления равновесия величина H находится в непосредственной зависимости от константы химического равновесия (K). Связь между величинами H и K может быть получена из анализа зависимости H от концентрации комплексообразователя в жидкой фазе. В простейшем случае образования комплекса состава 1 : 1 эта связь оказывается линейной

$$H = H_0(1 + KC_v) \quad (6)$$

(C_v — концентрация комплексообразователя в жидкой фазе, H_0 — коэффициент распределения в случае чистого растворителя).

Для исследования комплексов литийалкилов с диэтиловым эфиром нами были получены зависимости H диэтилового эфира от концентрации литийалкилов в неподвижной жидкости (растворитель — n -додекан). В связи с высокой реакционной способностью литийалкилов разработана специальная хроматографическая методика, обеспечивающая стабильность жидкой фазы как во время приготовления набивки и заполнения колонки, так и в течение опыта.

Определенное количество (10—15% от веса твердого носителя) растворов литийалкила в n -додекане наносилось в атмосфере очищенного от следов влаги и кислорода (цеолиты, губчатый титан при 850°С) аргона на фторопласт Д, предварительно тренированный в вакууме при 150°С. Гелий высокой чистоты (0,001% кислорода) применялся в работе в качестве газоносителя. Проба вводилась в виде газовой смеси аргона и паров эфира, последнего в пробе содержалось порядка 10^{-7} моля. Хроматографическая спиралеобразная колонка (длина — 1 м, внутренний диаметр — 5 мм) термостатировалась с точностью $\pm 0,05^\circ$. Анализ неподвижной фазы на содержание литийалкила производился методом двойного титрования (⁷) до и после опыта. Литийалкилы синтезировались по методу Циглера (⁸) в n -додекане.

Наблюдаемое (рис. 1) весьма сильное увеличение величин H диэтилового эфира с концентрацией литийалкилов при практическом постоянстве коэффициента распределения изопентана, молекулы которого обладают поляризуемостью, очень близкой к поляризуемости молекул эфира, указывает с определенностью на появление комплексообразования в системе RLi — эфир. Однако зависимость H от концентрации RLi оказалась более сложной, чем обычная линейная, выражаемая уравнением (1), причем отклонение от линейности проявляется уже при малых концентрациях RLi .

Обнаруженный характер зависимости естественно связать с известной способностью литийалкилов существовать в растворах в виде ассоциатов (¹). Действительно, хорошо известно, что литийалкилы с короткой цепью, в том числе $n-C_4H_9Li$, в углеводородных растворителях полностью ассоциированы в гексамерные частицы, и в настоящее время не удалось непосредственно обнаружить диссоциацию гексамеров с разбавлением. Однако, если предположить, что комплексы с эфиром образуют лишь гексамерные молекулы $n-C_4H_9Li$, то вследствие практически полного отсутствия их диссоциации должна была бы наблюдаться линейная зависимость H эфира от общей концентрации литийалкила (уравнение (1)):

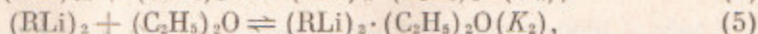
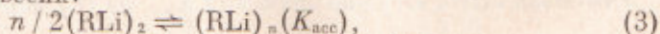
$$H = H_0[1 + K_6(a/6)]^*, \quad (2)$$

где a — концентрация RLi в расчете на мономерную форму.

Отсюда можно заключить, что в углеводородном растворе некоторая, по-видимому, очень небольшая часть молекул $n-C_4H_9Li$ находится не в виде гексамерных ассоциатов, а в другой форме, способной образовывать комплексы с эфиром.

На основе данных некоторых работ по кинетике реакций литийалкилов (⁹), а также по их структуре в донорных растворителях (¹⁰), можно сделать весьма вероятное предположение, что основной структурной единицей этих соединений являются димерные образования, которые в углеводородных растворителях в очень большой степени ассоциированы в гексамеры или тетрамеры (*).

Тогда можно полагать, что в рассматриваемых системах имеют место следующие типы равновесий:



причем n для литийалкилов, судя по литературным данным (¹), может принимать значения 4 или 6 **.

* Необходимо подчеркнуть, что в условиях газовой хроматографии растворы в неподвижной жидкости распределяемого вещества являются практически бесконечно разбавленными и, следовательно, наиболее вероятно образование комплексов, в состав которых входит лишь одна молекула эфира.

** Предположение, что комплексы с эфиром могут образовывать только димеры RLi не подтверждается экспериментальными данными, так как в этом случае, как легко показать, величина $(a/6)^{-1/2}(H - H_0)/H_0$ должна быть постоянной, что на самом деле не наблюдается.

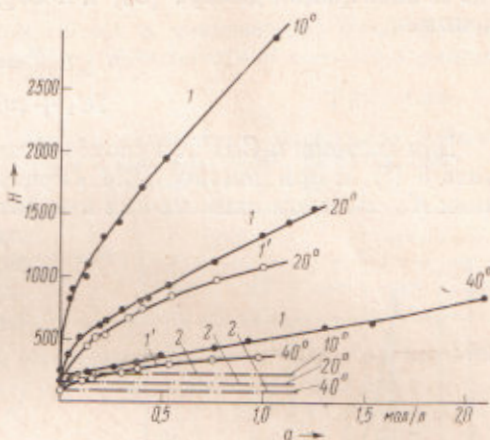


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения диэтилового эфира (I, I') и изопентана (2) от концентрации $n-C_4H_9Li$ (1, 2) и $n-C_{12}H_{25}Li$ (1) в n -додекане. Сплошные кривые рассчитаны по уравнениям (9) и (10)

В этом случае выражение зависимости H эфира от концентрации RLi будет иметь вид

$$H = H_0 [1 + K_2 C_2 + K_n C_n], \quad (6)$$

где концентрации димера (C_2) и n -мера (C_n) связаны между собой уравнениями

$$C_n / C_2^{n/2} = K_{acc}, \quad (7)$$

$$2C_2 + nC_n = a. \quad (8)$$

Для системы $n-C_4H_9Li$ в соответствии с литературными данными, n принято 6 (¹), и при помощи ЭВМ «Урал» при различных задаваемых значениях K_{acc} методом наименьших квадратов найдены величины K_2 , K_6 , а также средние квадратичные отклонения (ε) экспериментальных значений H от рассчитываемых по уравнению (6) с учетом (7) и (8).

Из зависимости ε от $\lg K_{acc}$

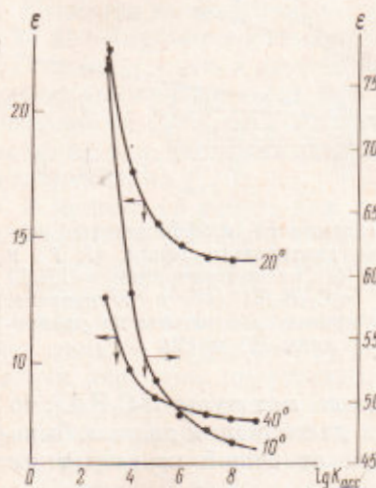


Рис. 2

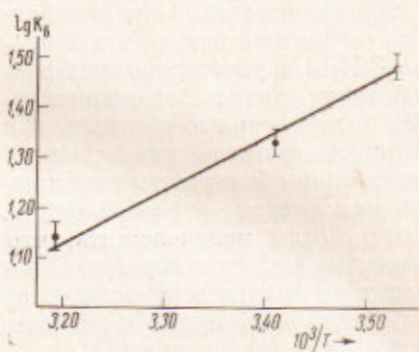


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\varepsilon = \left[\sum_{i=1}^N (H_{\text{эксп}}^i - H_{\text{расч}}^i)^2 / (N - 2) \right]^{1/2}$ (N — число измерений)

от предполагаемых значений K_{acc} димеров $n-C_4H_9Li$ в гексамеры

Рис. 3. Температурная зависимость констант устойчивости комплексов $(n-C_4H_9Li)_6 \cdot (C_2H_5)_2O$. $\Delta H = -5,0 \pm 0,5$ ккал/моль

(рис. 2) следует, что с ростом K_{acc} величина ε уменьшается, достигая определенного предела, обусловленного уже ошибками эксперимента, при очень больших значениях K_{acc} порядка 10^8 (мол/л)⁻². Естественно, что при таких значениях K_{acc} обнаружить диссоциацию гексамеров обычными методами исследования коллигативных свойств растворов не удастся.

Учитывая столь высокие значения K_{acc} , из (6) получаем

$$H = H_0 [1 + K_2 / K_{acc}^{1/2} (a/6)^{1/2} + K_6 (a/6)]. \quad (9)$$

В табл. 1 приведены значения констант, входящих в (9), рассчитанные методом наименьших квадратов для трех температур 10, 20 и 40° С.

Из значений K_2 / K_{acc} можно оценить порядок величины K_2 . Принимая, что при 20° $K_{acc} \geq 10^3$ (мол/л)⁻², получаем $K_2 \geq 2500$ (мол/л)⁻¹. Именно благодаря большой устойчивости комплексов димеров $n-C_4H_9Li$ с эфиром и удастся обнаружить их присутствие в углеводородной среде.

Из температурной зависимости K_6 (рис. 3) оценены величины стандартных изменений энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS_{293}°) процесса (4):

$$\Delta H^\circ = -5,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{293}^\circ = -11,0 \pm 1,5 \text{ э.е.}$$

При анализе данных для $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li}$, для которого, как известно ⁽¹⁾, характерно образование тетрамеров в углеводородных растворителях, использовалось уравнение (10)

$$H = H_0 [1 + K_2/K_{\text{асс}}^{1/2} (a/4)^{1/2} + K (a/4)]. \quad (10)$$

Образование тетрамеров n -додециллития и гексамеров n -бутиллития в углеводородных средах подтверждается в определенной степени данными табл. 1, из которых следует, что величины ε получаются заметно меньше при указанных степенях ассоциации, чем при предположениях гексамерности $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li}$ и тетрамерности $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Уравнения (9) и (10), как это следует из величин ε и из рис. 1, хорошо описывают наблюдаемые зависимости H диэтилового эфира от концентрации литийалкилов.

Количественное рассмотрение методом наименьших квадратов случая одновременного присутствия в растворе более чем двух видов ассоциатов RLi , способных образовывать комплексы с эфиром (например, димеры, тетрамеры и гексамеры для $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$), оказывается при достигнутой в работе точности измерения невозможным. Это вытекает, в частности, из того, что при очень незначительной степени диссоциации гексамеров $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li}$ и сравнительно небольшой устойчивости комплексов тетрамеров (данные для $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li}$ в табл. 1) вклад последних в величину H будет пренебрежимо мал, и, следовательно, возможное присутствие в растворе тетрамеров n -бутиллития не должно практически отразиться на количественной оценке термодинамических характеристик комплексов димеров и гексамеров с эфиром.

Таким образом, примененный метод г.ж.х. позволил впервые обнаружить наличие нескольких форм ассоциатов литийалкилов в углеводородной среде и количественно оценить устойчивость комплексов диэтилового эфира с димерными и гексамерными молекулами $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и тетрамерными молекулами $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li}$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
17 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. L. Brown, *Advances in Organometallic Chemistry*, 3, N.Y.—London, 1965, p. 365.
- ² Е. А. Коврижных, А. И. Шатенштейн, *Усп. хим.*, 38, 1836, (1969).
- ³ A. V. Tobolsky, E. Rogers, *J. Polym. Sci.*, 40, 73 (1959).
- ⁴ Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Е. М. Кузнецова, *ДАН*, 130, 1253 (1960).
- ⁵ A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1480.
- ⁶ E. Gil-Av, J. Herling, J. Shabtai, *J. Chromatogr.*, 1, 508 (1958); 2, 406 (1959).
- ⁷ H. Gilman, A. H. Naubein, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1515 (1944).
- ⁸ K. Ziegler, H. Colonius, *Ann.*, 479, 135 (1930).
- ⁹ J. F. Eastham, G. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2171 (1963).
- ¹⁰ Z. K. Cheema, G. W. Gibson, J. E. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3517 (1963).