

УДК 541(64+128):546.98

**ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ
ДИПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРИСТОГО
ПАЛЛАДИЯ В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

*Акопян Л. А., Амбарцумян Г. В., Григорян С. Г.,
Мациоян С. Г.*

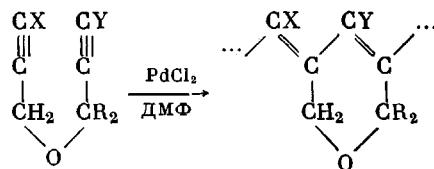
Изучена полимеризация ряда замещенных ди- и монопропаргиловых эфиров в присутствии $PdCl_2$ в среде ДМФ. Показано, что циклополимеризации подвергаются как дипропаргиловые эфиры, так и эфиры, у которых одна или обе ненасыщенные концевые связи самостоятельно не полимеризуются. Приведены результаты изучения спектров ЭПР, электроводности и данные динамического ТГА полученных полимеров.

Ранее нами было показано, что дипропаргиловый эфир и другие терминалные 1,6-диацетилены в присутствии катализитических количеств $PdCl_2$ в среде пиридина или ДМФ полимеризуются по циклическому механизму с образованием циклополимеров с сопряженными связями [1]. Показано также, что ряд замещенных дипропаргиловых эфиров — пропаргиловые эфиры винил-, изопропенил- и фенилэтинилкарбинолов при термической обработке (140°) подвергаются внутримолекулярной циклизации типа диенового синтеза с образованием фталанов и бензофталанов [2], причем циклизация пропаргиловых эфиров винилпропаргиловых спиртов уже при комнатной температуре эффективно катализируется аминными комплексами солей меди $[Cu_2Cl_2]$ и $Cu(OCH_3)_2$ и протекает с бурной экзотермийей [3].

Представлялось интересным изучение поведения указанных замещенных дипропаргиловых эфиров, а также пропаргиловых эфиров 2-бутинола, β -бромэтинилкарбионала и ди-2-бутинильного эфира в присутствии $PdCl_2$. Для контроля и сравнения процесса полимеризации изучено также превращение отдельных фрагментов названных мономеров в виде соответствующих метиловых эфиров.

Как показали наши исследования, в среде кипящего ДМФ под действием $PdCl_2$ все замещенные дипропаргиловые эфиры полимеризуются с хорошими выходами (табл. 1), причем, за исключением пропаргилового эфира β -бромэтинилкарбионала, образуются исключительно растворимые полимеры. В ИК-спектрах полученных полимеров имеются четкие поглощения в области $1640-1610\text{ cm}^{-1}$, характерные для двойной связи полисопряженной системы, и полностью отсутствуют частоты поглощенияmono- и дизамещенного ацетиленовых групп, а также бензольных колец (за исключением полимера на основе соединения IV, мономер которого содержит фенильную группу). Поглощение, характерное для бензольных систем, отсутствует также в УФ-спектрах. Полученные данные свиде-

тельствуют в пользу циклической схемы полимеризации



Температура процесса полимеризации (150°) выше требуемой для внутримолекулярной (типа диенового синтеза) циклизации эфиров I, III и IV [2], однако продукты такой циклизации — фталаны и бензофталаны — не обнаружены; следовательно, в выбранных условиях полностью преобладает реакция циклополимеризации. Характерно также, что в процессе циклополимеризации эфиров I и III участвуют только тройные связи, и при этом винильная и изопропенильная группы не затрагиваются. Аналогичная картина наблюдается также при полимеризации метиловых эфиров диметилвинилэтинил- (Ia) и диметилизопропенилэтинилкарбино-лов (IIIa).

Таким образом, для циклополимеризации 1,6-диенов необязательно наличие двух концевых ацетиленовых групп; одна из них или обе группы могут быть замещенными. Это значительно расширяет круг 1,6-диацетиленовых соединений, приводящих путем циклополимеризации к новым циклическим полисопряженным полимерам.

Параллельно изучена способность к полимеризации отдельных ненасыщенных фрагментов замещенных пропаргиловых эфиров. Как видно из полученных данных, в случае пропаргиловых эфиров диметилвинилэтинил- и β -бромэтинилкарбинолов полимеризации подвергаются оба фрагмента (эфиры Ia, Ib и IIa). В случае пропаргиловых эфиров диметилизопропенилэтинил- (III), диметилфенилэтинил- (IV) и β -метилэтинилкарбинолов (V) способен к самостоятельной полимеризации только свободный пропаргиловый фрагмент; замещенные пропаргиловые фрагменты (IIIa, IVa и Va), неспособные к самостоятельной полимеризации, вовлекаются в реакцию циклополимеризации благодаря внутримолекулярному характеру роста цепи (наряду с межмолекулярным) и большей стерической вероятности образования шестичленных циклов. Эффект внутримолекулярной взаимной активации тройных связей особенно явно проявляется в случае полимеризации ди-2-бутинильного эфира (VI); два пассивных фрагмента эфира Va, сочетаясь в одной молекуле соединения VI, становятся способными к полимеризации. Следует отметить, что подобным образом 1,6-диеновые системы в реакции полимеризации проявляют большую реакционнспособность, чем соответствующие моновинильные аналоги [4].

Все полученные полимеры (циклического и линейного строения) представляют собой порошки, окрашенные от светло- до темно-коричневого цвета. Благодаря полисопряженной полимерной цепи они парамагнитны и дают сигнал ЭПР (интенсивность ЭПР поглощения I и ширина сигнала ΔH приведены в табл. 1). Их электропроводность лежит в области высокомомых полупроводников; относительно высока электропроводность полимеров на основе эфиров Ib, II и IIa. По данным динамического ТГА, потеря веса полученных циклических полимеров при 200° составляет до 10%.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10 в виде таблеток с КBr. УФ-спектры получены на спектрофотометре «Specord-UV-Vis» в растворе в этаноле.

Электропроводность σ_{20} полимеров измеряли в ячейке диаметром 18 мм под давлением 500 kG/cm^2 с помощью прибора МОМ-ЗМ.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре E-2 «Varian»; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Кривые динамического ТГА получены на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин.

Таблица 1

Полимеры на основе замещенных моно- и дипропаргиловых эфиров

Обозначение	Исходный мономер	Выход полимера, %	[η] в ДМФ при 20°, дЛ/г	Молекулярная масса	σ_{20} , ом ⁻¹ см ⁻¹	I, спин/г	ΔH , э	Полосы поглощения на ИК-спектрах ν , см ⁻¹	
								мономер	полимер
I		93,2	0,083	1320	$<10^{-14}$	$3,1 \cdot 10^{19}$	12,5	3300(=CH), 3115(=CH ₂), 2200(-C≡C-), 2130(-C≡CH)	3095(=CH ₂), 1630(C=C)
Ia		89,2	0,065	1140	$<10^{-14}$	$5,8 \cdot 10^{19}$	10,2	3110(=CH ₂), 2220(-C≡C-)	1633(C=C), 3090(=CH ₂)
II ₆		71,4	0,119	—	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{18}$	6,2	3300(=CH), 2130(-C≡CH)	1620(C=C)
II		69,5	—	—	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{17}$	8,8	3300(=CH), 2220(-C≡C-), 2125(-C≡CH)	1630(C=C)
II _a		59,5	—	—	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	7,5	2220(-C≡C-)	1620(C=C)
III	and	51,4	0,045	700	$<10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{19}$	12,1	3310(=CH), 3110(=CH ₂), 2220(-C≡C-), 2130(-C≡CH)	3090(=CH ₂), 1640(C=C)
III _a	and	92,3	0,070	1210	$<10^{-14}$	Н е п о л и м е р и з у е т с я		3300(=CH), 2230(-C≡C-), 2130(-C≡CH)	1610(C=C)
IV		—	—	—	$2,6 \cdot 10^{19}$	11,2	—	—	—
IV _a		—	—	—	Н е п о л и м е р и з у е т с я		—	—	—
V		79,0	0,050	790	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{19}$	11,8	3300(=CH), 2230(-C≡C-), 2120(-C≡CH)	1625(C=C)
V _a	and	66,2	0,069	1190	$<10^{-14}$	$6,3 \cdot 10^{19}$	12,5	Следы вязкой полимерной массы 2230(-C≡C-)	1615(C=C)

Таблица 2

Физико-химические константы и выходы синтезированных соединений

Вещество	$T_{\text{кип}},$ $^{\circ}\text{C}/\text{тор}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Элементный состав *, %			MR_D^*	Литера- тура
					C	H	Br		
Пропаргиловый эфир β -бромэтинилкарбинола	64,5—66/10	1,5013	1,4680	43,3	<u>41,49</u> 41,65	<u>3,48</u> 2,91	<u>46,02</u> 46,19	<u>34,74</u> 35,31	[7]
Пропаргиловый эфир 2-бутинола	60/18	1,4586	0,9261	34,2	<u>77,35</u> 77,74	<u>7,40</u> 7,46	—	<u>31,90</u> 32,16	[7]
Метиловый эфир пропаргилового спирта	59—60/680 **	1,3970 **	—	38,8	—	—	—	—	[7]
Метиловый эфир β -бромэтинилкарбинола	36/15	1,4754	1,5223	48,1	<u>32,07</u> 32,25	<u>3,64</u> 3,39	<u>53,45</u> 53,63	<u>27,57</u> 28,08	[7]
Метиловый эфир диметилизопропенилэтинилкарбинола	47/15	1,4506	0,8351	49,1	<u>77,93</u> 78,24	<u>10,37</u> 10,21	—	<u>44,52</u> 41,20	[5]
Метиловый эфир диметилфенилэтинилкарбинола	89—91/3,5	1,5280	0,9542	68,6	<u>82,22</u> 82,71	<u>7,58</u> 8,09	—	<u>56,23</u> 53,66	[5]

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** По литературным данным [8], т. кип. 63—64°/760 тор, n_D^{20} 1,3975.

Пропаргиловые эфиры диметилвинилэтинил-, диметилизопропенилэтинил- и диметилфенилэтинилкарбинолов [2], метиловые эфиры диметилвинилэтинил-[5] и β -метилэтинилкарбинолов [6], а также ди-2-бутинильный эфир [6] синтезировали по известным методикам.

Физико-химические константы и выходы остальных ацетиленовых соединений приведены в табл. 2.

Полимеризация. Раствор 0,03 моля дипропаргилового эфира или монопропаргиловых производных в виде соответствующего метилового эфира и 0,0009 моля хлористого палладия (3 мол.%) кипятили в 20 мл ДМФ в течение 5 час. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением водой (в случае полимеров на основе эфиров I_b, II_a и II_b — эфиром) и сушили при 54° и 12 тор. Свойства полимеров приведены в табл. 1.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
21 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., A19, 271, 1977.
2. С. Г. Мацоян, Дж. И. Гезалян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. химич. ж., 26, 215, 1973; С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян, Альб. А. Саакян, А. С. Погосян, Дж. И. Гезалян, Арм. химич. ж., 29, 436, 1976.
3. Л. А. Акопян, Дж. И. Гезалян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 28, 73, 1975.
4. G. B. Butler, J. Polymer Sci., 48, 279, 1960.
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1938, 706.
6. Г. М. Мкрян, Изв. АН АрмССР, 1948, 259.
7. J. P. Guermont, I. Marszak, Compt. rend., 235, 252, 1952.
8. J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 28.