

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 11

1975

УДК 541.64:547(314+82)

## СИНТЕЗ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ В ПИРИДИНЕ

Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочян,  
С. Г. Мацоян

Изучена полимеризация ряда пропаргиловых соединений в присутствии хлористого палладия в пиридине. Показано, что полимеризации способствуют наличие электроноакцепторных групп в ацетиленовом соединении и возможность образования водородных связей между мономером и катализатором. Приведены результаты изучения спектров ЭПР и электропроводности полученных полимеров.

Ранее было показано, что пропаргиловый спирт (ППС) можно полимеризовать в среде пиридина или ДМФ под действием хелатов никеля [1]. Несмотря на то, что выходы ППС в этом случае выше, чем при полимеризации под давлением [2], при радиационной полимеризации [3], а также в присутствии комплексных катализаторов  $\text{NiHal}_2 \cdot (\text{Ph}_3\text{P})_2$  [4] и  $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot (\text{Ph}_3\text{P})_2$  [5], однако, они не превышают 40 %. Еще ниже конверсия при полимеризации производных ППС и пропаргилгалогенидов.

Учитывая большой интерес, проявляемый к полисопряженным системам вообще и к ППС в частности [5], представлялось интересным изыскание новых более эффективных катализаторов для полимеризации ацетиленовых соединений. Наши исследования показали, что таковым может служить хлористый палладий в пиридине, играющем роль как лиганда, так и растворителя. Указанная катализитическая система обеспечивает весьма высокие выходы как ППС, так и полипропаргилгалогенидов. Эта система достаточно универсальна; в ее присутствии полимеризуются и другие однозамещенные ацетиленовые соединения. При полимеризации пропаргиловых соединений  $\text{CH}=\text{CCH}_2\text{X}$  в присутствии хлористого палладия наблюдается четкая зависимость склонности к полимеризации от донорно-акцепторных свойств заместителей X. Как видно из табл. 1, пропаргиловые соединения с донорными заместителями полимеризуются хуже, чем имеющие акцепторные заместители, причем чем сильнее выражены акцепторные свойства заместителей, тем больше их склонность к полимеризации. Учитывая, что донорно-акцепторными свойствами заместителей обусловлены подвижность ацетиленового водорода и легкость раскрытия тройной связи, и основываясь на литературных данных, можно предложить два вероятных механизма. Согласно первому механизму [6], полимеризация инициируется образующимся этинилгидридным комплексом, и при этом рост цепей осуществляется дальнейшим внедрением в первоначальный комплекс ацетиленовых соединений с раскрытием тройных связей. Второй возможный механизм не связан с изменением валентного состояния палладия и включает координацию тройных связей двух молекул пропаргилового соединения, причем рост цепей обусловлен внутримолекулярным электрофильтальным полиприсоединением координированных молекул. Не трудно за-

Таблица 1

**Полимеризация пропаргиловых соединений  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$**   
 (мономера 0,09 моля, пиридина 25 мл, хлористого палладия 0,00028 моля;  
 приведенные свойства относятся к структурированным полимерам)

X	T, °C	Выход полимера, %	$\sigma_{20}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$I \cdot 10^{-17}, \text{спин/с}$	Элементный состав, %						$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{см}^{-1}$	
					С		Н		гетероатом			
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
$\text{OCH}_3$	95—105	2,6	—	—	68,47	68,54	8,75	8,63	—	—	—	
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	130	4,5	—	—	—	—	—	—	12,43	12,59	—	
$\text{OC}_6\text{H}_5$	130	6,7	$1,5 \cdot 10^{-12}$	6,0	8,0	81,07	81,89	6,15	6,10	—	—	
$\text{OCOC}_6\text{H}_5$	130	41,9	$2,1 \cdot 10^{-13}$	7,3	7,9	73,86	74,49	4,90	5,03	—	—	
$\text{OCOC}_2\text{H}_5$	130	46,7	$6,5 \cdot 10^{-11}$	11,0	8,0	61,03	61,22	6,13	6,16	—	—	
$\text{OC}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	130	52,6	$1,2 \cdot 10^{-8}$	3,6	6,6	—	—	—	7,95	7,90	—	
$\text{OH}$	130	82,8	$4,2 \cdot 10^{-11}$	9,5	9,6	64,07	64,27	7,31	7,19	—	—	
$\text{OH}^*$	130	93,0	$4,4 \cdot 10^{-11}$	3,8	9,7	64,15	64,27	7,25	7,19	—	—	
$\text{Cl}^{**}$	85—130	100,0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	10,0	6,5	48,34	48,36	7,16	4,06	45,93	47,58	
$\text{Br}^{**}$	100—130	100,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	19,0	7,0	30,10	30,29	4,18	2,54	65,70	67,17	

\* Количество пиридина 5 м.л.

\*\* Полимеризацию проводили в среде ДМФ.

Таблица 2

**Полимеризация ацетиленовых спиртов и их производных**  
 (мономера 0,06 моля, пиридина 20 мл, хлористого палладия 0,00028 моля; 130°)

Ацетиленовое соединение	Выход полимера, %	$[\eta] \text{ в ДМФ при } 20^\circ, \text{дл/с}$	$\sigma_{20} \cdot 10^4, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$I \cdot 10^{17}, \text{спин/с}$	$\Delta H, \text{ э}$	Элементный состав, %				$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{см}^{-1}$	
						С		Н			
						найдено	вычислено	найдено	вычислено		
$\text{CH}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	48,0	0,062	$\leq 1$	2,6	8,6	69,00	68,54	8,81	8,63	1638	
$\text{CH}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	41,2	0,056	$\leq 1$	4,6	8,6	71,29	71,39	9,03	9,51	1612	
$\text{CH}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3^*$	2,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
$\text{CH}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OCOC}_2\text{H}_5$	20,0	0,050	$\leq 1$	1,9	9,5	66,94	66,63	7,67	7,99	1635	
$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	33,0	0,051	5,0	2,8	9,2	71,92	71,39	9,48	9,51	1646	
$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	30,8	0,051	1,9	3,7	10,3	75,79	75,76	7,25	7,42	1620	

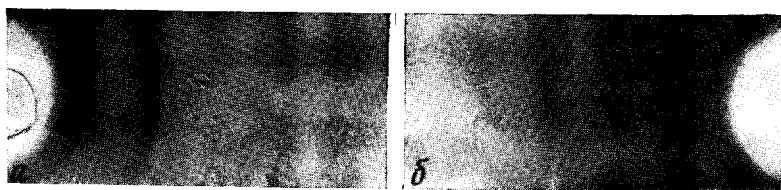
\* Температура реакции 10°—110°.

метить, что как в первом случае (в акте инициирования), так и во втором (в акте роста цепи) решающую роль играет подвижность ацетиленового водорода.

Интересно отметить, что ППС имеет большую склонность к полимеризации, чем его производные с акцепторными группами. Это можно объяснить дополнительной возможностью образования водородной связи между гидроксильной группой мономера и атомом хлора катализатора, повышающей сродство между ними [7]. Аналогично ведут себя при полимеризации также третичный ацетиленовый спирт — диметилэтинилкарбинол и его производные.

При переходе от ППС к соответствующим вторичному и третичному ацетиленовым спиртам наблюдается уменьшение скорости полимеризации, что можно объяснить понижением склонности к образованию водородных связей между мономером и катализатором по мере накопления заместителей у гидроксильной группы. Такая же картина наблюдается и в случае β-ацетиленовых спиртов (табл. 2).

*К статье Л. А. Акопяна и др.*



Рентгенограммы полипропаргилового спирта, полученного в присутствии хлористого палладия (а) и ацетилацетоната никеля (б) в пиридине

*К статье П. А. Миронова и В. Г. Никольского, к стр. 2540*

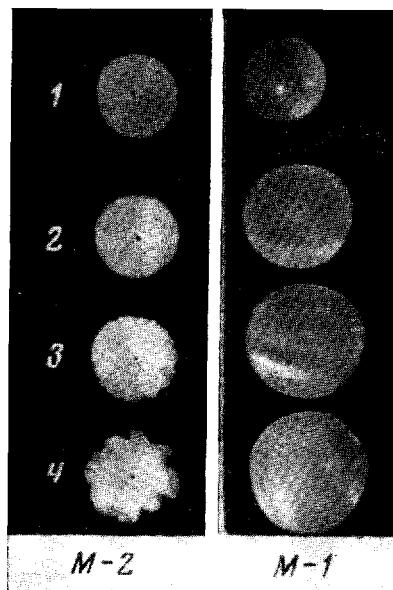


Рис. 5. Изменение внешнего вида образцов ПЭ с привитым стиролом в зависимости от времени прививки:

1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100 час.; доза облучения 3 Mrad, 20°, толщина пленки 200 мкм

Полимеры пропаргиловых соединений, приведенных в табл. 1, представляют собой черные порошки, которые получаются вначале в растворимой форме (в пиридине), но структурируются сразу после первого же осаждения. Исключение составляет полимер *n*-нитрофенилового эфира ППС, который из-за наличия объемистого заместителя, препятствующего плотной упаковке макромолекул, в конденсированной фазе структурируется медленнее. Бромирование свежеприготовленных образцов указанного полимера лишает его склонности к структурированию.

Полимеры же вторичных и третичных  $\alpha$ - или  $\beta$ -ацетиленовых спиртов представляют собой растворимые в ацетоне, диоксане, пиридине и диметилформамиде порошки темно-коричневого цвета.

Все полученные полимеры благодаря наличию полисопряженной системы обладают парамагнитными свойствами, а продукты полимеризации ППС и его производных характеризуются электропроводностью, лежащей в полупроводниковой области.

С электрофизической и химической точек зрения особый интерес представляет полимер бромистого пропаргила, получаемый со 100%-ным выходом. Он характеризуется относительно высокой электропроводностью ( $\sigma_{20}=2,5 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и наличием весьма подвижного брома, легко обменивающегося на различные анионы (ОН, ОСН<sub>3</sub>) даже при гетерогенном протекании реакции. Элементарные звенья полимера бромистого пропартила  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$  фактически представляют сопряженные между собой

|

бромистые дегидроаллилы; именно сопряжением можно объяснить повышенную подвижность атома брома в полимерной цепи.

По рентгенографическим данным полимер ППС, полученный в присутствии хлористого палладия, кристалличен в противоположность аморфному полимеру, синтезированному на хелатах никеля (рисунок). Следует отметить, что электропроводность ППС в первом случае на 3–4 порядка ниже, чем во втором [1]. По литературным данным кристаллический полиацетилен имеет электропроводность на 5 порядков больше, чем аморфный. В случае ППС на основании полученных результатов наблюдается обратная картина.

Пропаргиловый спирт (т. кип. 111°/680 тор,  $n_D^{20}$  1,4305) и диметилэтинилкарбонил (т. кип. 101,5°/680 тор,  $n_D^{20}$  1,4219) использовали после соответствующей очистки и перегонки. Метиловый [8] и фениловый [9] эфиры, ацетат [10] и бензоат [9] ППС, хлористый [11] и бромистый [12] пропаргилы, диэтилпропаргиламин [13], метиоловый эфир [14] и ацетат [15] диметилэтинилкарбонила, а также метилэтинил-, [16], метилпропаргил-, [17] и диметилпропаргилкарбонолы [18] получали по известным методикам.

*n*-Нитрофениловый эфир ППС синтезировали по аналогии с соответствующим фениловым эфиром; выход 34,4%, т. пл. 113–114° (из *n*-гексана). Найдено 8,05% N. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено 7,90% N.

Электропроводность  $\sigma$  полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм, где создавали давление 500 кГ/см<sup>2</sup>, с помощью прибора МОМ-ЗМ. Толщина полимерных таблеток 0,5–0,7 мм.

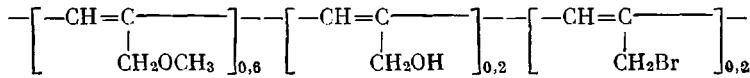
Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 фирмы «Вариан»; эталоном служил дифенилцирклиздразил. Концентрация неспаренных электронов  $I$  и ширина сигнала ЭПР  $\Delta H$  приведены в табл. 1 и 2.

Рентгенограммы образцов ППС получены на камере РКУ-114; излучение Cu K $\alpha$ . Полимеризация. Раствор пропаргилового соединения и катализатора в пиридине кипятили при температуре в бане 130° в течение 5 час. Количество компонентов и продолжительность полимеризации приведены в табл. 1 и 2. Полимеры, приведенные в табл. 1, выделяли осаждением из реакционной смеси эфиром, в табл. 2 – отгонкой растворителя и непрореагировавших мономеров и очищали осаждением из раствора в ДМФ водой. Полимеры сушили под вакуумом при 54°.

Бромирование полимера *n*-нитрофенилового эфира ППС. К раствору 0,5 г свежеприготовленного полимера *n*-нитрофенилового эфира ППС в 10 мл сухого ДМФ добавляли 0,5 мл брома. После стояния в течение 2 суток при комнатной температуре полимер осаждали водой и сушили под вакуумом при 54°. Получено 0,84 г бромированного полимера с  $[\eta]=0,11 \text{ дL/g}$  (в ДФМ при 20°),  $\sigma_{20}=2,6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $I=1,1 \cdot 10^{17} \text{ спин/g}$ ,  $\Delta H=10,5 \text{ э.}$  Найдено 44,50% Br; глубина превращения 34,13%.

**Реакция полипропаргилбромида с водой.** 5,0 г свежеприготовленного полипропаргилбромида при комнатной температуре перемешивали с водой в течение 30 мин., фильтровали и сушили под вакуумом при 54°. Получено 2,8 г гидролизованного полимера с  $\sigma_{20}=1,3 \cdot 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $I=2,7 \cdot 10^{18} \text{ спин/с}$ ,  $\Delta H=6,9 \text{ э}$ . Найдено 16,87% Br; глубина превращения 86,35%.

**Реакция полипропаргилбромида с метанолом.** Смесь 5,0 г полипропаргилбромида и 3,6 г едкого кали в 30 мл абсолютного метанола кипятили в течение 5 час. Реакционную смесь обрабатывали водой, фильтровали и сушили под вакуумом при 54°. Получено 3,1 г полимера с  $\sigma_{20}=2,5 \cdot 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $I=3,7 \cdot 10^{18} \text{ спин/с}$ ,  $\Delta H=6,3 \text{ э}$ . Найдено, %: C 66,64; H 6,57; Br 23,19. По анализу полимер имеет следующий состав:



Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
25 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Ш. Т. Егурджян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., A17, 1072, 1975.
2. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, Высокомолек. соед., 4, 486, 1962.
3. С. Окамура, Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 112.
4. W. E. Daniels, J. Organ. Chem., 29, 2936, 1964.
5. Пат. США 3405110, 1968; Chem. Abstrs, 70, 4806, 1969.
6. O. Yoshinobu, H. Michio, T. Shigeru, Technol. Repts. Osaka Univ., 16, 325, 1965; РЖХим., 1966, 17C195.
7. J. Chait, R. G. Guy, L. A. Duncanson, D. T. Thompson, J. Chem. Soc., 1963, 5170; H. Singer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A, 1968, 849.
8. J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 28.
9. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Высокомолек. соед., 6, 1642, 1964.
10. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 693.
11. L. F. Hatch, V. Chiola, J. Amer. Chem. Soc., 73, 360, 1951.
12. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 212.
13. V. Wolf, Liebigs Ann. Chem., 576, 35, 1952.
14. А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 21, 1462, 1951.
15. E. D. Bergman, D. F. Herman, J. Appl. Chem. (London), 3, 42, 1953; Chem. Abstrs, 48, 4426, 1954.
16. G. F. Henion, W. S. Murray, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1220, 1942.
17. А. А. Петров, Ю. П. Парфирьев, Г. И. Семенов, Ж. общ. химии, 27, 1176, 1957.
18. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. M. S. Walls, J. Chem. Soc., 1948, 2696.