

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541.64:547.538.241

ПОЛИМЕРЫ *орт*- И *пара*-ЗАМЕЩЕННОГО ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РЕЗУЛЬТАТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ СПОСОБОМ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ПО ХЮККЕЛЮ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

*К. И. Симионеску, С. Думитреску, Т. Ликсандрю,
М. Дэрэнгэ, Б. Симионеску, М. Выцэ,
В. И. Сахини, Ж. Вайнберг*

Установлено соответствие между экспериментальными и теоретическими данными, касающимися способности к полимеризации фенилацетилена и его производных; установлен порядок, в котором уменьшается активность фенилацетиленовых мономеров. Расчетным путем показано влияние положения заместителя на реакционную способность мономера. Полосы поглощения в УФ-спектрах мономера отождествлены путем расчета по методу МО — ЛКАО по Хюккелю. Установлена наиболее вероятная последовательность структурных единиц в фенилацетиленовых полимерах. Указаны причины, препятствующие получению полимеров фенилацетиленового ряда с большим молекулярным весом.

Известно, что из мономеров ацетиленового ряда, в частности фенилакетилена и его производных с заместителями в ароматическом кольце, нельзя получить высокомолекулярные полимеры [1–8].

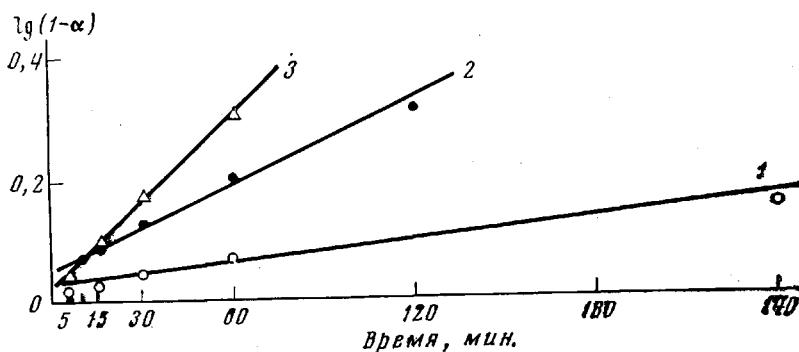
Экспериментальные данные указывают на то, что электропроводность полифенилацетенов существенно зависит от их строения (голова к голове, голова к хвосту) [1].

Таблица 1

Кинетические данные по полимеризации ацетиленовых мономеров

Мономер	T, °C	10 ³ /T, °K	lg k _{ср}	E, ккал/моль
Фенилацетилен	40	3,14	—3,70	3,74
	60	3,04	—3,60	
	80	2,87	—3,48	
<i>n</i> -Хлорфенилацетилен	45	3,14	—4,05	5,10
	55	3,04	—3,95	
	75	2,87	—3,75	
<i>n</i> -Метилфенилацетилен	45	3,14	—4,75	8,50
	55	3,04	—4,55	
	75	2,87	—4,25	

В данной работе исследованы причины, препятствующие получению высокомолекулярных полифенилацетенов и сопоставляются кинетические данные с результатами, полученными способом расчета молекулярных орбиталей, для выяснения вопроса о том, в какой мере природа заместителя влияет на полимеризационную способность такого ряда мономеров. Мон-



Определение порядка реакции в процессе полимеризации фенилацетилен при 20 (1), 40 (2) и 60° (3)

номеры: *o*-нитрофенилацетилен, *n*-нитрофенилацетилен, *o*-хлорфенилацетилен, *n*-хлорфенилацетилен, *o*-метилфенилацетилен и *n*-метилфенилацетилен были выбраны таким образом, чтобы порядок, а также эффект сопряжения *M* и индукции заместителей *I* характеризовались различными значениями.

Заместитель	$-\text{NO}_2$	$-\text{Cl}$	$-\text{CH}_3$
Порядок заместителя	II	I	I
<i>I</i>	—	—	+
<i>M</i>	—	+	—

Все мономеры были заполимеризованы в присутствии комплексного металлоорганического катализатора (триизобутилалюминий производства «Серва» (ФРГ), ацетилацетонат ванадила получены по [9]).

Из сопоставления кинетических данных (табл. 1) видно, что скорость полимеризации мономеров уменьшается в ряду: фенилацетилен, *n*-хлорфенилацетилен, *n*-метилфенилацетилен. Кинетический порядок скорости полимеризации по мономеру равен единице. По данным рисунка вычислены энергии активации полимеризации для фенилацетиlena, *n*-хлорфенилацетиlena и *n*-метилфенилацетиlena, которые равны 3,74; 5,10 и 8,50 ккал/моль соответственно. (Константу k_{cp} вычисляли из средних значений скоростей полимеризации).

Для установления реакционной способности мономеров были также определены начальные скорости полимеризации v_n для каждого мономера при двух различных температурах (табл. 2).

Данные по энергии активации и начальной скорости полимеризации свидетельствуют о том, что самым реакционноспособным является фенилацетилен, после которого следует *n*-хлорфенилацетилен и, наконец, *n*-метилфенилацетилен.

Для интерпретации экспериментальных данных применяли расчеты МО-ЛКАО по Хюккелю. Эти расчеты основывались на параметрах, указанных в табл. 3.

Тройная связь фенилацетиlena и его производных, замещенных в *o*- и *n*-положении, учитывалась при расчетах, что привело к изменению кулоновского и резонансного интеграла (α и β), в соответствии с указаниями Моффата [10].

Таблица 2
Кинетические данные по полимеризации ацетиленовых мономеров

Мономер	$T, ^\circ\text{C}$	$v_n \cdot 10^2, \text{ г/моль} \cdot \text{сек}$
Фенилацетилен	80	15,8
	40	2,27
<i>n</i> -Хлорфенил- ацетилен	75	6,6
	45	1,48
<i>n</i> -Метилфенил- ацетилен	75	0,86
	45	0,29

Остальные параметры были выбраны по Страйтвизеру [11] и Парслю [12].

В случае ацетиленовых мономеров, благодаря *sp*-гибридизации, расстояние между атомами углерода тройной связи уменьшается по сравнению с этиленовой связью. Облако π -электронов характеризуется в этом случае большей симметрией, эти электроны обладают меньшей подвижностью, чем π -электроны двойной связи. Поэтому ацетиленовая связь оказывается менее реакционноспособной, чем этиленовая [13].

Таблица 3

Значения параметров, используемых при расчетах по методу ДКАО по Хюккелю

Заместитель	Параметр Кулона	Параметр резонанса
$-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{CH}}$	$h_1 = 0,539$ $h_2 = 0,517$	$k_{12} = 1,09$ $k_{\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})} = 0,81$
$-\text{Cl}$	$h_{\text{Cl}} = 2,00$ $h_{\text{C}-(\text{Cl})} = 0,20$	$k_{\text{C}-\text{Cl}} = 0,40$
$-\text{CH}_3$ (сверхсопряженная модель)	$h_{\text{C}-(\text{H}_3)} = -0,20$ $h_{\text{H}_3} = -0,50$ $h_{\text{C}-(\text{CH}_3)} = -0,15$	$k_{\text{C}-\text{H}_3} = 2,00$ $k_{\text{C}-(\text{CH}_3)} = 0,93$
$-\text{NO}_2$	$h_{\text{N}} = 0,50$ $h_{\text{O}} = 1,00$ $h_{\text{C}-(\text{NO}_2)} = 0,20$	$k_{\text{N}-\text{O}} = 0,70$ $k_{\text{C}-(\text{NO}_2)} = 0,80$
$-\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{C}}-$	$h_1 = 0,03$ $h_2 = 0,006$	$k_{12} = 1,08$ $k_{23} = 0,80$

* Основная цепь димера.

Предполагается, что в процессе полимеризации происходит разрыв π -связи, находящейся в плоскости, перпендикулярной к плоскости второй π -связи. Последняя сопряжена с бензольным кольцом и более прочна.

Образовавшиеся димеры содержат в главной цепи две сопряженные двойные связи, которые в данном случае входят в сопряжение с двумя бензольными кольцами. Таким образом, структурные единицы, обеспечивающие продолжение полимеризационного процесса, становятся более устойчивыми, что позволяет нам объяснить, почему полимеры фенилацетиленового ряда характеризуются малыми молекулярными весами.

Для оценки реакционной способности фенилацетиленовых мономеров в процессе полимеризации мы вычисляли порядок π -связи.

По указаниям Додела [14] во многих реакциях аддикционного характера оказывается более реакционноспособной связь, которая обладает наибольшим значением порядка π -связи.

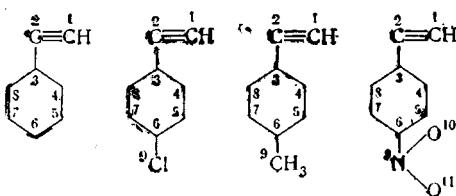
В табл. 4 представлены значения порядков π -связи главной цепи исследуемых мономеров, рассчитанных по методу Хюккеля.

Реакционная способность мономеров, оцененная в зависимости от порядка π -связи между атомами C_1-C_2 , убывает в ряду *n*-нитрофенилацетилен, фенилацетилен, *o*-хлорфенилацетилен, *n*-хлорфенилацетилен, *o*-нитрофенилацетилен, *n*-метилфенилацетилен и, наконец, *o*-метилфенилацетилен.

Учитывая природу и положение заместителя в бензольном кольце, можно сделать следующие выводы: в случае хлорсодержащих производных фенилацетиlena положение хлора не влияет на реакционную способность мономера; *n*-метилфенилацетилен характеризуется несколько более

Таблица 4

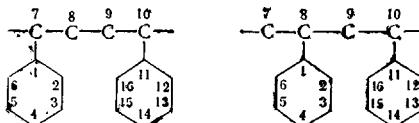
Реакционноспособность мономеров, оцененная по порядку π -связи между атомами углерода главной цепи



Мономер	P_{12}	Мономер	P_{12}
Фенилацетилен	0,9334	<i>n</i> -Метилфенилацетилен	0,9281
<i>o</i> -Хлорфенилацетилен	0,9320	<i>o</i> -Нитрофенилацетилен	0,9316
<i>n</i> -Хлорфенилацетилен	0,9318	<i>n</i> -Нитрофенилацетилен	0,9343
<i>o</i> -Метилфенилацетилен	0,9275		

Таблица 5

Реакционноспособность димеров, оцененная по порядку π -связи между атомами углерода главной цепи



Димер	P_{78}	Димер	P_{78}
7,10-Фенилацетилен	0,8712	8,10- <i>o</i> -Метилфенилацетилен	0,8821
8,10-Фенилацетилен	0,8845	7,10- <i>n</i> -Метилфенилацетилен	0,8695
7,10- <i>o</i> -Хлорфенилацетилен	0,8708	8,10- <i>n</i> -Метилфенилацетилен	0,8829
8,10- <i>o</i> -Хлорфенилацетилен	0,8828	7,10- <i>o</i> -Нитрофенилацетилен	0,8596
7,10- <i>n</i> -Хлорфенилацетилен	0,8709	8,10- <i>o</i> -Нитрофенилацетилен	0,8756
8,10- <i>n</i> -Хлорфенилацетилен	0,8843	7,10- <i>n</i> -Нитрофенилацетилен	0,8628
7,10- <i>o</i> -Метилфенилацетилен	0,8685	8,10- <i>n</i> -Нитрофенилацетилен	0,8770

Таблица 6

УФ-спектр производных фенилацетиlena

Мономер	$h\nu, \text{ эв}$		Переход
	найдено	вычислено	
Фенилацетилен	5,96 5,21	7,00 4,95	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_{4-5}$ $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{4-6}$
<i>n</i> -Хлорфенил- ацетилен	5,88 5,00	6,86 4,84	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_{5-6}$ $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{5-7}$
<i>n</i> -Метилфенил- ацетилен	5,90 5,06	6,49 4,49	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_{5-6}$ $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{5-7}$
<i>n</i> -Нитрофенил- ацетилен	5,58 4,50	5,36 3,96	$\Psi_0 \rightarrow \Psi_{6-7}$ $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{6-8}$

высокой реакционной способностью по отношению к *ортого*-производному; самая большая разница в реакционной способности характерна для нитро-производных; *ортого*-замещенный мономер гораздо менее реакционноспособен, чем *пара*-замещенный. Этот факт можно объяснить также и эффектом стерического характера. Экспериментальные данные по полимеризации *o*- и *n*-нитрофенилацетилена в условиях холодной плазмы подтверждают это заключение.

В табл. 5 приведены порядки связей основной цепи димеров, образующихся из исследуемых мономеров. Видно, что порядок π-связей между атомами 7, 8 у димеров меньше, чем у соответствующих мономеров. Во всех исследуемых случаях димер 8,10 более реакционноспособен, чем димер 7, 10.

Что касается замещенных димеров, то наибольшая разница в реакционной способности характерна для димеров, содержащих нитрогруппу (табл. 5).

Так, димеры 8,10, и в особенности 7,10, полученные из *o*-нитрофенилацетилена, менее реакционноспособны, чем димеры *n*-нитрофенилацетилена.

Влияние природы заместителя в молекуле фенилацетилена изучали также методом УФ-спектроскопии (на приборе Specord UVvis).

Экспериментальные данные, полученные для растворов в диэтиловом эфире, а также переходы, вычисленные по методу МО-ЛКАО по Хюккелю, приведены в табл. 6. Из таблицы видно, что —Cl и —CH₃ в *пара*-положении приблизительно одинаково влияют на УФ-спектр фенилацетилена. Еще сильнее батохромный эффект выражен в случае *n*-нитрофенилацетилена.

Ясский политехнический институт
Румыния

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Думитреску, Диссертация, 1968.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
3. Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicius, H. Hellman, W. Brenner, Chem. Ind., 43, 2004, 1961.
4. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
5. C. E. H. Bawn, B. E. Lee, A. M. North, J. Polymer Sci., B2, 263, 1964.
6. B. E. Lee, A. M. North, Makromolek. Chem., 79, 135, 1964.
7. C. Champetier, M. Martynoff, Compt. rend., 252, 633, 1961.
8. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Н. Пирогов, Высокомолек. соед., A9, 1833, 1967.
9. Inorganic Synthesis, v. V, 114.
10. J. B. Moffat, Canad. J. Chem., 42, 1323, 1964.
11. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Inorganic Chemistry, 1961.
12. W. P. Purcell, J. A. Suiger, J. Chem. Engng Data, 12, 2, 1967.
13. К. Неническу, Органическая химия, т. 1, стр. 61.
14. R. Daudel, Quantum chemistry, 1959, p. 264.