

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1974

УДК 541.64:547.562

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ТИОЭФИРОВ

*Г. Г. Наумова, Э. И. Бродская, А. Х. Филиппова,
М. Г. Воронков*

Методом ИК-спектроскопии исследована термическая полимеризация фенокси-, *n*-нитрофенокси- и фентилтиоацетиленов. Последний в отличие от феноксиацетиленов имеет значительно меньшую скорость реакции. Установлен аномальный ход кинетических кривых для данных соединений в первые 2 часа, что может быть связано с динамикой образования и распада неустойчивых промежуточных аддуктов, например, цикlobутадиеновой структуры и молекулярных ассоциатов, образующихся за счет водородных связей.

Ацетиленовые эфиры и тиоэфиры ароматического ряда $\text{ArX}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (где $\text{X}=\text{O}, \text{S}$) обладают рядом специфических свойств, отличающих их от других мономеров этинильного типа. Так, например, обычные ионные и радикальные катализаторы не ускоряют процесс термической полимеризации феноксиацетиленов [1]. Среди всех опробованных катализаторов достаточно активными оказались лишь катализаторы Циглера – Натта [2]. В то же время феноксиацетилен весьма склонен к самопроизвольной полимеризации, ускоряющейся при нагревании.

В связи со специфической реакционной способностью этинилариловых эфириров в данной работе исследована кинетика их термической полимеризации методом ИК-спектроскопии, успешно применяемым для изучения кинетики полимеризации многих мономеров [3, 4].

Экспериментальная часть

Исходные ацетиленовые эфиры фенола, *n*-нитрофенола и тиофенола получали по ранее разработанной методике [5]. Феноксиацетилен очищали от сопутствующей примеси – винилфенилового эфира – тщательной ректификацией, а затем зонной плавкой в вертикальном сосуде с выносным холодильником. Поскольку мономер с чистотой 99,8% удается получить с большим трудом, для исследования использовали феноксиацетилен, содержащий 99,6–99,7% основного вещества (специально было доказано, что присутствие винилфенилового эфира не оказывает существенного влияния на кинетику полимеризации феноксиацетиленов).

n-Нитрофеноксиацетилен очищали хроматографически на Al_2O_3 , второй степени (чистоту контролировали тонкослойной хроматографией). Фенилтиоацетилен тщательно ректифицировали в вакууме; чистота 99,7%. Фенилацетилен, очищенный перегонкой в вакууме, имел чистоту 99,5%. Бензол очищали по методике [6]. Чистоту исходных жидких мономеров контролировали на хроматографе ХЛ-4.

Объем мономера для одного опыта составлял 0,5–0,6 мл. Полимеризацию феноксиацетиленов проводили в пробирке как в присутствии воздуха, так и в атмосфере аргона. В первом случае пробы анализировали в виде бензольного раствора. Для этого отобранную из реакционной смеси пробу помещали в линкномер с бензолом, который заранее взвешивали. Во втором случае анализ проб проводили без их разбавления, но с введением в канал сравнения сетки с известным пропусканием для ослабления интенсивности исследуемых полос поглощения [7].

ИК-спектры получали на спектрофотометре UR-20 в кюветах из NaCl постоянной толщины ($l=0,03 \text{ mm}$). Использовали две основные аналитические полосы поглощения (при $2170 (\nu_{\text{C}\equiv\text{C}})$ и $3320 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}})$), которые отвечали всем необходимым

требованиям (изолированы, достаточно интенсивны, подчиняются закону Ламберта — Бера). Тройная связь являлась единственной реакционноспособной группой в исследуемых мономерах.

Термическую полимеризацию феноксиацетилена исследовали при 25, 40, 50, 60 и 70°; фенилтиоацетилена — при 60°, *n*-нитрофеноксиацетилена — при 65°.

Твердый *n*-нитрофеноксиацетилен, полимеризацию которого изучали в расплаве, исследовали в виде таблеток с КВг. Определение содержания тройных связей производили по отношению оптических плотностей максимумов поглощения $\nu_{C=C}$ (2180 см^{-1}) и $\nu_{\text{аром}}$ (1480 см^{-1}). Полоса при 1480 см^{-1} не зависела от нахождения при атоме кислорода связей $C=C$ и $C\equiv C$ и поэтому могла быть использована в качестве внутреннего эталона.

Результаты и их обсуждение

Характер кривых уменьшения концентраций связей $C=C$ и $=CH$ во всех случаях одинаков. Поэтому на рис. 1 представлены лишь кривые, построенные по изменению интенсивности полосы валентных колебаний $C\equiv C$ (2170 см^{-1}). Как видно из рис. 1, для изучаемого процесса характерно, что в первые 2 часа независимо от температуры наблюдаются флуктуации в ходе кривых, после чего следует обычный подъем, связанный с полимеризацией.

Реакция не имеет индукционного периода, и в первые 10–20 мин. ее скорость очень велика. С повышением температуры скорость процесса в целом закономерно возрастает. Флуктуации уменьшаются с увеличением температуры полимеризации, а на кривой, полученной при 70°, почти не наблюдаются. Наибольшее количество флуктуаций наблюдается на кривых полимеризации при 40 и 50°. Поэтому из-за большого разброса точек привести кривую полимеризации при 40° даже не представлялось возможным. Таким образом, наблюдающиеся первичные процессы при полимеризации феноксиацетилена превалируют при более низких температурах, когда прочность промежуточных лабильных продуктов выше.

Проведение полимеризации при 60° в среде аргона позволяет осуществить интенсивное перемешивание и практически исключить влияние кислорода, но не приводит к исчезновению флуктуаций.

Указанные аномалии в ходе кинетических кривых затрудняют вычисление скорости полимеризации феноксиацетилена. Тем не менее представляется возможным сравнить реакционную способность некоторых исследованных мономеров. Так, например, кривая 5 на рис. 1 с очевидностью свидетельствует о меньшей активности фенилтиоацетилена по сравнению с его кислородным аналогом. Число флуктуаций в первом случае также оказывается ниже.

Полимеризация *n*-нитрофеноксиацетилена при 65° тоже характеризуется наличием флуктуаций на кинетической кривой. Скорость полимеризации в целом выше, чем в случае фенилтиоацетилена и сравнима с феноксиацетиленом (за 6 час. образуется твердый черный полимер с выходом ~60%).

Фенилацетилен в отличие от вышеуказанных мономеров не полимеризуется при 50–70°. Этот процесс идет лишь при 150° (рис. 1, кривая 6).

Для выявления причин аномального хода кривых полимеризации аркоксиацетиленов нами изучено на примере феноксиацетилена изменение во времени интенсивности полос поглощения, связанных с колебаниями бензольного кольца при 759, 1496, 1599 см^{-1} и связи $C-O$ при 1164 см^{-1} (рис. 2). Интенсивность полосы 1496 см^{-1} (кривая 3) практически не зависит от положения заместителя и со временем почти не изменяется. Полоса неплоских деформационных колебаний монозамещенного бензильного ядра при 759 см^{-1} (кривая 1) на ~100-й минуте претерпевает излом. Такое же построение в принципе допустимо и для зависимостей полос 1164 и 1596 см^{-1} (кривые 2 и 4). Эти данные также свидетельствуют о сложности изучаемого процесса, особенно в начальном периоде реакции. В ИК-спектрах реакционной смеси, полученных в различные промежутки времени, не

наблюдается появления новых полос, характерных для ди- и тризамещенных бензолов.

Для выделения низкомолекулярных продуктов, которые могли образоваться в процессе полимеризации феноксиацетилена, смесь, выдержанную 20 мин. при 60°, фракционировали методом тонкослойной хроматографии. Однако, кроме исходного мономера, двух твердых фракций полимеров и следов фенола, ничего выделить не удалось.

Спектры твердых фракций совпадают со спектром полимера феноксиацетилена, полученного в других опытах. В полифеноксиацетилене не содержится полос поглощения связей $C\equiv C$ и $=C-H$, низкочастотного максимума при 1200 cm^{-1} , дублета в области $1060-1080 \text{ cm}^{-1}$. В области

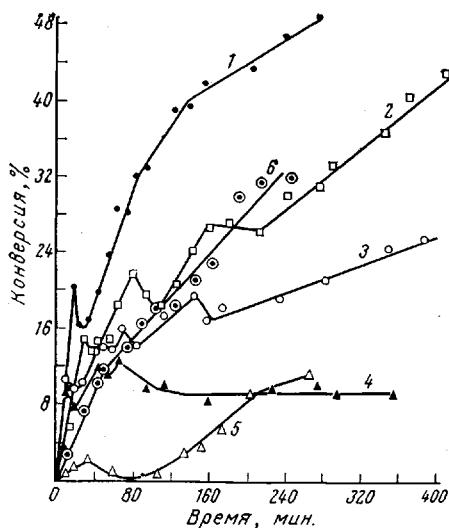


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость конверсии феноксиацетилена (1-4), фенилтиоацетилена (5) и фенилацетилена (6) при 70 (1); 60 (2, 5), 50 (3), 25 (4) и 150° (6)

Рис. 2. Изменения во времени оптических плотностей полос поглощения, характерных для бензольных колец, связей $C-O-$ и $\equiv CH$:

1 — 759; 2 — 1164; 3 — 1496; 4 — 1599 и 5 — 3320 cm^{-1}

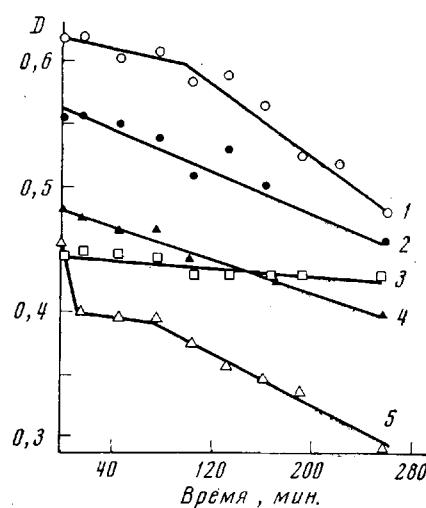


Рис. 2

1650 cm^{-1} появляется широкая полоса, обусловленная наличием полиеновой цепи.

Реакционная смесь, выдержанная 3 часа при комнатной температуре, как в вакуумированной (10^{-3} torr), так и в незащищенных от воздуха ампулах, не дает сигнала ЭПР. Лишь после 2 час. нагревания феноксиацетилена при 60° появляется слабый сигнал ЭПР (10^{15} спин/г), вызванный образованием сопряженной полимерной системы.

Таким образом, методы ЭПР, ИК-спектроскопии и хроматографии свидетельствуют о том, что в первые 2 часа протекания процесса не образуется, кроме полимеров, иных устойчивых продуктов превращения феноксиацетилена. Поэтому наблюдаемое перегулярное поведение кинетических кривых в начальный период скорее всего связано с явной нестационарностью начальной стадии процесса, которая может усиливаться при одновременном присутствии различных типов ассоциатов, образующихся за счет водородных связей. Соотношение ассоциатов определяется условиями эксперимента. Не исключено также существование в переходном состоянии неустойчивого бис-феноксицикlobутадиена [8], который может превращаться как в полимер, так и в свободный феноксиацетилен. В образо-

вании водородных связей может участвовать и получающийся полифеноксиацетилен своей π -электронной системой, или эфирным атомом кислорода.

Способность к образованию водородных связей молекулами ароксиацетиленов показана ранее спектральным методом [9]. Кроме того, мы осуществили криоскопическое определение молекулярного веса исследуемых эфиров (таблица).

Нерегулярный ход кинетических кривых (рис. 1) имеет неплохую воспроизводимость, которая наблюдалась нами, например, для феноксиацетиленена не менее трех-четырех раз при одной и той же температуре (60°).

Определение ассоциации ароксиацетиленов криоскопическим методом в бензole

Мономер	Концентрация, г-мол/на 1000 г С ₆ H ₆	Молекулярный вес	
		найдено	вычислено
C ₆ H ₅ OC≡CH	0,09	114	
	0,96	230—300	
	2,2	600	118
n-NO ₂ C ₆ H ₄ OC≡CH	0,08	160	
	0,98	266	165
C ₆ H ₅ SC≡CH	1,29	174	134

На основании полученных данных пока не представляется возможным предложить механизм термической полимеризации ароксиацетиленов. Однако вполне вероятно допустить по аналогии с фенилацетиленом бирадикальный механизм с промежуточным образованием бирадикала $[\text{C}(\text{OAr})=\text{CH}-(\text{OAr})=\text{CH}]$. Дальнейшему выяснению данного вопроса помогут проводимые нами в настоящее время исследования кинетики полимеризации ацетиленовых эфиров с помощью дилатометрического метода.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Jacobs, W. P. Tuttle, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1313, 1949.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Изв. АН СССР, серия химии, 1967, 55.
3. D. D. Eley, T. R. Isack, C. H. Rochester, J. Chem. Soc., A4, 872, 1968.
4. О. А. Гундер, В. С. Коба, В. Д. Тицкая, Высокомолек. соед., Б11, 670, 1969.
5. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Филиппова, А. И. Борисова, Е. С. Ляшенко, Ж. органич. химии, 5, 986, 1969.
6. Лабораторная техника органической химии, под ред. Б. Кейла, «Мир», 1966, стр. 594.
7. З. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964.
8. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Вийе, «Химия», 1973, стр. 256.
9. М. Ф. Шостаковский, Ю. Л. Фролов, О. А. Засядко, А. И. Борисова, А. Х. Филиппова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2229.