

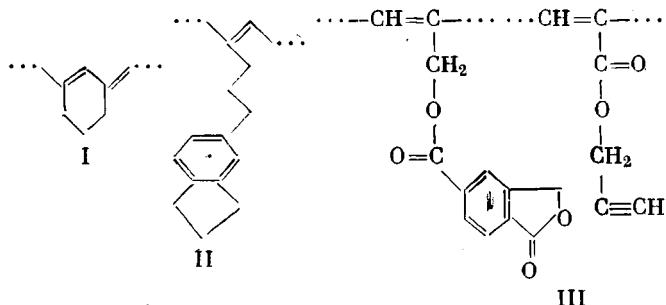
УДК 541.64 : 547.317.8

ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ 1,6-ДИАЦЕТИЛЕНОВ

*Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян,
С. Г. Мацоян*

Изучена полимеризация дипропаргилового эфира, пропаргилового эфира диметилэтинилкарбинола, ангидрида пропиоловой кислоты и пропаргилпропиолата в присутствии $PdCl_2$ в среде пиридина или ДМФ. Показано, что в случае первых трех мономеров происходит циклополимеризация с образованием растворимых полимеров. Изучены парамагнитные и полупроводниковые свойства и термостойкость синтезированных полимеров.

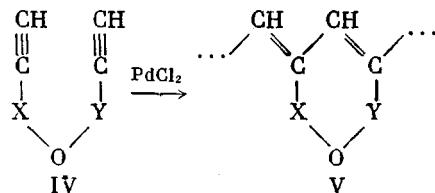
Циклополимеризация терминальных диацетиленов, в отличие от циклополимеризации изолированных диенов [1], изучена весьма мало. Объясняется это отчасти тем, что в присутствии одних и тех же катализаторов параллельно с циклической и линейной полимеризацией имеет место циклополимеризация ацетиленов в ароматические соединения. Стилл и Фрей [2] изучали полимеризацию 1,6-гептадиена в присутствии циглеровского катализатора и на основании химических и спектроскопических данных продукту полимеризации приписывали циклическую структуру I с сопряженными двойными связями. Хьюберт и Дейл [3] оспаривают правильность структуры I и, основываясь опять-таки на спектроскопических данных, считают, что полимеризация несопряженных диенов протекает как полиполиклополимеризация с участием двух молекул мономера; они предлагают для полимера 1,6-гептадиена структуру II, представляющую собой продукт дальнейшей полимеризации по тройной связи ароматического димера. Японские авторы [4] полимеру пропаргилпропиолата, полученного в присутствии $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$, приписывают сополимерную структуру III.



Недавно нами показано, что $PdCl_2$ в пиридине или в ДМФ является эффективным катализатором полимеризации пропаргиловых соединений с различными заместителями [5], причем образование циклополимеров не наблюдается. В связи с этим представлялось интересным изучать полимеризацию ряда несопряженных 1,6-диацетиленов в присутствии $PdCl_2$.

Как показали наши опыты, данная катализитическая система оказалась весьма эффективной для полимеризации терминальных 1,6-диацетиленов

в условиях гомогенного катализа. В принятых условиях дипропаргиловый эфир (IV, где $X=Y=CH_2$) и пропаргиловый эфир диметилэтинилкарбинала (IV, где $X=CH_2$, $Y=C(CH_3)_2$) полимеризуются с выходами, превышающими 80%, и при этом образуются только растворимые полимеры. В ИК-спектрах указанных полимеров полностью отсутствуют частоты поглощения, характерные для $-C\equiv C-H$ -групп (3300 и 2150 cm^{-1}), а также для 1,2,4- и 1,3,5-трехзамещенных бензольных колец ($1600-1500$, $885-675\text{ cm}^{-1}$). Получение растворимого полимера из диацетиленового соединения при полной реализации ацетиленовых групп без образования бензольных систем говорит в пользу циклополимеризации как основного процесса, но не полициклотримеризации.

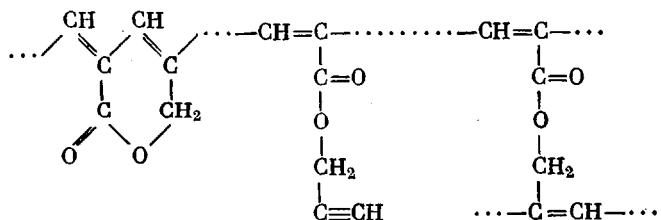


Другим фактом в пользу циклополимеризации является пассивность соответствующих моноацетиленовых производных [6]. Так, в аналогичных условиях метиловые эфиры пропаргилового спирта и диметилэтинилкарбинала полимеризуются с выходами 2,6 и 2,3% соответственно [5].

К образованию растворимого полимера приводит также полимеризация другого симметричного 1,6-диона — ангидрида пропиоловой кислоты. И в этом случае в ИК-спектре полимера (V, где $X=Y=CO$) полностью отсутствуют частоты поглощения, характерные для групп $-C\equiv C-H$.

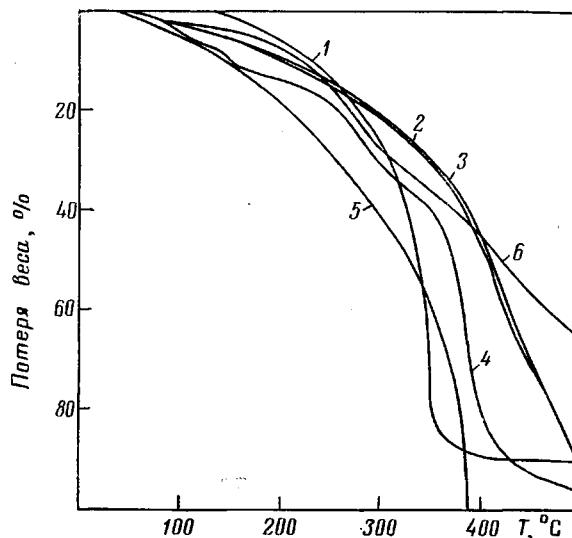
Следует отметить, что при более жестких условиях наряду с растворимым полимером с небольшим выходом получается также трехмерный полимер. Например, при проведении полимеризации дипропаргилового эфира в кипящем ДМФ получается 56,7% растворимого и 21,3% трехмерного полимера.

Другая картина наблюдается при полимеризации несимметричного 1,6-диона — пропаргилпропиолата. Как в кипящем ДМФ, так и при 110 и 85° получаются только структурированные полимеры (в случае ангидрида пропиоловой кислоты и пропаргилпропиолата использование пиридина в качестве растворителя невозможно из-за побочных реакций между пиридином и мономером [7]). В ИК-спектре полипропаргилпропиолата (V, где $X=CH_2$, $Y=CO$), полученного при 85° (в отличие от полимеров, полученных при 110 и 150°), четко видно поглощение при 3290 и 2140 cm^{-1} , что свидетельствует о неполной реализации $-C\equiv C-H$ -групп мономера. Образование трехмерного полимера является следствием неодинаковой активности пропиоловой и пропаргиловой групп. Из-за значительно большей активности пропиоловой группы межмолекулярный рост (реакция между пропиоловыми группами) может преобладать над внутримолекулярным ростом (реакция циклизации), что приводит к появлению боковых пропаргиловых групп, дальнейшая полимеризация которых приводит к структурированию



Согласно такому представлению, спивающими мостиками являются сложноэфирные группы. Как и следовало ожидать, щелочной гидролиз структурированного полипропаргилпропиолата приводит к растворимому полимеру, причем заметных потерь не наблюдается. Между тем гидролиз полимера прошаргилпропиолата, если он имел структуру типа II, должен был привести к 75 %-ной потере в весе (выделение производных бензола), что не имеет места.

Все полученные полимеры представляют собой порошкообразные вещества от темно-коричневого до черного цвета и, как полисопряженные системы, обладают парамагнитными свойствами. Их электропроводность



Динамический ТГА 1-пропаргилового эфира диметилэтинилкарбинола (1), 2,3,4-пропаргилпропиолата, полученного при 150 (2), 110 (3) и 85° (4), ангидрида пропиоловой кислоты (5) и дипропаргилового эфира (6)

близка к электропроводности высокоомных полупроводников (таблица). На примере полипропаргилпропиолата видно, что повышение температуры полимеризации заметно увеличивает электропроводность полученных полимеров. В ИК-спектрах полимеров поглощение двойной связи полисопряженной системы характеризуется широкой полосой, сдвинутой в сторону высоких частот ($1660-1630\text{ cm}^{-1}$). Такое явление можно объяснить напряжением, вносимым циклами, из-за чего частично нарушается коллинейность полисопряженной системы.

Полимеризация терминальных 1,6-диацетиленов (IV) в присутствии хлористого палладия и свойства полученных полимеров (V)

X	Y	Растворитель	T, °C	Выход полимера, %	$[\eta]$ в ДМФ при 20°, дЛ/г	σ_{50} , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	I *, спин/г	ΔH^* , э
CH_2	CH_2	Пиридин	130	88,6	0,078 **	$0,28 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	5,2
CH_2	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	»	130	81,5	0,061 **	10^{-14}	$9,3 \cdot 10^{18}$	9,1
CH_2	CO	ДМФ	150	92,6	—	$0,27 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{17}$	5,0
CH_2	CO	»	110	92,6	—	$0,42 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{17}$	4,5
CH_2	CO	»	85	89,6	—	$0,26 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{16}$	3,4
CO	CO	»	85	65,6	0,105	$0,30 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{17}$	4,6

* I и ΔH — концентрация неспаренных электронов и ширина сигнала ЭПР соответственно.
** M=1150 и 830 соответственно.

На рисунке приведены кривые динамического термогравиметрического анализа полученных полимеров.

ИК-спектры образцов в виде таблеток с КВг снимали на спектрометре UR-10. Электропроводность σ_{20} полимеров измеряли в ячейке диаметром 18 мм под давлением 500 кГ/см² с помощью прибора МОМ-ЗМ. Толщины полимерных таблеток колебались в пределах 0,4—0,7 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Кривые динамического термогравиметрического анализа получены на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдэ при скорости нагрева 5 град/мин. Молекулярные массы измеряли на прецизионном эбуллиографе марки ЭП-68.

Дипропаргиловый эфир [8], ангидрид пропиоловой кислоты [9] и пропаргилпропиолат [10] синтезировали по известным методам.

Пропаргиловый эфир диметилэтилкарбинала. Смесь 64,0 г (0,76 моля) диметилэтинилкарбинала и 67,5 г (1,2 моля) пропаргилового спирта, содержащего 4,5 мл концентрированной серной кислоты, перемешивали при 60° в течение 6 час. Реакционную смесь обрабатывали водой, отделяли эфирный слой, промывали раствором бикарбоната натрия, водой и сушили хлористым кальцием. Получено 27,8 г (30,0%) пропаргилового эфира диметилэтинилкарбинала (IV, где X=CH₂, Y=C(CH₃)₂) с т. кип. 126—127°/680 тор, η_D^{20} 1,4392, d_4^{20} 0,8743. Найдено, %: $M_R D$ 36,77; С 78,55; Н 8,40. C₈H₁₀O. Вычислено, %: $M_R D$ 36,78; С 78,65; Н 8,25.

Полимеризация. Раствор 0,03 моля диацетиленового соединения IV и 0,0009 моля хлористого палладия (3 мол.-%) в 20 мл пиридина или ДМФ нагревали в течение 5 час. Температура полимеризации для каждого опыта приведена в таблице. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением эфиrom и сушили при 54° и 12 тор.

Гидролиз полипропаргилпропиолата. 1,07 г полипропаргилпропиолата, полученного при 150°, и 0,65 г едкого натрия в 15 мл воды нагревали на водяной бане в течение 10 час. Полученный раствор отфильтровывали от небольшого количества нерастворимого продукта и выделяли растворимый полимер из фильтрата осаждением подкисленной водой. Получено 0,8 г (74,8%) гидролизованного полимера с $[\eta]=0,202$ дЛ/г (в ДМФ), $\sigma_{20} 0,29 \cdot 10^{-10}$ ом⁻¹·см⁻¹, $I=3,1 \cdot 10^{17}$ эл/г и $\Delta H=4,5$ э. Найдено, %: С 55,34; Н 4,48. C₆H₆O₃. Вычислено, %: С 58,54; Н 2,45.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
21 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Коттер, М. Матцнер, Полициклизация, «Мир», 1972; С. Г. Мацоян, Успехи химии, 35, 70, 1966.
2. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1697, 1961.
3. A. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3160.
4. S. Isoaka, K. Kogami, J. Kumanotani, Makromolek. Chem., 135, 1, 1970.
5. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамковчян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., A17, 2517, 1975.
6. G. B. Butler, J. Polymer Sci., 48, 279, 1960.
7. A. Crabtree, A. W. Johnson, I. C. Tebby, J. Chem. Soc., 1961, 3497.
8. J. P. Guermont, I. Marszak, Compt. rend., 235, 252, 1952.
9. F. Straus, W. Voss, Ber., 59, 1681, 1925.
10. Пат. США 3210405, 1965; Chem. Abstrs, 63, 17971, 1965.