

Экспериментальная часть

МАК, технический продукт, дважды вымораживали (т. пл. = 15—16°), трижды перегоняли в вакууме над медной проволокой (т. кип. = 65° / 15 мм; d_{20} 1,015; n_d^{20} 1,4314).

ДАК перекристаллизовывали из этанола.

МЭ, технический продукт, трижды перегоняли в вакууме (т. кип. = 57° / 15 мм; d 1,1143; n_d^{20} 1,5079).

Ингибитор — стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-оксил.

Полимеризацию МАК проводили в бидистилляте в вакуумированных системах при 60°. Кинетику полимеризации МАК измеряли дилатометрическим методом. Молекулярные веса полимеров измеряли в вискозиметре типа Уббелоде в 0,1%-ном растворе LiCl в абсолютном метаноле при 25°. Молекулярный вес определяли по формуле

$$\eta = 2,42 \cdot 10^{-3} M^{0,51}$$

Измерения макроскопической вязкости в модельных растворах проводили при малых степенях конверсии. Общая концентрация МАК + поли-МАК = 1 моль / л (10% поли-МАК и 90% МАК).

pH измеряли pH-метром типа ЛПМ-60М с точностью ±0,04, pH среды создавали добавлением NaOH.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
17 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Pinnerg, J. Polymer Sci., 9, 282, 1952.
2. G. Blaueg, J. Polymer Sci., 11, 189, 1953.
3. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б11, 583, 1969.
4. Т. М. Карапутадзе, А. И. Курилова, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б14, 323, 1972.
5. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
7. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская, Высокомолек. соед., Б11, 515, 1969.
8. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.

УДК 541.64:547.314.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИАНАЦЕТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Г. А. Чухаджян А. Е. Калайджян, Э. М. Назарян

Цианацетилен (ЦА) при низких температурах под влиянием анионных инициаторов превращается в низкомолекулярный полимер — полипропионитрил [1—3]. Акира с сотр. [4] сообщили о превращении ЦА на катализаторах Циглера — Натта.

Наши опыты показали, что π -аллильные производные никеля являются активными катализаторами полимеризации ЦА. При внесении последнего в желтый эфирный раствор диаллилникеля (ДАН) наблюдается разогревание реакционной смеси и быстрое выпадение черного осадка. Продукты реакции были разделены на две части: растворимую и не растворимую в бензоле. Растворимый продукт был идентифицирован как тримеллитонитрил, а нерастворимый чёрный — как полимер ЦА.

Как видно из таблицы, наибольший выход смеси продуктов на ДАН достигается при 30°; с понижением температуры выходы как полимера, так и тримеллитонитрила уменьшаются.

При добавлении к катализатору фосфинов, в отличие от других ацетиленовых соединений [5], никаких изменений в направлении превращения и изменения выходов не происходит. Были использованы также разные

растворители и смесь растворителей, но заметного повышения выходов продуктов не наблюдалось. Только в обезгаженном водном растворе соотношение полученных продуктов поливиниленцианида и тримеллитонитрила резко изменяется, и основным продуктом реакции становится полимер.

Ни в одном из опытов, независимо от условий реакции, другие продукты превращения ЦА, в частности нитрил тримезиновой кислоты, не обнаружены.

Превращение ЦА под влиянием ДАН без добавок
(0,05 моля ЦА, 24 мл эфирного раствора бис-(π -аллил)никеля ($[Ni] = 0,00205 \text{ г/мл}$),
1,5 часа)

Раство- ритель	T, °C	Общий выход, %	Соотношение в продукте реакции, %		Раство- ритель	T, °C	Общий выход, %	Соотношение в продукте реакции, %	
			полимер	трилил- литонит- рил				полимер	трилил- литонит- рил
Эфир	-30	20,0	26,7	63,3	Вода	30	34,5	89,0	11,0
"	0	22,9	66,8	33,2	Бензол	30	38,4	70,0	30,0
"	30	50,0	38,4	61,2					

В ИК-спектре полимеров имеет место поглощение в области 2200 cm^{-1} , характерное для $-\text{C}\equiv\text{N}$ -группы, и 1600 cm^{-1} , характерное для $\text{C}=\text{C}$ -сопряжений.

Исследование методом Иллюсвай [6], Ханна и Сиджа [7] показало, что в образцах полимера ацетиленовые группы отсутствуют.

По методу Пиблсса и Брандропа [8] взаимодействием полимера с кислой и щелочной перекисью водорода было доказано, что полимер состоит из сопряженных групп $-\text{C}=\text{C}-$, а не $-\text{C}=\text{N}-$.

В реакциях хлорирования, циклизации и омыления полученный полимер ведет себя аналогично полицианолвинилену, полученному по методу [9].

Эти данные дают основание предположить, что полимеризация ЦА проходит по тройной связи ацетиленовой группы, причем образовавшийся полимер имеет *транс*-строение сопряженной цепи двойных связей. Механизм превращения ЦА под влиянием ДАН пока трудно представить. Судя по продуктам реакции, превращению подвергается только тройная ацетиленовая связь. По-видимому, это можно было ожидать, поскольку во всех известных до сих пор комплексах ненасыщенных нитрилов с переходными металлами координация и, следовательно, активация осуществляется за счет ненасыщенной углерод-углеродной связи [10–12]. Нитрильная группа в координации непосредственно не участвует.

Как было установлено ранее на примере фенилацетилена [13], первоначально под действием ЦА происходит вытеснение аллильных групп из бис-(π -аллил)никеля. В продуктах реакции цианацетилена с эфирным раствором бис-(π -аллил)никеля был идентифицирован диаллил. Эти результаты совпадают с наблюдениями Вилка [14] о выделении диаллила при взаимодействии бутадиена с ДАН.

Путем применения стабилизирующего лиганда (трифенилfosфина) удалось выделить продукт взаимодействия ЦА с ДАН — этинилгидридный комплекс никеля с ЦА (ранее полученный другим способом [15]).

Под влиянием ЦА происходит вытеснение двух аллильных групп из ДАН в виде диаллила, образование нульвалентного комплекса никеля и далее окислительное присоединение ЦА к этому комплексу. Дальнейшее внедрение молекул ЦА, координированных вокруг никеля, по-видимому, происходит по связи никель — водород.

Экспериментальная часть

Трехгорлую колбу продували азотом, затем в токе азота загружали 24 мл эфирного раствора π -аллилникеля. При постоянном перемешивании прикальывали 2,6 г ЦА (т. кип. 42–42,5°). Температуру реакционной смеси поднимали до 30°. Перемешивание при этой температуре продолжали в течение 1 часа и оставляли на ночь. Выцвавший черный осадок отфильтровывали и пять раз промывали 40–50 мл горячего бензола. Бензольные вытяжки соединяли и удаляли основную часть бензола упариванием в вакууме. В концентрированный раствор прибавляли гептан и осаждали кристаллический продукт, который идентифицирован как тримеллитонитрил. Выход 0,8 г (32%), т. пл. 125–127°, (лит. данные [16] т. пл. 125–127°).

Найдено, %: С 70,47; Н 2,22; N 27,29. $C_6H_3(CN)_3$. Вычислено, %: С 70,58; Н 1,97; N 27,45.

Не растворимый в бензоле черный полимер растворяли в диметилформамиде. Добавляли 600–800 мл воды и подкисляли 1 н. раствором HCl для разложения остатка катализатора. Полимер отфильтровывали, промывали дистilledированной водой до полного удаления ионов Cl и высушивали. Выход 0,5 г (20%).

Найдено, %: С 70,28; Н 2,06; N 27,13. $(C_3HN)_n$. Вычислено, %: С 70,58; Н 1,97; N 27,35.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных
продуктов

Поступила в редакцию
17 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Manassen, J. Wallach, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2671, 1965
2. B. Mac Nulty, Polymer, 7, 275, 1966.
3. J. Wallach, I. Manassen, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1963, 1969.
4. M. Akira, N. Hirayoshi, N. Satochi, J. Polymer Sci., B4, 985, 1966.
5. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Давтян, И. М. Ростомян,
V Международный конгресс по металлоорганической химии, т. II, Москва, 1971,
стр. 174.
6. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. II, Госхимиздат, 1963, стр. 302.
7. Губен-Вейль, Там же, стр. 303.
8. H. Peebles, J. Brandrup, Makromolek. Chem., 98, 189, 1966.
9. Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, В. А. Петросян, Высокомолек. соед.,
A12, 171, 1970.
10. A. Yamamoto, S. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5989, 1967.
11. W. H. Bradley, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3705, 1968.
12. G. L. McClure, W. H. Bradley, J. Organomet. Chem., 25, 261, 1970.
13. Г. А. Чухаджян, Диссертация, 1971.
14. Г. Вильке, Успехи химии, 33, 687, 1964.
15. Г. А. Чухаджян, З. К. Эвойян, Арм. химич. ж., 24, 530, 1971.
16. R. Engelhart, H. Arledter, Нат. ФРГ 842045, 1952; Chem. Abstrs., 52, 10194,
1958.