

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1973

Том (4) XV

№ 1

УДК 541.64:547.314

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

*B. V. Коршак, B. A. Сергеев, B. K. Шитиков,
B. Г. Данилов*

Полимеры, содержащие ароматические циклы в цепи, обладают высокой теплопроводностью и термостойкостью в инертной атмосфере и на воздухе [1]. Из таких полимеров особенно интересны полимеры типа полифенилена, цепи которых построены только из бензольных циклов. При этом наиболее тепло- и термостойким полимером является поли-*n*-фенилен, который не плавится и устойчив до температуры порядка 500° [2—4].

Описаны различные способы получения полимеров типа полифениленов. В качестве примера можно указать на синтез полифениленов из дигалогенбензолов [5—9] реакцией Дильса — Альдера [10—12], дегидрированием полициклогексена [2, 13], окислительной дегидрополиконденсацией бензола [14—16], разложением ароматических диазосоединений [17—19] и др.

Для синтеза полимеров типа полифениленов мы использовали реакцию тримеризации различных ацетиленовых соединений, приводящую к образованию бензольных циклов. Еще в 1866 г. Бертию [20] впервые осуществил при высоких температурах (выше 600°) превращение ацетиленов в бензол и его гомологи. В обзоре [21] приведены данные об образовании трехзамещенных производных бензола в результате тримеризацииmonoзамещенных ацетиленов.

В [22] показано, что тримеризация ацетиленов легко протекает в мягких условиях в присутствии никель-карбонилфосфиновых катализаторов $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Впоследствии было показано, что тримеризация фенилацетиленов и его гомологов легко протекает в присутствии различных комплексных катализаторов [23—25], а также катализаторов типа Циглера [26]. Фенилацетилен в данном случае образует ароматические соединения — 1,3,5- и 1,2,5-трифенилбензолы. Наибольший выход производных бензола получен при применении солей кобальта, причем валентное состояние металла (Co^{2+} или Co^{3+}) не оказывает влияния на процесс.

Настоящее сообщение посвящено изучению тримеризации диэтинилбензола с целью получения полифениленов и других ароматических полимеров. В результате этого исследования мы открыли новый способ синтеза полимеров, названный нами «полициклотримеризация» [27—29].

В данной работе рассмотрены некоторые особенности полициклотримеризации *n*-диэтинилбензола (ДЭБ) в присутствии триалкилфосфитных комплексов кобальта общего формулы $[(\text{RO})_3\text{P}]_{3-4}\text{CoX}$, где R — алкил X — галоген.

Экспериментальная часть

n-Диэтинилбензол (т. пл. 93—95°) перекристаллизовывали из спирта; катализатор — триэтилфосфитный комплекс кобальта $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ (т. пл. 89—91°) — получали согласно методике [30]. Исходные вещества и органический растворитель (толуол, бензол, диоксан, спирт и др.) загружали в реакционную колбу и нагревали до 50—100° в атмосфере инертного газа. При этой температуре реакционную смесь выдерживали до получения полимерных продуктов, которые в зависимости от условий синтеза могут быть получены плавкими и растворимыми или неплавкими и нерастворимыми в обычных органических растворителях.

Конверсию ДЭБ контролировали с помощью газожидкостного хроматографа «Хром-2» по уменьшению высоты пика ДЭБ в пробах, отобранных в процессе реакции.

ИК-спектры синтезированных полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 400—4000 cm^{-1} . Образцы полимеров готовили прессованием в виде таблеток с КBr.

ЯМР-спектры высокого разрешения получали на радиоспектрометре РЯ-2305 (60 MHz). В качестве растворителя применяли CCl_4 или дейтерированый бензол, внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты опытов, которые были проведены с целью выяснения влияния условий на протекание реакции поликлопротимеризации ДЭБ. Из этой таблицы видно, что продолжительность реакции и выход полимерных и олигомерных продуктов, отличающихся различной растворимостью в органических растворителях, в основном зависит от исходной концентрации ДЭБ и концентрации катализатора. Так, при увеличении начальной концентрации ДЭБ в этиловом спирте от 1,0 до 1,33 моль/л (опыты 5 и 6) общий выход продуктов реакции возрастает с 51,9 до 68,8% и при этом содержание нерастворимых в толуоле полимеров также увеличивается (до 41,6%).

Опыты 1–3 были проведены в растворе в толуоле при одинаковой начальной концентрации ДЭБ 1,25 моль/л. С увеличением концентрации катализатора, в данном случае с 0,0063 до 0,0147 моль/л, выход полимерных продуктов через 30 мин. увеличивается с 15,4 до 70,0% соответственно.

Высокий выход продуктов реакции сохраняется также при повышении температуры с 70 до 98°, при этом скорость реакции поликлопротимеризации увеличивается примерно в 7 раз.

С помощью газожидкостной хроматографии нами были изучены некоторые кинетические закономерности поликлопротимеризации ДЭБ в растворе в различных органических растворителях. Концентрацию ДЭБ определяли хроматографически по отношению высоты пиков на хроматограммах проб, отобранных в процессе реакции. Предварительно был построен калибровочный график, составленный путем хроматографирования искусственно приготовленных растворов ДЭБ с заранее известной концентрацией. Для выбора оптимальных условий исследовали зависимость процесса поликлопротимеризации от концентрации ДЭБ и катализатора в исходном растворе. С этой целью был проведен ряд опытов при 78° (табл. 2).

Как видно из табл. 2, в растворе в этаноле при начальной концентрации ДЭБ 0,49 моль/л и концентрации катализатора 0,0125 моль/л (опыт 1) степень превращения ДЭБ достигает почти 100%. Это свидетельствует о том, что реакция поликлопротимеризации, по-видимому, заканчивается практически полностью через несколько минут. При уменьшении концентрации ДЭБ в спирте в два раза (опыты 2 и 3), по сравнению с опытом 1, степень превращения ДЭБ в значительной степени зависит от концентрации катализатора и продолжительности опыта. Если в качестве растворителя для

Таблица 1
Поликлопротимеризация ДЭБ

| Опыт, № | Концентрация | | | Растворитель | T, °C | Время реакции, мин. | Выход полимеров, % | |
|---------|--------------|--------------|--------|---|-------|---------------------|--------------------|-------------|
| | ДЭБ, моль/л | катализатора | | | | | общий | растворимых |
| | мол. % * | мол/л | | | | | | |
| 1 | 1,25 | 0,5 | 0,0063 | Толуол | 98 | 30 | 15,4 | |
| 2 | 1,25 | 1,0 | 0,0125 | То же | 98 | 30 | 42,7 | |
| 3 | 1,25 | 1,2 | 0,0147 | » | 98 | 30 | 70,0 | 20,7** |
| 4 | 0,4 | 2,5 | 0,010 | Спирт | 70 | 210 | 70,6 | 26,6*** |
| 5 | 1,0 | 1,0 | 0,010 | То же | 70 | 360 | 51,9 | 44,0*** |
| 6 | 1,33 | 1,0 | 0,013 | » | 70 | 360 | 68,8 | 27,2** |
| 7 | 1,25 | 1,0 | 0,013 | Диоксан + + спирт (3 : 1 по объему) | 78 | 345 | 51,2 | 22,8*** |

* По отношению к ДЭБ.

** Растворимы в толуоле.

*** Растворимы в спирте.

реакции поликлотримеризации использовать смесь диоксан — спирт (3 : 1 по объему), то степень превращения ДЭБ достигает 90,4% и более.

Таким образом, степень превращения ДЭБ зависит не только от начальной концентрации ДЭБ и концентрации катализатора, но также и от природы органического растворителя и продолжительности нагревания реакционной массы. Путем подбора условий синтеза можно добиться практически полного превращения (~97,0%) ДЭБ в полимер.

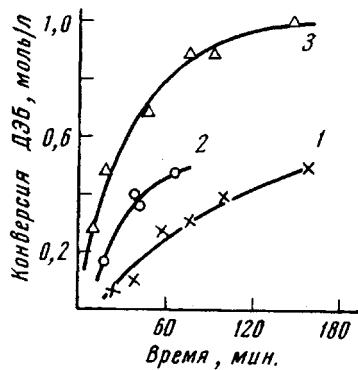


Рис. 1

Рис. 1. Изменение концентрации ДЭБ в процессе поликлотримеризации. $[ДЭБ]_0 = 0,5$ (1, 2), $1,0$ моль/л (3); $[Катализатор] = 2 \cdot 10^{-2}$ (1), $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2, 3); скорость поликлотримеризации ДЭБ на начальных стадиях $v \cdot 10^{-3}$ моль/л·мин: 4,31 (1), 11,10 (2), 24,33 (3)

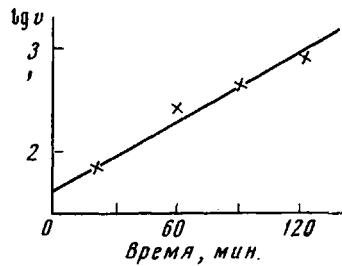


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg v$ реакции от времени при 78°

На рис. 1 приведены кинетические кривые, рассчитанные для опытов 4—6 (табл. 2). Как видно из этих кривых, при увеличении начальной концентрации ДЭБ или концентрации катализатора скорость реакции увеличивается.

Для определения порядка реакции нами проведен анализ кинетических результатов с помощью интегрального метода. Значения констант скоростей, рассчитанных для опыта 4 (табл. 2) по уравнениям реакций первого, второго и третьего порядков, показывают, что только константа скорости реакции, определенная по уравнению реакции первого порядка, сохраняет постоянное значение.

Получение прямолинейной зависимости логарифма скорости реакции от времени также подтверждает порядок реакции по ДЭБ, близкой к первому (рис. 2).

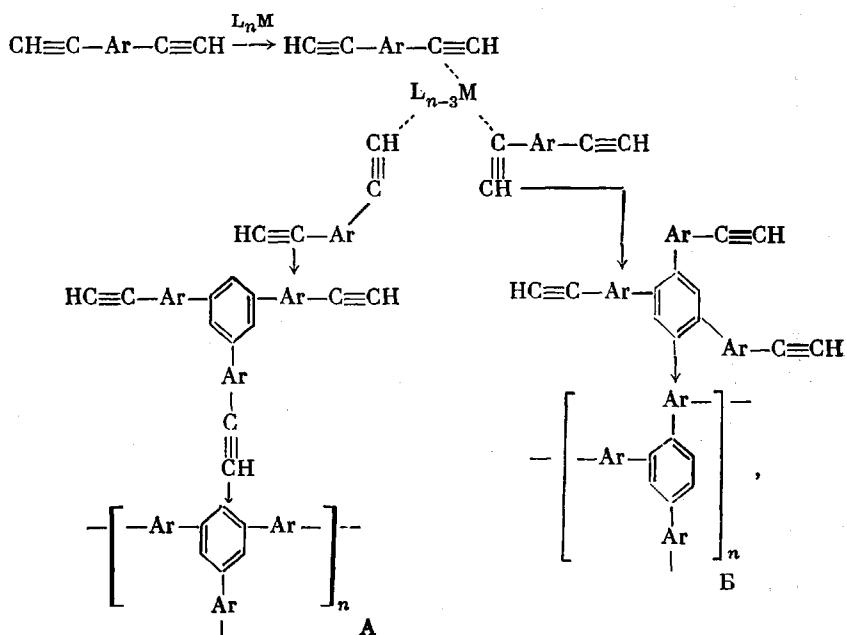
Таблица 2
Зависимость степени превращения от концентрации ДЭБ и катализатора

| Опыт № | Концентрация | | | Растворитель | Продолжительность реакции, мин. | Степень превращения ДЭБ, моль % |
|--------|--------------|--------------|--------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| | ДЭБ, моль/л | катализатора | | | | |
| | мол. % * | мол/л | | | | |
| 1 | 0,49 | 2,5 | 0,0125 | Спирт | 2—5 | ~ 100 |
| 2 | 0,246 | 1,26 | 0,0031 | » | 330 | ~ 20 |
| 3 | 0,246 | 3,16 | 0,0078 | » | 420 | 62,6 |
| 4 | 1,00 | 4,00 | 0,04 | Диоксан + + спирт (3 : 1 по объему) | 135 | 97,0 |
| 5 | 0,5 | 4,00 | 0,02 | То же | 150 | 94,8 |
| 6 | 0,5 | 8,00 | 0,04 | » | 60 | 90,4 |

* По отношению к ДЭБ.

Константа скорости реакции в данном случае численно равна тангенсу угла наклона полученной прямой ($0,01183 \text{ мин}^{-1}$).

Из данных рис. 1, видно, что реакция полициклотримеризации имеет индукционный период, который особенно отчетливо проявляется при меньших начальных концентрациях ДЭБ и катализатора (рис. 1, кривая 1). Это, по-видимому, можно объяснить тем, что в начале происходит наиболее медленная ступенчатая реакция катализатора с молекулами ДЭБ с образованием катализически активного сложного комплекса. В общем виде реакции, происходящие при полициклотримеризации, вероятно, можно представить следующей схемой:



где М – атом переходного металла, L – лиганды.

На схеме условно изображен промежуточный комплекс трех этинильных групп с атомом переходного металла, хотя механизм реакции может включать иные промежуточные стадии.

На основании полученных данных нам не представляется возможным однозначно рассматривать процесс тримеризации ДЭБ. Однако, исходя из кинетических данных, можно предположить, что взаимодействие образующегося промежуточного комплексного соединения с третьей ацетиленовой группой является наиболее медленной стадией процесса полициклотримеризации.

С целью количественного определения концевых этинильных групп в полифениленах нами был выбран метод бромирования ненасыщенных соединений [31]. Однако хорошей сходимости бромных чисел в параллельных пробах не было. Поэтому количественную оценку содержания этинильных групп проводили по специально разработанной методике с использованием ИК-спектров.

Исследование спектров образующихся полимеров показало, что с увеличением степени превращения ДЭБ происходит падение интенсивности частоты, характерной для валентных колебаний C–H у тройной связи (область 3300 см^{-1}), по отношению к интенсивности полосы 3000 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям ароматических колец.

Была проведена сравнительная количественная оценка содержания этинильных групп в полифениленах по отношению оптических плотностей

полос 3300 и 3000 см^{-1} . В качестве эталонного образца был исследован фенилацетилен, у которого отношение D_{3300} / D_{3000} было принято равным 1 : 1. В полифениленах это отношение уменьшается.

Спектры ЯМР, снятые в процессе реакции полициклотримеризации, которую вели в растворе в дейтерированном бензоле в присутствии триалкилфосфитного кобальтового катализатора при 78° в течение 165 мин., подтвердили, что первоначальное соотношение протонов бензольного кольца и этинильной группы в ДЭБ, равное 2 : 1, к концу реакции изменяется, и это изменение находится в соответствии с данными ИК-спектроскопии: происходит ослабление интенсивности колебания протонного водорода, находящегося у ацетиленовой связи, и усиление интенсивности колебания протонного водорода, связанного с бензольным кольцом. Это доказывает, что количество бензольных колец в реакционной массе растет с одновременным увеличением соотношения протонов бензольного кольца и этинильной группы, равного в конце реакции 8 : 1.

Полифенилены, полученные реакцией полициклотримеризации, представляют собой порошки, окрашенные в желто-коричневый цвет, причем с ростом молекулярного веса интенсивность окраски полифениленов углубляется.

Величина молекулярного веса полифениленов зависит от условий проведения реакции: концентрации исходного мономера в растворе, температуры, продолжительности процесса, природы растворителя, а также от природы и количества катализатора.

Максимальный молекулярный вес растворимых полифениленов на основе ДЭБ, определенный эбулиоскопически в растворе в хлороформе, достигает 2600. Нерастворимые в спирте полифенилены имеют относительную вязкость 1%-ного раствора в диоксане, равную 0,07–0,1; молекулярный вес таких полимеров изменяется от 1200 до 2600. Однако реакционная масса может содержать также большое количество растворимых в спирте олигофениленов с молекулярным весом от 350 и выше и неплавкие и нерастворимые полифенилены. Найдено (%) для полифениленов, переосажденных из раствора в диоксане: С 93,47; 93,23; Н 4,93; 4,86. С₆Н₄. Вычислено, %: С 94,76; Н 5,24.

Несколько заниженные результаты элементного анализа можно, по-видимому, объяснить тем, что непрореагировавшие этинильные группы образуют комплексы с катализатором или могут частично окисляться на воздухе.

В отличие от поли-*n*-фениленов, полученных реакцией окислительной дегидрополиконденсации и имеющих кристаллическую структуру [14], полифенилены, полученные реакцией полициклотримеризации, по данным рентгеноструктурного анализа, являются аморфными. Неплавкие аморфные полифенилены при нагревании в хлорсульфоновой и концентрированной серной кислотах не растворяются, что указывает на их сплошное строение.

Растворимые полифенилены на основе ДЭБ являются термоРеактивными, т. е. при нагревании способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Это, по-видимому, можно объяснить наличием в таких полифениленах концевых этинильных групп, которые при нагревании вступают в термическую полимеризацию с образованием трехмерных структур. Скорость отверждения полифениленов будет зависеть от температуры, молекулярного веса и содержания этинильных групп.

Термическую деструкцию синтезированных таким образом полифениленов изучали методом ТГА на электронных термовесах типа «В-60» фирмы «ДАМ» (Франция) в атмосфере гелия или на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. На рис. 3, *a* приведены кривые динамического ТГА растворимого полифенилена, имеющего молекулярный вес 1200, и сплющенного полифенилена, полученных путем реакции полициклотримеризации. На этом же рисунке приведена аналогичная кривая для поли-*n*-фенилена, полученного окислительной дегидрополиконденсацией бензола [4]. Видно,

что все три полимера образуют карбонизированные остатки с высокими выходами, причем карбонизированный остаток с наименьшим выходом дает линейный поли-*n*-фенилен. Так, в выбранных условиях тепловой обработки полифенилены, полученные полициклотримеризацией, при их нагревании до 900° в инертной атмосфере образуют карбонизированный остаток с выходом 81–84%, а выход карбонизированного остатка у поли-*n*-фенилена,

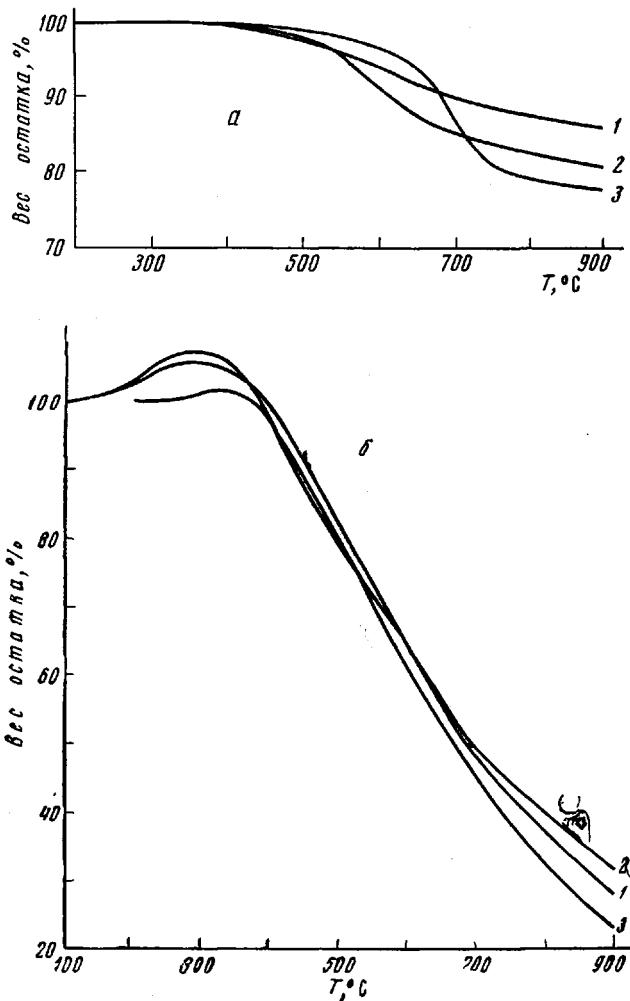


Рис. 3. Динамический ТГА растворимого (молекулярный вес 1200) (1) и нерастворимого полифенилена на основе ДЭБ (2) при нагревании в гелии (а) и на воздухе (б) со скоростью 5 град/мин, поли-*n*-фенилена, полученного методом окислительной дегидрополиконденсации бензола (3, а) и нерастворимого полифенилена на основе ДЭБ, предварительно прогретого до 300° при скорости нагревания 5 град/мин и 1 час при 300° в гелии (3, б)

полученного из бензола, при аналогичной термообработке составляет 78%. Таким образом, эти данные показывают, что и при карбонизации жесткоцепных полимеров типа полифениленов на выход карбонизированного остатка большое влияние оказывает предварительная спивка полимеров. С другой стороны, температурные области начала интенсивного разложения полифениленов на основе ДЭБ смешены в область более низких температур (~500°), чем температура начала интенсивного разложения поли-*n*-фенилена (~600°).

По-видимому, понижение термостойкости этих полифениленов можно объяснить незавершенностью процесса трехмерной полимеризации. В рассматриваемом случае при полициклотримеризации ДЭБ образуются спицовые полимеры типа полифенилена, содержащие непрореагировавшие этинильные группы. Естественно, при термическом воздействии на такие полимеры в первую очередь будут происходить химические процессы деструкции с участием этих групп.

Полифенилены на основе ДЭБ при нагревании на воздухе увеличивают вес в интервале 150–300° (рис. 3, б). Этот привес достигает 6–7%. Наблюдающееся увеличение в весе полимеров обусловлено, по-видимому, окислением оставшихся тройных связей. Доказательством этому может служить тот факт, что отверженные полифенилены менее склонны к окислению.

Выводы

1. Найден новый способ синтеза полифениленов путем полициклотримеризации диацетиленовых соединений.
2. Исследованы кинетические особенности полициклотримеризации диэтинилбензола в присутствии триалкилфосфитных комплексов кобальта в качестве катализаторов.
3. Установлено, что полученные полифенилены являются термоРактивными веществами и способны переходить в трехмерное состояние.
4. Определены некоторые свойства полученных полифениленов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 2057, 1963.
3. D. N. Vincent, J. Macromolec. Sci., A3, 485, 1969.
4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 744.
5. G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.
6. P. Bradt, F. L. Mohler, J. Res. Nat. Bur. Standards, 55, 323, 1955.
7. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949; 6, 125, 1951.
8. W. Kern, R. Gehm, Angew. Chemie, 62, 337, 1950.
9. W. Kern, R. Gehm, M. Siedel, Makromolek. Chem., 15, 170, 1955.
10. W. Ried, D. Freitag, Naturwissenschaften, 53, 305, 1966.
11. H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2721, 1967.
12. C. L. Schilling, J. A. Reed, J. K. Stille, Macromolecules, 2, 85, 1969.
13. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.
14. P. Kovačić, A. Kyriakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
15. P. Kovačić, F. W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.
16. P. Kovačić, R. M. Lange, J. Organ. Chem., 28, 968, 1963.
17. A. A. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, J. Polymer Sci., 55, 675, 1961.
18. Sh. Hayama, Sh. Niino, H. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 72, 608, 1969.
19. J. M. Panajotow, N. Kassabova, Compt. rend. Acad. Bulg. Sci., 21, 455, 1968.
20. M. Berthelot, Compt. rend., 62, 905, 1866; 63, 479, 515, 1866; 140, 940, 1905.
21. B. O. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Успехи химии, 35, 1204, 1966.
22. W. Reppe, W. J. Schweckendick, Liebigs Ann. Chem., 560, 104, 1948.
23. J. D. Rose, F. S. Statham, J. Chem. Soc., 1950, 69.
24. L. B. Luttinger, J. Organ. Chem., 27, 1591, 1962.
25. L. B. Luttinger, E. C. Colthup, J. Organ. Chem., 27, 3751, 1962.
26. B. Franzus, F. Conterino, R. Wickliffe, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1514, 1959.
27. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Авт. свид. № 309606, 1968; Бюлл. изобретений, 1971, № 22.
28. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Докл. АН СССР, 201, 112, 1971.

29. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольгин, И. С. Коломников, Высокомолек. соед., Б13, 873, 1971.
30. М. Е. Вольгин, И. С. Коломников, Докл. АН СССР, 170, 1321, 1966.
31. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 71.
-

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYPHENYLENES PREPARED
BY POLYCYCLOTRIMERIZATION OF DIETHYNYLBENZENE**

V. V. Korshak, V. A. Sergeev, V. K. Shitikov, V. G. Danilov

Summary

A new method of polyphenylene synthesis by polycyclotrimerization of diacetylene compounds has been developed. The characteristic features of the kinetics of diethynylbenzene polycyclotrimerization in the presence of trialkylphosphite complexes of cobalt as catalyst have been investigated. The resulting polyphenylenes have been found to be thermosetting substances able to form three-dimensional structures. Some properties of the polyphenylenes obtained have been determined.