

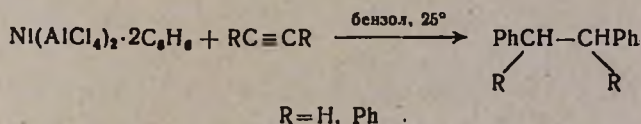
ПРЕВРАЩЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТИОННЫХ *бис*-АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Ранее было показано, что катионные *бис*-ареновые комплексы кобальта являются активными катализаторами превращений ацетиленовых соединений [1,2].

В настоящем сообщении приводятся данные об активности катионных *бис*-ареновых комплексов никеля.

Ацетилен и толан под влиянием гомогенного *бис*-аренового комплекса никеля типа $Ni(AlCl_4)_2 \cdot 2Ar$ в бензоле избирательно арилируются, образуя соответственно симметричные дифенилэтан (т. пл. 50° [3]) и тетрафенилэтан (т. пл. 198° [4]). Смесь 0,26 г/в $NiCl_2$, 1,9 г $AlCl_3$ (возогн.) в 50 мл бензола кипятилась в атмосфере инертного газа в течение 2 час. Желто-коричневый раствор образовавшегося аренового комплекса никеля $Ni(AlCl_4)_2 \cdot 2C_6H_6$ (концентрация никеля 0,008—0,009 г/мл) фильтровался в сосуд Шленка.

В 30 мл гомогенного раствора комплекса при 25° пропусклся ацетилен со скоростью 6 л/час (или добавлялся 1 г толана). Реакция прерывалась через 2 часа добавлением 10% HCl в изопропиловом спирте. Кристаллические продукты арирования выделялись из органического слоя.



Выход дифенилэтана составляет 56, а тетрафенилэтана 60%. Процесс протекает селективно, других продуктов превращения ацетилена и толана не обнаружено.

Описанный метод каталитического синтеза диарил- (тетраарил)этанов прямым арированием ацетиленов представляет определенный интерес для синтетической органической химии.

При сопряжении тройной связи с одной или двумя винильными или изопропенильными группами направление реакции меняется; вместо арирования происходит быстрая полимеризация. Под влиянием катионного аренового комплекса никеля винилацетилен превращается в нерастворимый полимер—порошок желтого цвета, согласно ИК спектрам, содержащий систему линейных полисопряженных связей, включающую

отдельные блоки циклотримеров винилацетилена. Изопропенилацетилена образует нерастворимый полимер светло-коричневого цвета [5].

Определенный интерес представляет полимеризация дивинилацетилена (ДВА) в гомогенном растворе $\text{Ni}(\text{AlCl}_3)_2 \cdot 2\text{Ag}$. Как и в случае кобальт-арена [1], ДВА при 25° легко превращается в желтый полимер с ошитой структурой с выходом 90%, неплавящийся, невзрывающийся и труднорастворимый в органических растворителях.

Винилизопропенилацетилена (ВИПА) образует низкомолекулярный полимер, растворимый в бензоле, хлорированных углеводородах, физико-химическими свойствами аналогичный растворимому полимеру ВИПА, описанному в [6].

Фенилацетилена полимеризуется в присутствии никель-арена в бензоле и хлорбензоле. Полученный полимер—порошок желтого цвета, растворим в органических растворителях ($M=650$), по физическим и химическим свойствам сходен с полимером, описанным в [7].

Диацетилена с бис-ареновым комплексом никеля дает нерастворимый полимер темно-коричневого цвета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Ж. А. Абрамян, В. Г. Григорян, *Высокомолекулярное соединение*, 1Б, 10 (1973).
2. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, *ЖОрХ*, 3, 632 (1973).
3. J. S. Relchert, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 3090 (1923).
4. *Словарь органических соединений*, 3, ИЛ, Москва, 1949, стр. 736.
5. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, *Высокомолекулярное соединение*, 4, 263 (1973).
6. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихан, *Высокомолекулярное соединение*, 7А, 1558 (1969).
7. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, *Высокомолекулярное соединение*, 6, 1773 (1964).

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

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов,
Ереван

Поступило 24 VIII 1973