

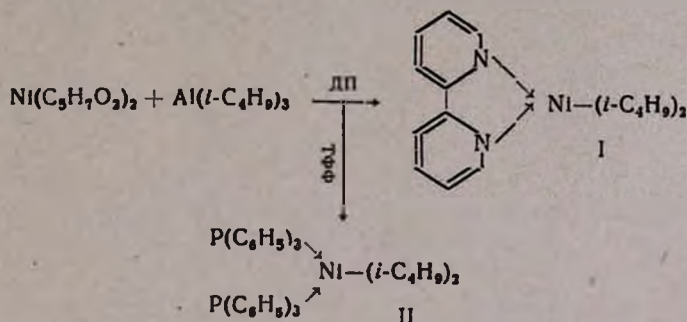
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.952.64+547.314.2

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ NiX_2 с
 $Al(изо-C_4H_9)_3$ —КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АЦЕТИЛЕНА

Комплексные соединения, образуемые при взаимодействии NiX_2 и CoX_2 с $Al(изо-C_4H_9)_3$ в π -донорных растворителях, являются активными катализаторами полимеризации ацетилена.

С целью выявления механизма полимеризации выделены продукты взаимодействия $Ni(C_5H_7O_2)_2$ с $Al(изо-C_4H_9)_3$. В качестве стабилизирующих лигандов применялись α, α' -дипиридил (ДП) и трифенилфосфин (ТФФ). Применялось соотношение $Al(изо-C_4H_9)_3 : NiX_2 = 3 : 1$, соответствующее максимуму активности при полимеризации ацетилена.



Соединения I и II, вопреки ожиданиям, некристаллические, что привело к дополнительным затруднениям при их выделении, очистке и дальнейшем обращении с ними. Это — черные аморфные продукты, исключительно чувствительные к воздуху. Хорошо растворяются в бензоле и толуоле, при температуре ниже -40° осаждаются из гексана, циклогексана и петролейного эфира в виде аморфных частичек. Комплексы неоднократно растворялись в толуоле и осаждались для освобождения от примесей. Все операции проводились при температуре ниже -40° . При более высокой температуре комплексы постепенно разлагаются с утратой алкильных групп.

На рисунке приведен состав газовой смеси, образовавшейся при термическом разложении комплекса I. После полного разложения состав остатка приближается к NiL_2 .

В ИК спектрах I и II содержатся полосы, характерные для координированного α, α' -дипиридилного ($758, 1310, 1580 \text{ см}^{-1}$), трифенилфосфинового ($800, 1800 \text{ см}^{-1}$) лигандов, а также изобутильной группы ($1396, 1446, 1466$ и 2985 см^{-1}). Гидролиз и алкоголиз приводит к образованию, в основном, изобутана (95%). Взаимодействие II с бензольным раствором йода дает смесь изобутана с изобутиленом в соотношении $10:1$.

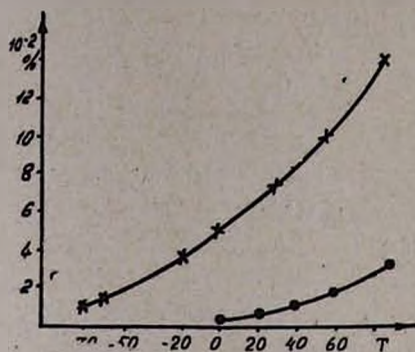


Рис. Зависимость состава газовой смеси при термическом разложении комплекса I от температуры: $\times$ — изобутан; $\bullet$ — изобутилен.

Приведенные данные согласуются со структурами I и II с σ -связью никель—углерод.

Элементарный анализ полученных продуктов произвести невозможно, поскольку при полном удалении растворителя в глубоком вакууме комплексы постепенно разлагаются, теряя алкильные группы, превращаясь при этом в NiL_3 .

Оба комплекса I и II полимеризуют ацетилен, если последний пропустить в их толуольные растворы, однако, скорость полимеризации ниже, по сравнению с системой $\text{NiX}_2 \cdot \text{AlR}_3$ в толуоле без упомянутых лигандов.

Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. АБРАМЯН,
Г. А. ГЕВОРКЯН.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 VIII 1969