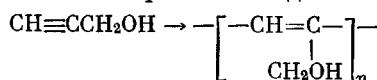


УДК 541.64:547.362.3:546.74

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА
В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТОВ НИКЕЛЯ*Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Ш. Т. Егуртджян,
С. Г. Мацоян*

Изучена полимеризация пропаргилового спирта в условиях гомогенного катализа в пиридине в присутствии хелатов никеля, приводящая к полисопряженным полимерам. Показано, что полимеризация практически прекращается на глубинах превращения 40%, что объясняется ингибирующим действием продукта полимеризации. Приведены результаты изучения спектров ЭПР и электропроводности полученных полимеров.

Ранее нами было показано, что третичные ацетиленовые спирты под влиянием хелатов никеля в растворе пиридина димеризуются в соответствующие винилацетиленовые диолы [1]. Настоящая работа посвящена изучению поведения первичного ацетиленового спирта (ПС) в присутствии хелатов никеля. Исследования показали, что в аналогичных условиях гомогенного катализа единственными продуктами превращения ПС являются полимеры с системой сопряженных двойных связей.



Как видно из табл. 1, в зависимости от хелатообразователя, хелаты никеля имеют различную катализитическую активность. Полимеризацию ПС катализирует также хлористый никель в пиридине. Лучшие результаты получены в случае применения в качестве катализаторов пиридинатов этилацетилацетата и ацетилацетоната никеля. Хотя в этом случае степень превращения ПС значительно больше, чем при полимеризации под давлением [2], или в присутствии карбонила никеля [3] и радиационной полимеризации [4], однако выходы полимеров не превышают 40%.

При этом оказалось, что при 130° максимальный выход полимера достигается в первые 5 час. и в дальнейшем практически остается постоянным (рисунок). Это может быть результатом дезактивации катализатора, расходования пропаргилового спирта на побочные реакции или же, по-видимому, динамика реакций полимеризации и деполимеризации.

Кинетика полимеризации ПС в пиридине в присутствии 0,5 мол.% пиридината ацетилацетоната никеля при 130°

Через некоторое время после достижения равновесия между полимером и спиртом вновь добавляют катализатора и наблюдают дальнейшую полимеризацию.

Как видно из табл. 2, увеличение количества катализатора, а также продолжение полимеризации после 5 час. с добавлением новой порции катализатора заметно не влияет на глубину полимеризации. Следовательно, причиной торможения полимеризации не является дезактивация ка-

Таблица 1

Полимеризация ПС (0,2 моля) в пиридине (11,5 м.л.) в присутствии хелатов никеля и NiCl_2 (0,5 мол.%) при 130°
(Продолжительность полимеризации 5 час.)

| Катализатор | Выход полимера, % | σ полимера при 20°, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | Концентрация неспаренных электронов $\cdot 10^{18}$, спин/г | Ширина ЭПР сигнала, э | Элементный анализ *, % | |
|---------------------------------------|-------------------|--|--|-----------------------|------------------------|------|
| | | | | | C | H |
| Бис-(этилацетилацетат)никельпиридинат | 33,9 | $3,4 \cdot 10^{-6}$ | 2,3 | 9,0 | 63,97 | 7,17 |
| Бис-(ацетилацетонат)никельпиридинат | 31,3 | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | 3,4 | 8,0 | 64,48 | 7,31 |
| Бис-(салцилальдегидо)никель | 13,8 | $5,5 \cdot 10^{-8}$ | 5,9 | 8,0 | 63,83 | 7,19 |
| Бис-(N-фенилсалицилальдиминат)никель | 27,9 | $7,5 \cdot 10^{-8}$ | 4,8 | 9,5 | 64,03 | 7,21 |
| Хлористый никель | 24,1 | $6,6 \cdot 10^{-8}$ | 1,9 | 10,0 | 64,00 | 7,19 |

* Теоретически, %: C 64,27; H 7,19.

Таблица 2

Изучение условий полимеризации ПС в присутствии пиридината ацетилацетоната никеля

| Опыт, № | ПС, г | Пиридин, м.л. | Катализатор, мол.% | Продолжительность реакции, часы | Выход полимера, % | Электропроводность полимера при 20°, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | Концентрация неспаренных электронов $\cdot 10^{18}$, спин/г | Ширина ЭПР сигнала, э |
|---------|-----------|---------------|--------------------|---------------------------------|-------------------|--|--|-----------------------|
| 1 | 11,2 | 11,5 | 0,5 | 5 | 31,3 | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | 3,4 | 8,0 |
| 2 | 11,2 | 11,5 | 0,5 | 10 | 34,8 | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | 3,8 | 8,2 |
| 3 | 11,2 | 11,5 | 0,5 | 15 | 35,7 | $8,1 \cdot 10^{-7}$ | 2,6 | 10,0 |
| 4 | 11,2 | 11,5 | 1,0 | 5 | 33,9 | $8,6 \cdot 10^{-9}$ | 5,6 | 9,2 |
| 5 | 11,2 | 11,5 | 5,0 | 5 | 40,0 | — | — | — |
| 6 | 11,2 | 11,5 | 0,5+0,5 | 5+5 | 34,8 | — | — | — |
| 7 | 11,2+11,2 | 11,5 | 0,5 | 5+5 | 34,8 | — | — | — |
| 8 | 11,2 | 3,8 | 0,5 | 5 | 33,0 | — | — | — |
| 9 | 11,2 | 34,5 | 0,5 | 5 | 16,0 | — | — | — |
| 10 | 11,2 | 11,5* | 0,5 | 5 | 8,8 | — | — | — |
| 11 | 11,2 | 11,5** | 0,5 | 5 | 19,0 | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | 9,6 | 8,1 |
| 12 *** | 7,7 | 11,5 | 0,5 | 5 | 9,0 | — | — | — |
| 13 | 7,7 | 11,5 | 0,5 | 5 | 27,3 | — | — | — |

* Растворитель — ДМФА, 120°. ** Растворитель — ДМФА, 150°. *** К полимеризационной массе добавлено 3,5 г структурированного ППС.

тализатора вследствие его разложения. В пользу такого вывода свидетельствует также тот факт, что при продолжении полимеризации с добавлением новой порции мономера суммарный процентный выход полимера не изменяется. Побочные превращения с дезактивацией мономера также не имеют места, поскольку при повторной полимеризации дистиллята (отгон полимеризата после 5 час. полимеризации) в присутствии новой порции катализатора получается полимерный продукт с таким же выходом. Кроме того, методом газожидкостной хроматографии показано, что отгон представляет собой смесь только пиридина и ПС.

Деполимеризация также не имеет места; не удалось искусственно вызвать деполимеризацию полипропиленового спирта (ППС) в присутствии хелатов никеля.

Повышению выхода полимера не способствовало также увеличение концентрации катализатора и мономера одновременно, а разбавление

лишь замедлило полимеризацию. При замене пиридина на ДМФА, позволяющий осуществлять полимеризацию при более высоких температурах, выходы полимеров понизились.

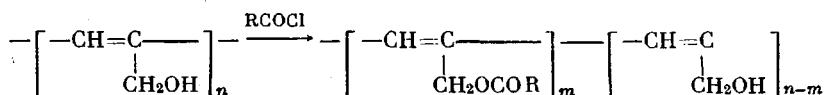
Полученные результаты оставляли возможность единственного предположения, что образующийся полимер является ингибитором полимеризации, и при этом важным условием становится соотношение количеств мономера и полимера. Действительно, добавление извне готового полимера к полимеризационной массе значительно ингибирует процесс полимеризации. С другой стороны, при кипячении (5 мл) раствора названного катализатора (0,1134 г) в пиридине в присутствии структурированного полимера (1,75 г) происходит связывание катализатора с полимером. Фильтрацией и тщательной промывкой удается обратно получить лишь 25% первоначального количества катализатора. Надо полагать, что ППС как полисопряженная система, обладающая способностью комплексно связывать хелаты никеля (π -комплексы), тем самым конкурирует с мономерным ПС путем блокирования координационных центров катализатора и при определенном соотношении мономер : полимер почти полностью подавляет процесс. Новая порция ПС нарушает это соотношение и создает условия для протекания полимеризации до тех пор, пока в процессе конкуренции не начнет доминировать полимер.

В литературе описано аналогичное явление ингибирования, наблюдаемое при полимеризации фенилацетилена в присутствии бутиллития, которое объясняется дезактивацией мономера вследствие донорно-акцепторного взаимодействия (образование комплекса с переносом заряда) с полимером [5]. Следует отметить, однако, что такое объяснение механизма ингибирования не приемлемо в нашем случае, так как аналогичное взаимодействие между ПС и его полимером мало вероятно.

Полимеры ПС представляют собой черные порошки, растворимые в пиридине и ДМФА. В конденсированном состоянии они структурируются при комнатной температуре уже через сутки, а в растворах стабильны и их можно хранить неограниченно долго без заметного изменения структуры. Как и следовало ожидать, полученные полимеры парамагнитны и обладают электропроводностью, характерной для полимерных полупроводников. Интенсивность ЭПР сигнала для всех полученных полимеров одного порядка ($I \approx 10^{18}$ спин/г) и не зависит от применяемого катализатора и условий полимеризации; электропроводность образцов ППС лежит в пределах $10^{-5} - 10^{-9}$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В ИК-спектрах этих полимеров обнаруживается поглощение, характерное для полисопряженных систем ($1620 - 1610 \text{ см}^{-1}$).

ППС максимально бромируется на 22–23%, при этом становится стабильным, не структурируется в конденсированной фазе, однако при этом заметно ухудшается электропроводность ($\sigma = 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а интенсивность ЭПР сигнала уменьшается на порядок ($I = 1,2 \cdot 10^{17}$ спин/г).

Следует отметить, что эфирные производные ПС, а также бромистый пропаргил в присутствии хелатов никеля полимеризуются значительно хуже. Так, глубина полимеризации метилпропаргилового эфира составляет 1,4%, ацетата и бензоата ПС – 1 и 0,7% соответственно и бромистого пропаргила – 2,9%. Полимеры сложноэфирных производных ПС удалось синтезировать с хорошими выходами полимераналогичным превращением ППС при взаимодействии последнего с хлористым ацетилом и хлористым бензоилом в пиридине



Интересно отметить, что бензоилированный полимер в отличие от ацетилированного не структурируется в конденсированном состоянии. По-видимому, наличие объемистых бензоильных остатков, препятствуя плотной

упаковке макромолекул, затрудняет межмолекулярную делокализацию π -электронов, благодаря чему полипропаргилбензоат сохраняет растворимость в конденсированном состоянии. Именно этим, очевидно, можно объяснить также понижение электропроводности полипропаргилбензоата (10^{-11}) по сравнению с исходным ППС (10^{-5}).

Для полимеризации использовали свежеперегнанный ПС т. кип. $111^\circ/680\ tor$ и $n_{D^{20}} 1,4305$. Метилпропаргиловый эфир [6], ацетат [7] и бензоат ПС [8], бромистый пропаргил [9], а также хелаты никеля [10] были синтезированы по известным прописям.

Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 м.м., где создавалось давление $400\ kG/cm^2$ с помощью прибора МОМ-ЗМ. Измерения проводили непосредственно после снятия давления. Толщины полимерных таблеток колебались в пределах 1 м.м.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 «Вариан»; эталоном служил ДФНГ.

Полимеризация. Раствор ПС и катализатора в пиридине кипятили при 130° . Количества компонентов и продолжительность полимеризации приведены в табл. 1 и 2. ППС выделяли осаждением из реакционной смеси эфиром, очищали повторным осаждением из раствора в ДМФА подкисленной (HCl) водой, промывали водой и сушили под вакуумом (12 tor) при 54° . Получено 2,15 г бромированного полимера в виде производных ПС (0,2 моля) в пиридине (11,5 мл) и бромистого пропаргила (10 г) в ДМФА (11,5 мл) при 130° .

Бромирование ППС. а. К раствору 1,35 г (0,024 моля) свежеприготовленного ППС в 20 мл сухого ДМФА добавляли 8,0 г (0,05 моля) брома. По истечении двух суток при комнатной температуре полимер осаждали подкисленной (HCl) водой и сушили под вакуумом (12 tor) при 54° . Получено 2,15 г бромированного полимера в виде коричневого порошка с $[\eta]=0,09$ (в ДМФА при 20°). Найдено 39,41% Br. Глубина превращения 22,8%. б. Из аналогичного опыта, проведенного в течение 10 суток, получено 2,13 г бромированного полимера с $[\eta]=0,1$ (в ДМФА, при 20°). Найдено 38,40% Br. Глубина превращения 21,9%.

Ацилирование ППС. а. К раствору 1,35 г (0,024 моля) ППС в 20 мл пиридина при 0° и перемешивании добавляли 6,3 г (0,08 моля) хлористого ацетила. На следующий день фильтровали реакционную смесь, выделяли полимер осаждением из фильтрата эфиром, очищали переосаждением из раствора в ДМФА подкисленной (HCl) водой и сушили под вакуумом (12 tor) при 54° . Получено 2,07 г ацетилированного ППС в виде черного порошка, который после высушивания структурируется. Найдено, %: C 60,92; H 6,40. ($C_5H_6O_2$)_n. Вычислено, %: C 61,22; H 6,16. б. Аналогично, с использованием 7,0 г (0,05 моля) хлористого бензоила получено 2,54 г бензоилированного ППС в виде коричневого растворимого порошка с $[\eta]=0,13\ dl/g$ (в ДМФА при 20°). Найдено, %: C 73,45; H 4,94. Степень превращения 67,7%.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
18 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Чугаджян, С. Г. Мацоян, Ж. орган. химии, 9, 2004, 1973.
2. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, Высокомолек. соед., 4, 486, 1962.
3. Пат. США 3405110, 1968; Chem. Abstrs., 70, 4806, 1969.
4. С. Окамура, Химия и технология полимеров, 1964, 112.
5. Сборник работ молодых ученых ИНХС АН СССР, т. II, «Наука», 1973, стр. 308.
6. I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 28.
7. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 693.
8. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Высокомолек. соед., 6, 1642, 1964.
9. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 212.
10. A. Syamat, J. Indian. Chem. Soc., 44, 806, 1967; F. M. Ebeid, T. I. Rihan, M. Hassani-en, Indian J. Chem., 4, 451, 1966; G. N. Tyson, S. C. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1228, 1940; L. Sacconi, P. Paoletti, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4062, 1957.