

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА. КОМПЛЕКСЫ АЦЕТИЛЕНА С АЛКИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НИКЕЛЯ

Ранее было установлено, что продуктом взаимодействия ацетилацетоната никеля с триизобутилалюминием является диалкильное производное никеля, выделенное и охарактеризованное при помощи стабилизирующих лигандов. В развитие работ по выяснению механизма полимеризации ацетиленов была предпринята попытка выделить комплексы ацетиленов с алкильными производными никеля—предполагаемые промежуточные продукты полимеризации.

В гомогенный раствор комплекса, образуемого из 0,002 моля ацетилацетоната никеля и 0,004 моля триизобутилалюминия, при -78° пропускался ацетилен. Черный цвет раствора приобретает красно-бурную окраску. Через 2—5 минут при перемешивании к смеси прибавлялась суспензия α, α' -дипиридила (ДП) (0,002 моля) или трифенилфосфина (ТФФ) (0,004 моля). Сразу выпадал темно-буровый осадок, отфильтровывался через фильтр Шотта № 3, промывался несколько раз гептаном, растворялся в толуоле и высаживался петролевым эфиром. Выход бурового комплекса составлял 80% (в пересчете на никель). Он не содержит Al. Практически весь Al переходит в фильтрат при промывке гептаном. Комплекс термически нестабилен, поэтому все операции проводились при температуре -70° в строго инертной среде.



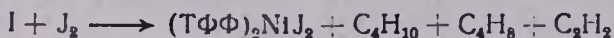
Исследование превращений полученных продуктов позволяет предполагать, что это алкильные производные никеля с π -комплексно связанными молекулами ацетиленов. Нижеприведенные превращения подтверждают σ -характер связи никель-алкил и π -связь никель-ацетилен в приведенных структурах I и II.

В ИК спектре II, помимо полос поглощения координированного дипиридилового лиганда (760, 1022, 1064, 1247, 1315 и 1574 см^{-1}) и алкильной ($\text{С}_4\text{Н}_9$ —) группы (1398, 1446, 2985 см^{-1}), имеется поглощение при 1858 см^{-1} , отнесенное к координированной ацетиленовой группировке. В комплексе I последнему соответствует поглощение при 1838 см^{-1} .

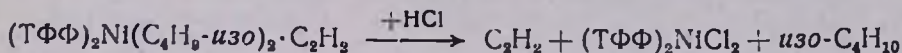
При обработке толуольного раствора II этиловым спиртом при -50° выделяется изобутан. Ацетилен в газообразных продуктах отсутствует.

Окисление 0,0005 моля толуольного раствора комплекса I толуольным раствором иода при -50° сопровождается быстрым изменением цве-

та раствора из фиолетового в желто-оранжевый и выделением изобутана. При повышении температуры реакции до 0° в газовых продуктах появляются ацетилен и изобутилен. Остаток—светло-коричневый порошок с температурой разложения 210° —идентифицирован как $(\text{ТФФ})_2\text{NiI}_2$ (0,0004 моля)



При кипячении в течение 20 минут 0,0003 моля комплекса I в 20 мл 20 %-ной соляной кислотой образуется $(\text{ТФФ})_2\text{NiCl}_2$ (0,0002 моля)—зеленый кристаллический продукт. Т. разл. 170° , содержание никеля 9,1% (теор. 9,8%).



Ацетилен из комплекса избирательно вытеснялся 4—6 мл аммиачной водой при -60° (чтобы исключить термическое разложение). Из 0,0005 молей комплекса II выделяется 0,00045 моля изобутана и 0,0003 моля изобутилена.

I и II полимеризуют ацетилен, если пропускать его в их толуольные растворы при -10° .

Связанный в комплекс ацетилен превращается в полимер, если I или II при -50° обработать этиловым или изопропиловым спиртом, содержащим HCl. Бензол при этом не образуется.

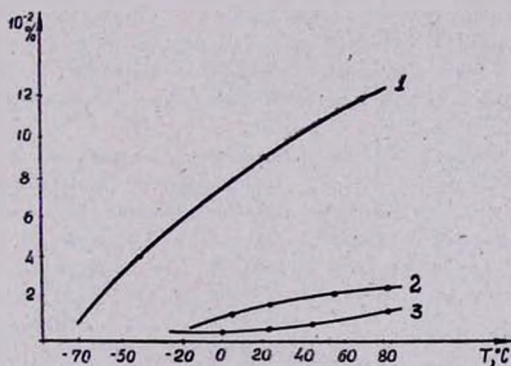
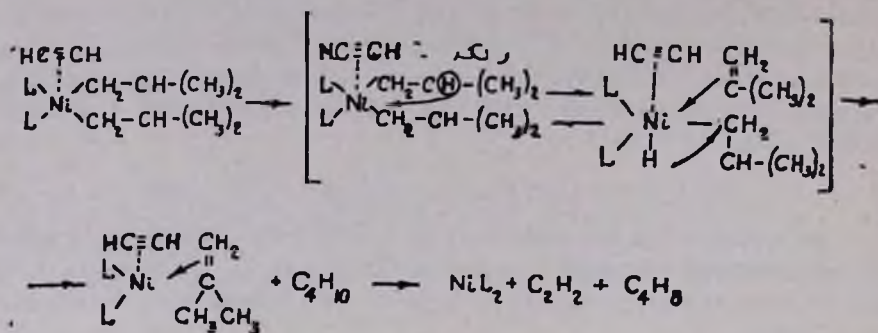


Рис. Изменение состава газообразных продуктов термического разложения комплекса II в зависимости от температуры: 1 — изобутан; 2 — изобутилен; 3 — ацетилен.

Определение элементарного состава полученных комплексов и их молекулярных весов весьма затруднительно, поскольку при температуре выше -50° они разлагаются. На рисунке приведены результаты термического распада II. Обращает на себя внимание характер выделения изобутана, изобутилена и частично ацетилена, свидетельствующий о не-радикальном характере их образования. По-видимому, выделению алкана предшествует внутрисферный гидридный перенос:



Г. А. ЧУХАДЖЯН,
Ж. И. АБРАМЯН,
В. Г. ГРИГОРЯН,
Д. В. АВЕТИСЯН.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 20 II 1970