

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1975

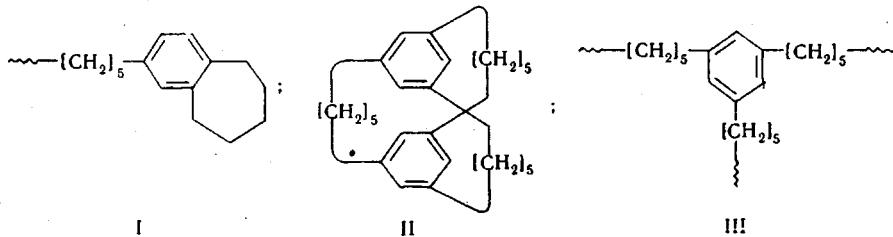
УДК 541.64 : 547.317.8

О СОВМЕСТНОЙ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА И НОНАДИНА-1,8 С АЛИФАТИЧЕСКИМИ МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

B. A. Сергеев, С. Б. Алаев, В. В. Коршак

Проведена совместная поликлотримеризация диэтинилбензола, а также нонадиона-1,8 с алифатическимиmonoацетиленовыми соединениями. Изучено строение получаемых полимеров и некоторые их свойства.

Известно, что сопряженные диацетиленовые алканы в присутствии катализитического комплекса типа Циглера образуют циклические продукты, которые, например в случае нонадиона-1,8, имеют следующее строение [1–6]:



Образование структур I и II обусловлено большой гибкостью алифатического участка молекулы, способствующей реакциям внутримолекулярной циклизации.

При осуществлении такой реакции нонадиона-1,8 совместно с monoацетиленовыми соединениями можно было ожидать уменьшения возможности протекания реакции внутримолекулярной циклизации и преимущественного образования полимеров за счет реакции совместной поликлотримеризации. В этой связи нам казалось целесообразным изучить реакцию совместной поликлотримеризации несопряженных динов с алифатическими участками между тройными связями с различными monoацетиленовыми соединениями.

Такого рода реакция в случае диэтинилбензола и фенилацетилена приводит к полимерам типа полифенилена, а исследования совместной поликлотримеризации алифатических monoацетиленовых и ароматических диацетиленовых соединений на каталитических системах типа Циглера в литературе не описаны.

На первых этапах исследования нами был выбран в качестве катализатора комплекс $\text{Al}(\text{изо}-\text{Bu})_3-\text{TiCl}_4$ с соотношением $\text{Al}:\text{Ti}=3$ и концентрацией от 0,01 до 0,09 моль/л и при 5–7° была исследована возможность протекания реакции циклотримеризации monoацетиленовых соединений. Концентрация ацетиленового соединения была всюду 0,5 моль/л, а анализ конверсии продукта реакции проводили хроматографически на приборе ЛХМ-8.

Конверсия исходного мономера резко возрастает при увеличении концентрации катализатора и при 0,03 моль/л достигает 70%. Дальнейшее увеличение количества катализатора не приводит к увеличению конверсии. При этом, реакция, как правило, полностью заканчивается в течение 1 часа.

Поэтому в дальнейших исследованиях условия проведения реакции были следующими: концентрация катализатора — 0,03 моль/л, температура 5—7°, время реакции 1 час, концентрация мономера 0,5 моль/л. В результате

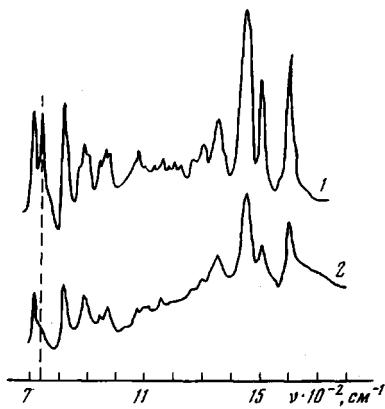


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры продуктов полициклотримеризации нонадиена-1,8:
1 — низкомолекулярный, 2 — олигомерный продукт

Рис. 2

Рис. 2. ЯМР-спектр продукта полициклотримеризации нонадиена-1,8.
Под кривой спектра приведены линии расчетного спектра для протонов ароматического кольца в 1,2- (1), 1,4- (дополнительные полосы — 1) и 2,4-положениях (2)

тате этих опытов конверсия мономеров составляла от 57 до 99%. При этом продуктами реакции являются трехзамещенные бензолы, а именно, 1,3,5- и 1,2,4-изомеры, что было показано на основании данных ИК-спектроскопии (полосы поглощения в областях 3050, 870, 840 и 690 см⁻¹). В случае проведения реакции с нонадиеном-1,8 наблюдалось образование смеси продуктов, из которых был выделен олигомер с молекулярным весом 3000, содержащий ароматические фрагменты в цепи, и олигомер молекулярного веса ~700, строение которого [1] было идентично описанному в работах [1—6, 7]. На основании ИК- и ЯМР-спектров (рис. 1, 2) продуктов полициклотримеризации нонадиена-1,8 можно предположить, что

Совместная полициклотримеризация ди- и моноэтинильных соединений (Суммарная концентрация 0,5 моль/л)

Моноэтинильное соединение	Диэтинильное соединение	Мольное соотношение ди- : моноэтинильное соединение	Выход полимера, %		Мол. вес растворимого полимера
			общий	растворимого	
Гексин-1	Диэтинилбензол	1:1	62,30	22,35	3190
		1:1,5	78,00	20,90	1870
		1:2	67,80	29,20	2580
		1:5	31,80	31,80	4100
		Нонадиин-1,8	52,75	52,75	1580
Гептин-1	»	1:1	53,55	53,55	1530
Пентин-1	»	1:1	53,20	53,20	1820
Октин-1	»	1:1	43,80	43,80	1390
5-Метилгексин-1	»	1:1	43,40	43,40	1230

полоса 733 см^{-1} является характерной для соединений с циклогептенбензольной структурой. Уменьшение ее интенсивности с увеличением молекулярного веса указывает на то, что в циклотримеризации и совместной циклотримеризации нонадиина-1,8 большое значение имеют процессы обрыва цепи за счет образования структур типа I. Индановая структура обусловливает взаимодействие двух протонов в 1,2- положении, что дает набор полос, помеченных цифрой 1 на рис. 2 (10 МГц). Взаимодействие двух протонов в 1,4- положении даст дополнительные полосы в тех же областях спектра. Протоны 2,4- положения дают дополнительные линии к этому спектру, отмеченные цифрой 2 (рис. 2). Циклофановая структура II дала бы в этой же области синглет, но в экспериментальном спектре синглет не был обнаружен, что указало на ее отсутствие в полимере.

Из таблицы видно, что применение моноацетиленовых соединений в смеси с диацетиленовыми во всех случаях приводит к образованию полимера, а с увеличением доли моноацетиленового компонента возрастает выход его растворимой части. Эти данные отчетливо указывают на протекание совместной реакции ди- и моноацетиленовых соединений.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что наблюдаемые

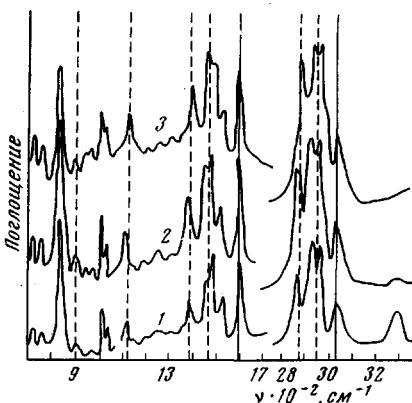


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры продуктов сополициклотримеризации диэтинилбензола и гексина-1. Сплошные линии – полосы поглощения бензольных колец. Пунктирные линии – полосы поглощения, характерные для 1,3,5-замещенного дифенилбутилбензола; диэтинилбензол : гексин-1 = 1 : 1 (1), 1 : 2 (2) и 1 : 5 (3)

Рис. 4. ИК-спектры продуктов сополициклотримеризации нонадиина-1,8 и пентина-1 (1), гексина-1 (2), гептина-1 (3), октина-1 (4) и 5-метилгексина-1 (5)

полосы $3058, 2951, 2856, 1595, 1476, 1376, 1130, 892 \text{ см}^{-1}$ совпадают с полосами поглощения, характерными для дифенилбутилбензола [8, 9], что указывает на протекание реакции совместной полиликотримеризации диэтинилбензола с гексином-1. Дополнительным доказательством служит также тот факт, что увеличение в исходной смеси количества гексина-1 приводит к получению полностью растворимого сополимера.

На рис. 4 приведены ИК-спектры сополимера нонадиина-1,8 с моноалкилацетиленами. Полосы поглощения, характерные для трехзамещенных бензольных колец, в областях $1600, 1495, 880, 825, 690 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о протекании реакции циклотримеризации.

Из рис. 5 видно, что начало разложения сополимера гексина-1 и диэтинилбензола зависит от соотношения мономеров и с увеличением доли

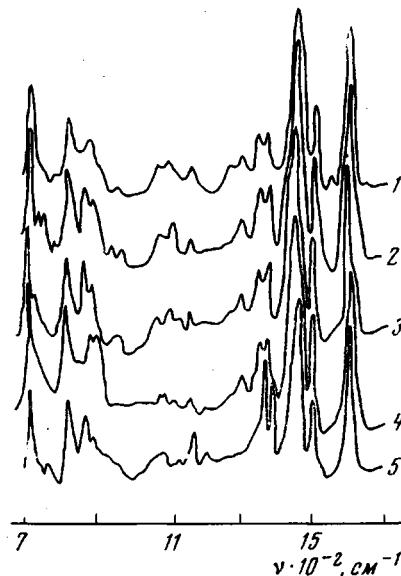


Рис. 4

гексина-1 в исходной смеси сдвигается в область более низких температур. Термомеханические исследования показали, что с увеличением доли гексина-1 увеличивается текучесть и уменьшается способность полимера к переходу в неплавкое и нерастворимое состояние. Это связано с тем, что при увеличении доли моноацетилена уменьшается количество трой-

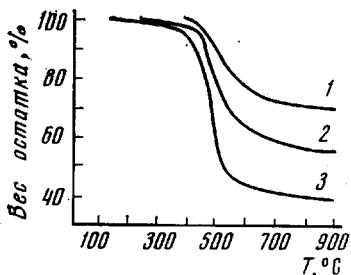


Рис. 5. Кривые ТГА продуктов со-полициклотримеризации диэтилбензола и гексина-1 при соотношениях 1 : 1 (1), 1 : 2 (2) и 1 : 5 (3)

ных связей в образующемся сополимере (рис. 3), которые обусловливают отверждение сополимера.

Кривые ТГА сополициклотримеров ионадиина-1,8 и моноацетиленов весьма схожи. Термические свойства сополимеров несколько ниже, чем свойства гомополимера, получаемого реакцией полипицклотримеризации ионадиина-1,8.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Colthup, L. S. Meriwether, J. Organ. Chem., 26, 5169, 1961.
2. J. K. Stille, D. A. Erey, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1697, 1961.
3. A. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3160.
4. A. J. Hubert, J. Chem. Soc., C, 1967, 6.
5. A. J. Hubert, J. Chem. Soc., C, 1967, 11.
6. А. А. Берлин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1185.
7. В. Д. Ермакова, М. Г. Чайсер, М. И. Черкашин, IV Всесоюзная конференция по химии ацетиlena, 3, 142, 1972.
8. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, Ж. общ. химии, 32, 653, 1962.
9. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, Ж. общ. химии, 34, 1968, 1964.