

определения. В таблице приведены M_n , полученные методом эбуллиоскопии (толуол). Средние расчетные значения M_n довольно хорошо согласуются с M_n экспериментальными. Тем не менее, метод двух растворителей нельзя рекомендовать для определения среднечисленного молекулярного веса.

Таким образом, практически по измерению рассеяния света в двух растворителях можно реализовать только надежные определения истинного M_w .

Поступила в редакцию
9 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Геци, Высокомолек. соед., 7, 642, 1965.
2. Л. Ф. Шалаева, Пласт. массы, 1968, № 2, 65.
3. J. P. Menin, R. Roux, J. Polymer Sci., 10, A-1, 855, 1972.
4. P. Rempp, J. Chim. Phys., 54, 421, 1957.
5. J. Zeigler, L. Freund, H. Benoit, Makromolek. Chem., 37, 217, 1960.
6. E. M. Barall, M. J. R. Cantow, J. F. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1373, 1968.
7. M. B. Huglin, J. Appl. Polymer Sci., 9, 4003, 1965.
8. O. Bodmann, Makromolek. Chem., 122, 210, 1969.

УДК 541.64:547.82.546.56

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАДИИНДИОЛА-1,6 И ЕГО ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ МЕДИ

Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян

Ранее было показано, что пиридиновые комплексы солей меди (Cu_2Cl_2 , $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$) могут служить катализаторами полимеризации дизамещенных ацетиленовых соединений со стерически доступной тройной связью. В присутствии таких катализаторов были подвергнуты полимеризации бутиндиол-1,4 и его диацетат с образованием полисопряженных полимеров, обладающих полупроводниковыми и парамагнитными свойствами [1].

Настоящая работа посвящена полимеризации гексадииндиола-1,6, его дифенилового эфира и дibenзоата. Как показали исследования, пиридиновые комплексы однохлористой и уксуснокислой меди для указанных диацетиленовых соединений также оказались эффективными катализаторами полимеризации. Полимеризация лучше протекает в пиридине, который служит одновременно как лигандом, так и растворителем; при этом выход полимеров достигает 95 %. В условиях гомогенного катализа соли меди легко образуют π-комpleксы с ацетиленовыми соединениями, разрывают тройную связь, тем самым облегчая ее раскрытие. Этим, по-видимому, можно объяснить способность аминных комплексов солей меди катализировать полимеризацию ацетиленовых соединений.

Полученные полимеры представляют собой твердые порошкообразные вещества черного цвета, нерастворимые в органических растворителях и не размягчающиеся до 300° (таблица). Как и следовало ожидать, полученные полимеры парамагнитны: они дают узкий сигнал ЭПР с g -фактором, близким к значению для свободного электрона ($g \approx 2,0$). Ширина линии, не превышающая 7 э, не оставляет сомнений, что ЭПР поглощение обусловлено полисопряженной структурой полученных полимеров.

Судя по электропроводности, полимеры на основе гексадииндиола-1,6 и его дibenзоата являются также полупроводниками. Следует отметить, что измеренные значения электропроводности существенно не искажены, поскольку остатки катализаторов удаляли обработкой разбавленной соляной

кислотой; по данным эмиссионного анализа содержание меди в полимерах (в виде следов катализатора) не превышает 0,01% *.

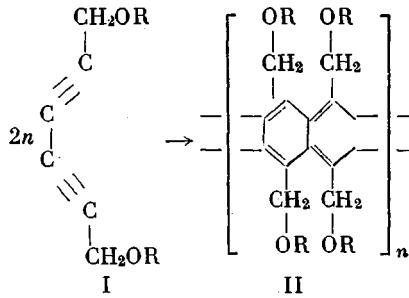
В литературе имеется указание, что при фотополимеризации 4,6-декадиин-1,10-диола и его диуретана [3], а также при термической полимеризации дифенилдиацетилена [4] в случае полной реализации ацетиленовых связей образуются лестничные ароматические полимеры поликаценовой структуры.

В ИК-спектрах полученных полимеров имеется четкая полоса поглощения в области 1610—1600 cm^{-1} , соответствующая сопряженной системе

Каталитическая полимеризация гексадииндиола-1,6 и его эфиров и некоторые свойства образующихся полимеров типа II

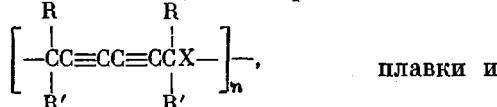
R	Катализатор	Весовое соотношение мономер:катализатор	Продолжительность реакции, часы	Выход II, %	Электропроводность II при 20°, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Концентрация неспаренных электронов в II, $N \cdot 10^{-17}, \text{э}^{-1}$	Ширина спектра ЭПР II, Гц	Элементный состав, %	
								C	H
H	Cu_2Cl_2	4,0 : 0,05	10	97,5	$0,4 \cdot 10^{-9}$	10,7	6,9	65,49	65,45
H	$\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$	4,4 : 0,09	10	97,7	$0,2 \cdot 10^{-9}$	7,2	6,9	65,43	65,45
C_6H_5	Cu_2Cl_2	4,9 : 0,50	20	87,7	$0,2 \cdot 10^{-12}$	39,0	5,4	77,64	72,42
C_6H_5	$\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$	4,8 : 0,91	20	62,5	$0,4 \cdot 10^{-11}$	52,9	5,4	73,82	72,42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	Cu_2Cl_2	5,0 : 0,50	20	60,0	$0,7 \cdot 10^{-11}$	41,0	4,7	72,51	75,46
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$	5,0 : 0,91	20	48,0	$0,2 \cdot 10^{-11}$	31,0	4,7	74,94	75,46
								найдено	найдено
								значительно	значительно

полиацена, и отсутствуют максимумы, характерные для дизамещенной тройной (2260 — 2190 cm^{-1}) и кумулированных связей (1950 cm^{-1}). По-видимому, и в нашем случае в процессе каталитической полимеризации происходит полная реализация тройных связей в конденсированные ароматические системы типа полиацена II



В отличие от гексадииндиола-1,6 и его эфиров 1,1,6,6-тетраалкилгексадииндиолы-1,6 и их производные, в которых диацетиленовая группировка стерически менее доступна, не полимеризуются в аналогичных условиях.

Ранее было показано, что полимеры, полученные окислительной поликонденсацией диацетиленовых соединений с концевыми третичными ацетиленовыми группировками



растворимы [5], в то время как полимеры на основе бис-пропаргиловых производных $-[-\text{CH}_2\text{C}=\text{CC}=\text{CCH}_2\text{X}]_n-$ структурируются уже в ходе

* Примеси солей и окислов металлов в небольших количествах (~0,1%) мало влияют на электрофизические свойства полимерных полупроводников, а при больших добавках понижают электропроводность лишь на 5—10% [2].

реакции [6]. Нами было выдвинуто предположение, что структурирование последних обусловлено дальнейшим уплотнением макромолекул в поли-ацетовую систему за счет группировок $-\text{CH}_2\text{C}=\text{CC}=\text{CCH}_2-$. Учитывая, что окислительная поликонденсация также катализируется солями меди, полученные результаты можно рассматривать как доказательство ранее выдвинутого предположения.

Электропроводность полимеров измеряли при 20° на таблетированных образцах диаметром 20 мм и толщиной 1–2 мм, приготовленных методом прессования (манометрическое давление 100 кГ/см²); для улучшения контактов на поверхности таблеток вакуум-напылением наносили тонкий слой меди. Измерения проводили на приборе МОМ-ЗМ.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилцирклизидразил.

Гексадиинол-1,6 [7], его дифениловый эфир и дibenзоат [8] синтезировали по известным методикам.

Полимеризация. В 50 мм сухого циридина последовательно растворяли однохлористую или уксуснокислую медь, затем днацетиленовое соединение и кипятили при 130° . Количество компонентов и продолжительность полимеризации приведены в таблице. Реакционную смесь разбавляли эфиrom, отфильтровывали полимер, тщательно обрабатывали его разбавленной (1 : 10) соляной кислотой, промывали водой и сушили в вакууме 12 тор/54°.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
4 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, И. С. Цатуриян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 26, 1006, 1973.
2. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», 1971, стр. 25.
3. F. Bohlmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., 89, 1276, 1956; F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 82, 1957.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., 49, 2219, 1967.
5. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969; 23, 716, 1004, 1970; Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.
6. Ю. П. Кудрявцева, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 87.
7. W. Reppe, Liebigs Ann. Chem., 596, 51, 1955.
8. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Магсумов, Высокомолек. соед., 6, 1642, 1964.

УДК 541.64:547.315.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ ХЛОРОПРЕН — ПИПЕРИЛЕН И ХЛОРОПРЕН — α -МЕТИЛСТИРОЛ

A. З. Меркулова, A. Л. Клебанский, B. A. Барташев

Сополимеризацию хлоропрена с пипериленом (1-метилбутадиен-1,3) и α -метилстиролом (МС) проводили в ампулах, в гомогенной массе, в атмосфере азота при 40° . В качестве катализатора использовали перекись бензоила (0,8% к мономерам) в виде бензольного раствора. В разных сериях опытов мольное соотношение хлоропрен : пиперилен составляло 4 : 1, 3 : 2 и 2 : 3, хлоропрен : МС — 4 : 1 и 3 : 2.

Свежеперегнанный хлоропрен имел d_4^{20} 0,9570 и n_D^{20} 1,4585; пиперилен — d_4^{20} 0,6800 и n_D^{20} 1,4280. МС после отмычки от гидрохинона и отгонки в вакууме в токе азота имел т. кип. 60—62°/20 тор, d_4^{20} 0,9143, n_D^{20} 1,5378. Полимеризацию прерывали введением неозона-Д (т. пл. $\sim 104^\circ$).