

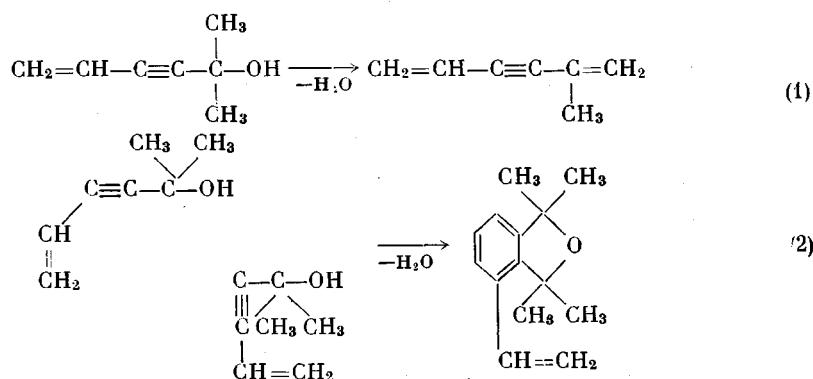
УДК 541(64+128)

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА В ПРИСУТСТВИИ  
КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Т. И. Юшманова, Ю. Г. Кряжев, И. Д. Калихман,  
Э. И. Бродская**

Ранее было показано [1], что при катионной полимеризации метилового эфира диметилвинилэтинилкарбина (МЭД) протекает реакция отщепления метилового спирта от мономера, и в полимеризацию вступает образующийся винилизопропенилапетилен (ВИПА), причем образуются растворимые полимеры лестничной структуры. Представляло интерес исследовать поведение в условиях катионной полимеризации диметилвинилэтинилкарбина (ДМВЭК), для которого можно ожидать проявления аналогичных закономерностей.

В случае ДМВЭК под действием кислотных катализаторов возможно отщепление воды с образованием ВИПА или винилтетраметилизокумарана (ВТМК) [2]



В качестве катализаторов были использованы  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{SnCl}_4$ . Как и в случае МЭД [1], добавление к ДМВЭК небольших количеств катализатора (1–2 вес. %) не приводит к образованию полимера, а лишь вызывает окрашивание реакционной смеси, обусловленное комплексобразованием.

Значительные количества полимера были получены в присутствии 10% катализатора при  $85^\circ$  или в присутствии 30–50% катализатора при  $20^\circ$ . В частности, в среде дихлорэтана (при соотношении дихлорэтана к мономеру, равном 4:1) при добавлении 10 вес. % (от мономера)  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  или  $\text{SnCl}_4$  при  $85^\circ$  в течение 4 час. выход полимера достигает 10–11%.

Продукты полимеризации представляют собой порошки желтого цвета, растворимые в хлорированных углеводородах, диоксане, бензоле, пиридине, и сохраняют растворимость при длительном хранении на воздухе. Полученные полимеры обладают большой ненасыщенностью и присоединяют от

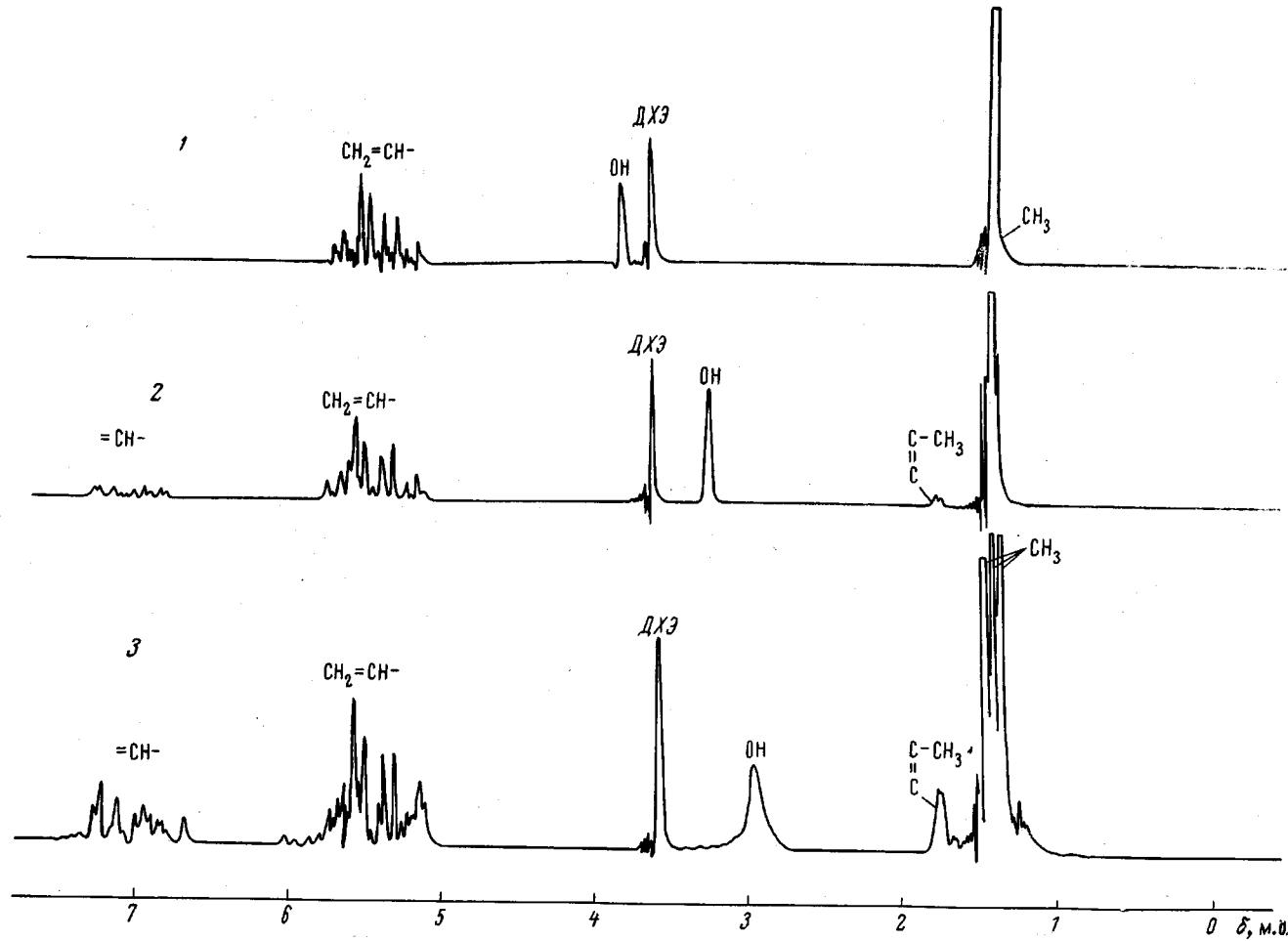


Рис. 1. Спектры ЯМР:  
1 — ДМВЭК, 2 — смесь ДМВЭК с 10%  $\text{SnCl}_4$ , 3 — смесь ДМВЭК с 10%  $\text{SnCl}_4$ , спустя 5 час. после нагревания при  $80^\circ$

2 до 3 молей бромиода на мономерное звено. ИК-спектры полимеров, полученных в различных условиях, идентичны.

Для дальнейшего исследования использовали полимер, полученный в присутствии эфирата трехфтористого бора.

Молекулярный вес ( $M_n$ ) этого полимера составляет 7000.

Анализ полимера показал, что содержание в нем кислорода значительно занижено по сравнению с продуктом радикальной полимеризации (таблица). Кроме того, в ИК- и ЯМР-спектрах полимера отсутствуют полосы поглощения и сигналы гидроксильной группы (см. ниже), что подтверждает дегидратацию ДМВЭК в ходе полимеризации.

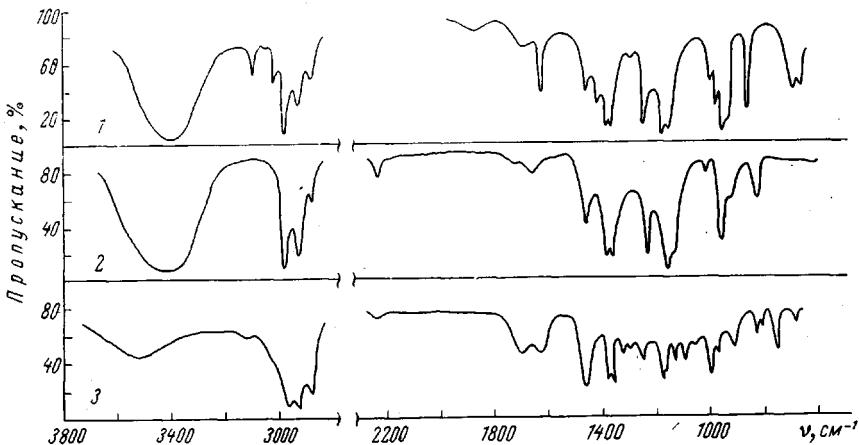


Рис. 2. ИК-спектры:  
1 — ДМВЭК, 2 — продукт радикальной полимеризации ДМВЭК, 3 — продукт катионной полимеризации ДМВЭК

Образование ВИПА и ВТМК в процессе полимеризации подтверждается ЯМР-спектроскопией реакционной смеси и методом газожидкостной хроматографии. В ЯМР-спектре исходного ДМВЭК (рис. 1) имеются сигналы при 1,5 и 3,55 м.д., относящиеся к протонам  $\text{CH}_3$ - и  $\text{OH}$ -групп соответственно, винильная группа дает мультиплет в области 5,2—5,9 м.д.

#### Результаты анализа продуктов полимеризации ДМВЭК

Исследуемое вещество	C, %	H, %	O, % *
Продукт катализической полимеризации	85,52	8,84	5,64
Продукт свободно-радикальной полимеризации **	73,37	8,92	17,71
ДМВЭК (расчет)	76,36	9,02	14,55
ВИПА (расчет)	91,3	8,7	—

\* Определено по разности.

\*\* Полимер получен согласно ранее опубликованной методике [3].

В спектре ВИПА наблюдается триплет  $\text{CH}_3$ -группы с химическим сдвигом 1,75 м.д. и расщеплением 1,2 Гц, обусловленным, по-видимому, дальним взаимодействием с метиленовыми протонами. Олефиновые протоны занимают область 5,0—5,8 м.д., причем мультиплет в области 5,0—5,15 м.д., очевидно, принадлежит протонам изопропенильной группы.

При добавлении  $\text{SnCl}_4$  к ДМВЭК в спектре появляются сигналы (1,75 и 5,10 м.д.) протонов метильных и изопропенильных групп ВИПА. При этом сигнал гидроксильного протона смещается в сильное поле, что связано с уменьшением концентрации исходного мономера в растворе. Кроме

того, появляются новые сигналы в области ароматических протонов метильных групп, которые относятся соответственно к ароматической и винильной группе ВТМК.

Определенное методом газожидкостной хроматографии соотношение основных компонентов реакционной смеси, спустя 3 часа после начала полимеризации в присутствии 10%  $\text{SnCl}_4$  при  $85^\circ$ , является следующим: ВИПА — 44,2, ДМВЭК — 0,3, ВТМК — 55,5%.

Как и следовало ожидать, ИК-спектр полимера (рис. 2), полученного в условиях катионной полимеризации ДМВЭК, отличается от полимера ВИПА [4] лишь наличием полос, характерных для изокумарановых групп ( $680, 755, 835, 1175 \text{ см}^{-1}$  для бензольного кольца и  $1365, 1380 \text{ см}^{-1}$  для гемидиметильного дублета). В остальном спектры продуктов полимеризации ДМВЭК и ВИПА совпадают.

Для полимеров ДМВЭК найдено, что отношение оптических плотностей полос поглощения винильной группы ( $910 \text{ см}^{-1}$ ) и ацетиленовой связи ( $2200 \text{ см}^{-1}$ ) такое же, что и

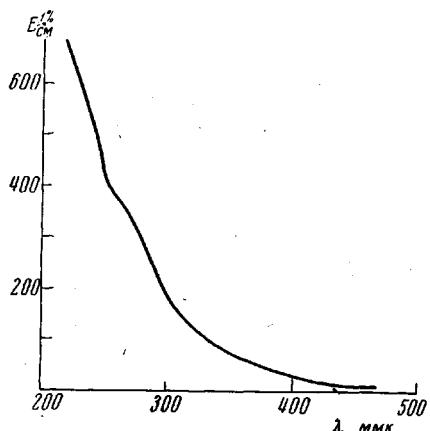


Рис. 3. Электронный спектр полимера ДМВЭК

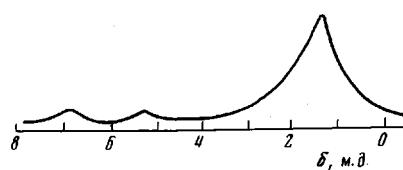


Рис. 4. ЯМР-спектр продукта катионной полимеризации ДМВЭК

для полимеров ВИПА и МЭД [1, 4]. Следовательно, так же как и в полимере ВИПА, все винильные группы полученного полимера связаны с ацетиленовыми связями. Содержание винилацетиновых групп в полимере составляет около 15% (определенено так же, как в полимере МЭД [1]). В ИК-спектре полимера значительно увеличена интенсивность валентных колебаний насыщенных групп  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  ( $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с полимером, полученным по радикальному механизму (почти в 2 раза).

Кроме того, имеются слабые полосы поглощения гидроксильных групп ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ), что связано с сорбированием влаги КВг. Спектр поли-ДМВЭК, снятый в вазелиновом масле, указывает на полное отсутствие гидроксильных групп.

Высокий фон в области  $700-1800 \text{ см}^{-1}$  и размытый максимум при  $1600-1700 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии полиеновой цепи.

Присутствие системы сопряженных двойных связей в макромолекуле подтверждается электронным спектром полимера (рис. 3), где наблюдается характерный для полиенов батохромный спад, более интенсивный, чем для полимеров МЭД [1] и ВИПА [4].

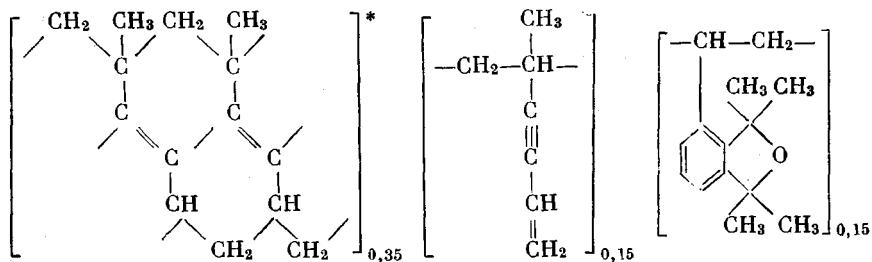
В отличие от продуктов катионной полимеризации МЭД и ВИПА, в электронном спектре полимера не наблюдается слабо выраженных максимумов при  $200-250 \text{ мкм}$ , свойственных винилацетиленовой группировке. Это связано, по-видимому, с влиянием ароматической структуры ВТМК.

В ЯМР-спектре полимера ДМВЭК наблюдается интенсивный сигнал (рис. 4) протонов насыщенной цепи полимера при  $0,2-3,0 \text{ м.д.}$  и два слабых сигнала протонов при ненасыщенных углеводородных атомах, причем сигнал при  $5,3 \text{ м.д.}$  относится к протонам олефиновых связей винилацетиленовой группировки, а при  $6,8 \text{ м.д.}$  — к ароматическим протонам изокумарана. Полностью отсутствуют сигналы гидроксильных протонов.

Соотношение площадей сигналов в ЯМР-спектре полимера соответствует содержанию 70% лестничной структуры, остальные 30% можно отнести к винилацетиленовым и изокумарановым группам, входящим в состав примерно в равных количествах, причем содержание 15% винилацетиленовых групп, как указывалось выше, подтверждается результатами ИК-спектроскопии.

Таким образом, из совокупности полученных данных следует, что в условиях катионной полимеризации из ДМВЭК образуются ВИПА и ВТМК, которые затем сополимеризуются.

При этом ВИПА полимеризуется как по двойным, так и по тройной связям, а ВТМК — по винильной группе. В результате образуется сополимер преимущественно лестничной структуры следующего состава:



Подтверждением наличия в полимере системы сопряженных двойных связей является качественная реакция со  $SbCl_3$  (синее окрашивание) и спектры ЭПР, в которых проявляется характерный для полиенов узкий синглет интегральной интенсивности  $1,28 \cdot 10^{17}$  спин/г. Электропроводность полимеров при  $20^\circ$  составляет  $7 \cdot 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , энергия активации 1,4 эв.

Согласно данным рентгенографического анализа, полученные полимеры являются рентгеноаморфными.

### Экспериментальная часть

Технический ДМВЭК предварительно сушили над безводным  $MgSO_4$  и дважды перегоняли при  $52^\circ$  и давлении 10 мм. Для полимеризации использовали мономер с  $n_D^{15}$  1,4788 и чистотой 99,8%.

Эфират трехфтористого бора получали по методике, описанной Топчиевым и др. [5],  $n_D^{20}$  1,348.

Хлорное олово очищали кипячением с  $P_2O_5$  в течение 2 час. и вакуумной перегонкой. Для полимеризации использовали раствор  $SnCl_4$  в десятикратном или  $BF_3$  в четырехкратном количестве дихлорэтана.

Дихлорэтан (ДХЭ) промывали концентрированной  $H_2SO_4$  и водой и перегоняли под  $P_2O_5$ .

**Полимеризация.** В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную затвором, капельной воронкой, термометром и трубкой для ввода газа, пропускали очищенный азот, вносили 50 г мономера и 200 мл дихлорэтана. Раствор мономера нагревали до  $75^\circ$  и при интенсивном перемешивании добавляли раствор 5 г катализатора в 21 мл дихлорэтана с такой скоростью, чтобы температура в реакционной колбе поддерживалась в пределах  $80-85^\circ$ . После добавления катализатора реакционную смесь выдерживали 4 часа при  $85 \pm 0,1^\circ$ , затем добавляли пиридин (в случае применения  $SnCl_4$ ) или пропускали сухой аммиак (при использовании  $BF_3$ ). Образующийся при этом нерастворимый комплекс с катализатором отделяли от раствора полимера фильтрованием, а полимер из раствора осаждали метанолом, очищали многократным переосаждением в спирт из бензола и сушили под вакуумом над  $P_2O_5$  при комнатной температуре до постоянного веса.

Исследование полимеров проводили так же, как поливипа [4].

Выражаем глубокую благодарность В. В. Кейко за хроматографический анализ реакционной смеси при полимеризации и определение чистоты мономера.

\* Данна структура удвоенного звена.

## Выводы

1. Показано, что в условиях катионной полимеризации происходит дегидратация диметилвинилэтинилкарбинола с образованием винилизопропенилацетилены и винилтетраметилизокумарана, которые затем сополимеризуются.

2. Получены растворимые полимеры преимущественно лестничной структуры с системой сопряжения. Строение полимеров исследовано методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Иркутский институт  
органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
23 III 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Т. И. Юшманова, И. Д. Калихман, Е. Н. Байбордин, М. Ф. Шостаковский, Высокомолек. соед., А11, 700, 1969.
2. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1942, 257.
3. И. Д. Калихман, Ю. Г. Кряжев, А. В. Ржепка, Высокомолек. соед., Б11, 234, 1969.
4. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, Высокомолек. соед., А11, 1558, 1969.
5. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд-во АН СССР, 1956.

---

### CHARACTERISTIC FEATURES OF POLYMERIZATION OF DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL IN THE PRESENCE OF ACID CATALYSTS

*T. I. Yushmanova, Yu. G. Kryazhev, I. D. Kalikhman,  
E. I. Brodskaya*

#### Summary

It is shown that cationic polymerization involves dehydration of dimethyvinylethylnylcarbinol to form vinylisopropenylacetylene and vinyltetramethylisocoumaran, which subsequently undergo copolymerization. Soluble polymers, mainly of ladder structure with a conjugation system have been obtained. The structure of the polymers has been studied by IR-, UV- and NMR-spectroscopy.

---