

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.952.6+547.314.2

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ  
 НА бис-( $\pi$ -алл.)Ni СИСТЕМАХ

Известно, что системы ( $\pi$ -алл.)NiX инициируют превращения бутадиена [1, 2], пропилена [3].

Данные, касающиеся превращений ацетилен на бис- $\pi$ -аллильных системах в литературе отсутствуют. Порри и др. [4] кратко упоминают о полимеризации ацетилен на 1,5-циклооктадиенникельбромиде, ссылаясь на неопубликованные работы своей лаборатории.

Нами изучаются превращения ацетилен и его производных на бис-( $\pi$ -алл.)Ni системах. Некоторые из полученных результатов приводятся в данном сообщении.

В таблице 1 показаны результаты превращения ацетилен на ( $\pi$ -алл.)Ni системах.

Таблица 1

Превращение ацетилен на ( $\pi$ -алл.)<sub>2</sub>Ni соединениях  
 (20°, 0,0004 моль катализатора в 100 мл толуола)

Соединение никеля	Второй компонент (ВК) [( $\pi$ -алл.)Ni : ВК = 1 : 3]	Продукты превращения, г/г Ni		Общий выход, г/г Ni
		бензол	полимер	
( $\pi$ -алл.) <sub>2</sub> Ni	—	18,0	23,0	41,0
( $\pi$ -алл.) <sub>2</sub> Ni	Ph <sub>3</sub> P	13,0	24,5	37,5
( $\pi$ -алл.) <sub>2</sub> Ni	Vu <sub>3</sub> P	127,0	33,0	160,0
( $\pi$ -алл.) <sub>2</sub> Ni	AlCl <sub>3</sub>	7,0	97,0	104,0
( $\pi$ -алл.) <sub>2</sub> Ni	TiCl <sub>3</sub>	5,0	72,0	77,0
( $\pi$ -крот.) <sub>2</sub> Ni	—	5,0	3,0	8,0
( $\pi$ -крот.)NiI	—	4,4*	6,0	10,4

\* Олигомер ацетилен.

Полученный полиацетилен—черный порошок, не растворимый в органических растворителях. ИК спектр аналогичен спектрам других поливиниленов (поглощение в области 1600 и 1010 см<sup>-1</sup>). Удельное электрическое сопротивление 6·10<sup>22</sup> ом/см. Полученные данные удовлетворительно согласуются с литературными для полисопряженного полимера с линейной конфигурацией [5].

Производные ацетилена также подвергаются превращению на  $\pi$ -аллильных соединениях никеля. Реакция протекает экзотермически.

Таблица 2

Превращение производных ацетилена на  $(\pi$ -алл.)<sub>2</sub>Ni соединениях  
(0,0008 моль катализатора в 20 мл толуола)

Мономер	Второй компонент, 1:1	Время, часы	Температура, °C	Продукты превращения, г/г Ni			% превращения
				циклич. тример	линейный димер	полимер	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{Rh}_3\text{P}$	2	50	117	—	—	82
—	—	2	50	16	117	—	94
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	—	1,5	0	27*	—	—	17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	—	1	20	5	—	50	25

\* Смесь изомеров.

Диметилэтинилкарбинол в среде толуола на бис-( $\pi$ -алл.) Ni, модифицированном  $\text{Rh}_3\text{P}$ , превращается в 1,3,5-триоксиизопропилбензол [6] с выходом 82%. На том же катализаторе без  $\text{Rh}_3\text{P}$  получается, в основном, линейный димер. Винилацетилен превращается в смесь 1,2,4- и 1,3,5-тривинилбензолов, которые при перегонке быстро полимеризуются [7]. Фенилацетилен полимеризуется в сопряженный поливинилен [8]; однако в полимере содержится около 10% трифенилбензола, не разделяемого обычными методами.

Г. А. ЧУХАДЖЯН  
Ж. И. АБРАМЯН  
Э. Л. МАРКОСЯН  
Л. М. ДАВТЯН  
Г. А. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 V 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Porri, G. Natta, M. Gallazzi, *Chim. et Ind.*, 46, 428 (1964).
2. Б. А. Долгопольский, Б. Д. Бабицкий, В. И. Корнер, М. И. Лобач, Е. И. Тунякова, В. А. Яковлев, *ДАН СССР*, 161, 583 (1965).
3. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, А. И. Лещева, *ДАН СССР*, 172, 111 (1967).
4. L. Porri, M. Gallazzi, G. Vitulli, *J. Polymer. Sci.*, B5, 629 (1967).
5. Н. Гейлорд, Г. Марк, *Линейные и стереорегулярные полимеры*, Москва, 1962, стр. 230.
6. P. Chini, A. Santambrogio, N. Palladino, *J. Chem. Soc.*, (C) 829 (1967).
7. Г. А. Чухаджян, Т. М. Мигранян, *Арм. хим. ж.*, 20, 812 (1967).
8. J. E. Daniels, *J. Org. Chem.*, 29, 2936 (1964).