

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957.
2. H. Schiff, Liebigs Ann. Chem., 319, 50, 1901.
3. E. Werner, J. Chem. Soc., 111, 844, 1917.
4. S. P. L. Sørensen, Biochem. Z., 7, 45, 1908.
5. J. T. Grisson, Industr. and Engng Chem., 12, 172, 1920.
6. F. Hermann, Chem. Ztg., 35, 25, 1941.
7. K. Marcali, N. Riemann, Industr. and Engng Chem. Analyt. ed., 18, 709, 1946.
8. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., Б11, 327, 1969.
9. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Карайн, Высокомолек. соед., Б12, 826, 1970.
10. П. Александер, Р. Блок, Аналитические методы белковой химии, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1963.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

*В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик,
М. П. Данилова*

В [1, 2] сообщено о синтезе разветвленных олигофениленов из диэти-
нилбензола (ДЭБ) и фенилацетилена (ФА) по реакции полициклотри-
меризации. Эти олигофенилены содержали остаточные этинильные группы
и методом горячего формования легко превращались в неплавкие и нерас-
творимые полимерные материалы.

С целью повышения теплостойкости полимера за счет увеличения ко-
личества ненасыщенных групп в олигофенилене нам представлялось ин-
тересным распространить реакцию полициклотримеризации на синтез
разветвленных олигофениленов с двойными связями.

Кроме того, олигофенилены со свободными двойными связями могли
быть также использованы для модификации свойств ненасыщенных по-
лимеров и в качестве сшивящих агентов.

Синтез таких олигофениленов осуществляли путем частичной или пол-
ной замены ФА при его реакции с ДЭБ на алкенилацетилен — винилаце-
тилен (ВА) или изопропенилацетилен (ИПА).

В литературе имеются сведения о циклотримеризации алкенилацети-
ленов в присутствии различных катализаторов [3—5]. Наряду с циклотри-
мерами — тривинилбензолом или триизопропенилбензолом происходит
также образование некоторого количества полимерных продуктов. Извест-
но [3, 4], что наибольший выход циклотримера (70—90%) наблюдается
при температуре реакции — 10° в присутствии триизобутилалюминия и
 $TiCl_4$ ($Al:Ti=3$) в качестве катализатора.

Реакцию совместной полициклотримеризации проводили в гептане при —10°,
концентрации ДЭБ — 0,15; катализатора — 0,064 моль/л и соотношении $Al(iso-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 3$. Для реакции брали ДЭБ с т. пл. 94°, ВА — баллонный очищенный, осу-
ществленный и сконденсированный в соответствии с методикой [5], ИПА получен по
методике [5]; т. кип. 33°.

Сополимеры получали также при применении в качестве катализаторов ряда
комплексов переходных металлов: триэтилфосфитный комплекс кобальта
 L_4CoBr ($L = (C_2H_5O)_3P$) и никельфосфиновый комплекс с боргидридом натрия $NiCl_2 + 2P(C_6H_5)_3 + 2NaBH_4$.

Из табл. 1 видно, что по мере уменьшения соотношения ДЭБ : ИПА возрастает растворимость и ненасыщенность олигофенилена и уменьшается его молекулярный вес. При соотношении ДЭБ:ИПА=1:3 был получен продукт, полностью растворимый в бензоле и хлороформе. Выход олигофенилена сначала возрастал, достигнув максимума при ДЭБ:ИПА=1:2, а затем уменьшался по мере увеличения доли ИПА в исходной смеси мономеров.

Таблица 1

Совместная полимеризация ДЭБ с ИПА и ВА
в присутствии $\text{Al}(\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$

Мольное соотношение ДЭБ : алке- нилацетилен	Выход продукта, %		Раство- римость *, %	Мол. вес раство- римой части	Иодное число	Ненасыщен- ность, D_{1650}/D_{3060}^{**}
	на сумму исходных веществ	на ДЭБ				
Д Э Б — И П А						
1 : 1,07	46,9	100	40,4	4400	169,9	—
1 : 1,3	64,6	108,5	45,5	4750	186,4	—
1 : 2	72,3	148,1	64,3	2570	183,0	—
1 : 3	55,4	138,6	100	2540	194,8	—
1 : 4	27,5	84,2	100	—	240,0	—
Д Э Б — В А						
1 : 3	89,1	305	78,0	—	—	0,303
1 : 6	13,9	76,1	32,9	—	—	0,561
1 : 9	39,5	287	35,6	—	—	—

* В бензоле и хлороформе.

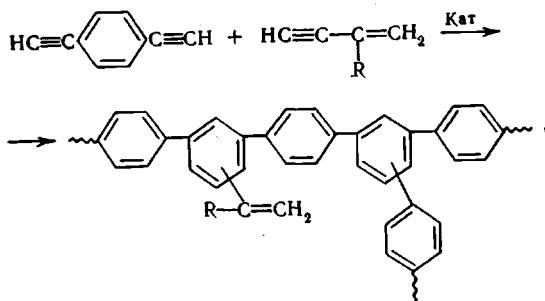
** D_{1650} — интенсивность поглощения $C=C$, D_{3060} — интенсивность поглощения для бензольных ядер.

Олигофенилены с винильными группами (табл. 1) являются частично растворимыми продуктами, вероятно ввиду их легкого структурирования в процессе выделения и хранения на воздухе.

Как видно из спектров ЯМР (рис. 1) олигофенилена ДЭБ и ФА (мольное соотношение 1:3), тривинилбензола и олигофенилена из ДЭБ и ВА (мольное соотношение 1:3), протоны винильной группы проявляются на спектрах в виде мультиплета (кривые 2, 3) в области $\delta_1 - \delta_2 = 5,1 - 7$ м.д., а протоны фенильных ядер — 7—8 м.д.; при этом наблюдается некоторое сходство как по ширине, так и по конфигурации мультиплетов фенильных протонов двух олигофениленов (кривые 1, 3). В качестве эталона был использован гексаметилдисилоксан с $\delta = 0,05$ м.д.

ИК-спектры тривинилбензола и триизопропенилбензола, а также разветвленных олигофениленов на основе ДЭБ, ВА или ИПА имеют полосы поглощения 1650 см^{-1} , характерные для свободной связи $C=C$ алкинильной группы.

Процесс образования олигофениленов со свободными двойными связями может быть представлен схемой:



где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$

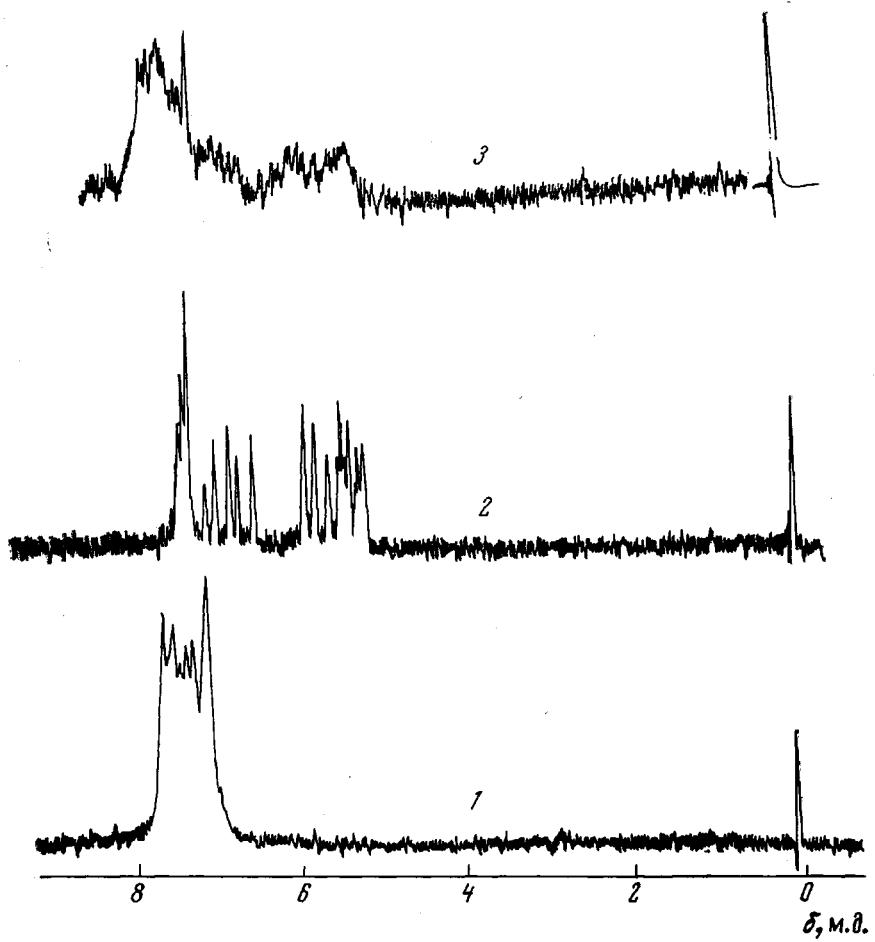


Рис. 1. Спектры ЯМР:
1 — олигофенилена из ДЭБ и ФА, 2 — тривинилбензола, 3 — олигофенилена из ДЭБ и ВА

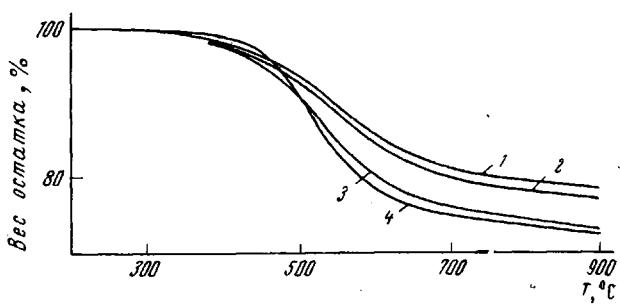


Рис. 2. Кривые ТГА олигофениленов из ДЭБ и ИПА при мольном соотношении 1 : 1,07 (1), 1 : 1,3 (2), 1 : 2 (3) и 1 : 3 (4) в атмосфере гелия; скорость нагревания 5 град/мин

Количество двойных связей в образующихся продуктах различно и его можно регулировать не только путем изменения соотношения в исходной смеси ДЭБ и ВА, но также и при помощи введения другого моноацетиленового соединения, например ФА.

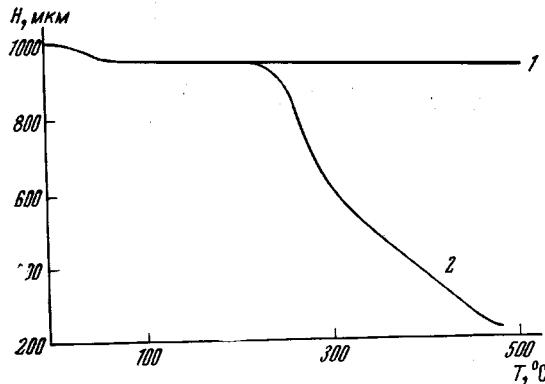


Рис. 3. Пластометрические кривые предварительно отверженных олигофениленов при 200° и давлении 20 ат на основе ДЭБ и ИПА (1) и ФА (2)

В табл. 2 приведены результаты опытов получения тройных сополимеров. Все олигофенилены с двойными связями представляют собой порошки от слабо-желтого до темно-коричневого цвета, молекулярный вес которых лежит в пределах 1000—5000; они легко отверждаются на холоде

Таблица 2

Совместная поликондукторизация
ДЭБ, ВА и ФА в присутствии
 $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$

Мольное соотношение ДЭБ : ВА : ФА	Выход, %	Растворимость в бензоле и хлороформе, %	Иодное число
1 : 3 : 3	82,1	100	130
1 : 3 : 1	65,3	100	440

и при нагревании с образованием неплавких и нерастворимых продуктов. Как видно из рис. 2, интенсивное разложение олигофениленов в инертной атмосфере наблюдается в области 400—600°, и увеличение количества ненасыщенных алифатических групп в таких олигофениленах приводит к увеличению глубины разложения.

Результаты термомеханических испытаний олигофениленов с алкинильными группами показали боль-

шую склонность продуктов к отверждению. Образцы в выбранных усло-

виях испытаний (скорость подъема температур 1 град/мин) не плавятся

и не текут вплоть до температур термического разложения.

Как видно из рис. 3, значительная деформация образца из олигофенилена на основе ДЭБ и ФА (кривая 2) наступает в области 250—400°, а деформация образца из олигофенилена ДЭБ и ИПА не наблюдается даже при 400° и выше (кривая 1), что свидетельствует о большей плотности сплавки и, следовательно, большей теплостойкости последнего.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольгин, И. С. Коломников, Докл. АН СССР, 201, 112, 1971.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., Б14, 886, 1972.
3. Г. А. Чухарджян, Т. Ш. Мигранян, Арм. химич. ж., 20, 812, 1967.
4. F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, J. Organ. Chem., 26, 2234, 1962.
5. P. Chini, G. De Venuto, T. Salvatori, M. De Malde, Chimica e industria, 46, 1049, 1964.