

чению вероятности сближения двух реакционных центров и возрастанию скорости сшивания. Скачкообразное повышение скорости сшивания при температуре выше 100° связано с тем, что на процесс фотосшивания полифенилена накладывается термосшивание [3].

Уменьшение эффективности сшивания полифенилена (эффективность сшивания характеризовали отношением скорости сшивания к интенсивности) на воздухе при увеличении интенсивности падающего света, не значительное уменьшение ее в атмосфере кислорода и некоторое увеличение в вакууме (рис. 3) также можно объяснить исходя из того, что основным процессом, приводящим к сшиванию полифенилена в присутствии кислорода, является фотоокисление. В процессе фотохимической реакции кислород, растворенный в пленке, вырабатывается. Его поступление из атмосферы лимитируется диффузией. На воздухе при малых интенсивностях света скорость фотопрекращения определяется скоростью поступления квантов, при большой интенсивности — скоростью диффузии кислорода. С увеличением содержания кислорода в атмосфере увеличивается скорость диффузии его в пленке и на кривой 1 рис. 3 не наблюдается резкого уменьшения эффективности сшивания полифенилена. Некоторое возрастание эффективности сшивания полифенилена в вакууме (кривая 3, рис. 3) при увеличении интенсивности света можно объяснить тем, что с увеличением интенсивности светового потока увеличивается и интенсивность теплового потока от источника облучения; пленка в процессе облучения нагревается. В потоке воздуха и кислорода температура пленки поддерживается более постоянной.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
2 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., **B14**, 886, 1972.
2. Ю. Ш. Майковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **3**, 1669, 1961.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., **A15**, 2180, 1973.
4. D. R. Kearns, Chem. Rev., **71**, 395, 1971.
5. R. A. Abramovitch, S. R. Challand, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1972, N 16, 964.
6. Н. В. Калякин, В. Н. Сапожников, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 147.

УДК 541.64:547.316.4

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ (МЕЗИТИЛЕН) Mo(CO), ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

Л. М. Сванидзе, Е. А. Мушина, А. М. Сладков,
Н. И. Сироткин, А. К. Артемов, И. Р. Гольдинг,
Т. Г. Самедова, Г. Н. Бондаренко, Б. Э. Давыдов

Создание высокоактивных однокомпонентных каталитических систем на основе переходных металлов является одной из важных задач гомогенного катализа.

В работах [1, 2] показано, что аренкарбонильные комплексы $\text{ArM}(\text{CO})_3$, где Ar — арен, M — Cr, Mo, W, катализируют полимеризацию алкинов в линейные полисопряженные полимеры. Предполагается, что реакция протекает через промежуточные «лестничные соединения», построенные из «сплавленных» циклобутановых колец.

Представляло интерес выяснить природу активных центров при полимеризации алкинов под влиянием комплексов такого типа. В связи с этим мы исследовали полимеризацию фенилацетилена (ФА) на комплексе (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$.

Полимеризация ФА на катализаторе (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ в бензоле при 70° протекает очень медленно (за 5 час. выход достигает ~12%) и характеризуется большим индукционным периодом (рис. 1). Мы обнаружили, что при воздействии УФ-облучения на смесь бензольного раствора

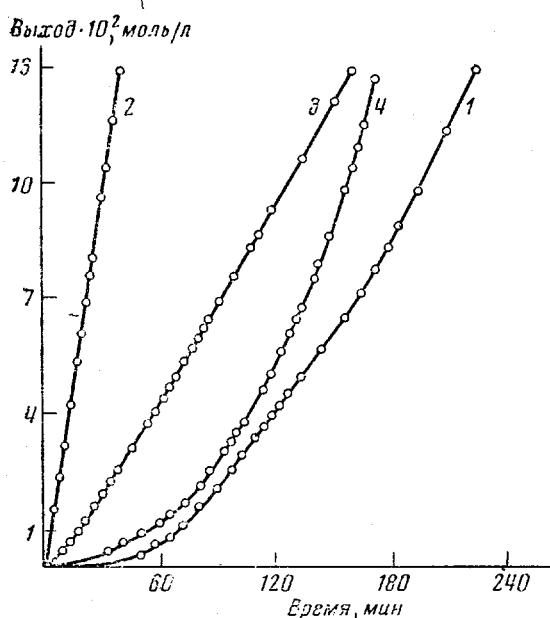


Рис. 1

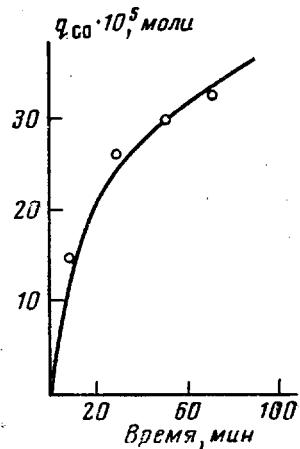


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ФА при 70° в растворе бензола; [(мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$] = 4,8 · 10⁻²; [ФА] = 1,6 моль/л: без предварительного УФ-облучения (1), предварительное облучение смеси ФА + (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ в течение 1 часа (2) и (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ в течение 1 часа (3) и 3 мин. (4)

Рис. 2. Выделение CO q_{CO} в процессе фотолиза смеси ФА с (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$,

(мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ с ФА образуется каталитическая система, активная в полимеризации ФА, и на кинетической кривой полностью исчезает индукционный период. Фотолиз одного комплекса (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ в течение 3 мин. и 1 часа также приводит к повышению скорости полимеризации ацетилена и уменьшению индукционного периода. В процессе облучения смеси ФА с (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ из кварцевого реактора отбирали газообразные пробы, которые анализировали хроматографически на содержание CO (рис. 2). Выделение CO, очевидно, связано с диссоциацией комплекса по следующей схеме:



Для выяснения природы образующихся при облучении смеси каталитически активных частиц были изучены электронные и ИК-спектры растворов (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (I) и продукта взаимодействия с ФА (II).

Электронные спектры (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ исследовали в бензоле и циклогексане при комнатной температуре. Положение полос в спектре практически не меняется при переходе от бензола к циклогексану

(рис. 3). Фотолиз растворов (мезитилен)Mo(CO)₃ в бензоле и циклогексане в течение нескольких минут приводит к резкому падению оптической плотности полосы поглощения при 325 нм и незначительному уширению и увеличению оптической плотности в области 360—380 нм. Фотолиз (мезитилен)Mo(CO)₃ в присутствии ФА на начальной стадии протекает аналогично фотолизу катализатора в отсутствие мономера (рис. 4). Так, облучение смеси в течение нескольких минут приводит к падению оптической плотности полосы поглощения при 325 нм. Кроме того, уве-

Рис. 3. УФ-спектры исходных бензольного (1) и циклогексанового растворов (мезитилен)Mo(CO)₃ (2) и после фотолиза (3)

Рис. 4. УФ-спектры исходной смеси (мезитилен)Mo(CO)₃+ФА (1) и после фотолиза (2)

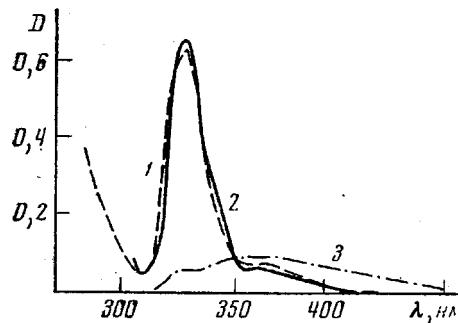


Рис. 3

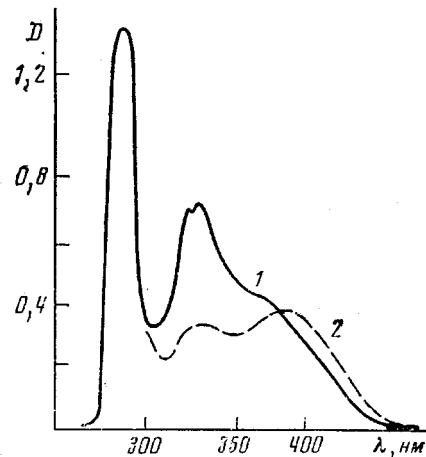


Рис. 4

личение оптической плотности полосы поглощения в области 360—380 нм в процессе облучения смеси (мезитилен)Mo(CO)₃+ФА обусловлено, по-видимому, образованием π-комплекса.

Получены ИК-спектры бензольных и циклогексановых растворов I и продукта II в соотношении 1:3 в области от 250 до 4000 см⁻¹ соответственно (рис. 5). Спектр I аналогичен описанному в литературе [3]. В спектре II наблюдаются все полосы, характеризующие ФА, причем некоторые из них изменяются по положению и по интенсивности. В частности, интенсивность полосы 2125 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям тройной связи, ν_{C≡C}, увеличивается; полоса, относящаяся к валентным колебаниям C—H при тройной связи ν_{C-H} смещается до 3330 см⁻¹ по сравнению с исходным ФА (3300 см⁻¹). Эти полосы, а также несколько полос, перекрывающихся с полосами поглощения мезитиленового лиганда в области 1000—1600 и 3050—3100 см⁻¹ (ν_{C-H}) достаточно хорошо характеризуют ФА-лиганд, в котором сохраняется тройная связь C≡C и водород при ней. Две интенсивные полосы в области 520 и 535 см⁻¹ можно по аналогии с отнесением Адамса полос в этой области [3] приписать деформационным колебаниям координированных мезитиленового и фенильного колец; в одну из них, возможно, вносит свой вклад неплоское деформационное колебание Mo—C=O. В области 1810—1970 см⁻¹ лежат пять полос средней интенсивности (1810, 1890, 1905, 1955 и 1970 см⁻¹), две из которых, наименьшие по интенсивности (1905 и 1970 см⁻¹), можно отнести к исходному комплексу I, который в небольшом количестве остается в продукте II. Координация ФА на Mo, вероятно, должна привести к сдвигу полосы ν_{C=O} оставшегося при металле карбонила в длинноволновую область из-за большей делокализации электронной плотности этой

связи, что и наблюдается в спектре (полосы 1890 и 1955 cm^{-1}). Полоса 1810 cm^{-1} может принадлежать $\nu_{\text{Mo}-\text{H}}$.

В соответствии с результатами, полученными в данной работе, можно предположить, что реакция образования активных центров включает диссоциацию аренкарбонильного комплекса с выделением CO, образование

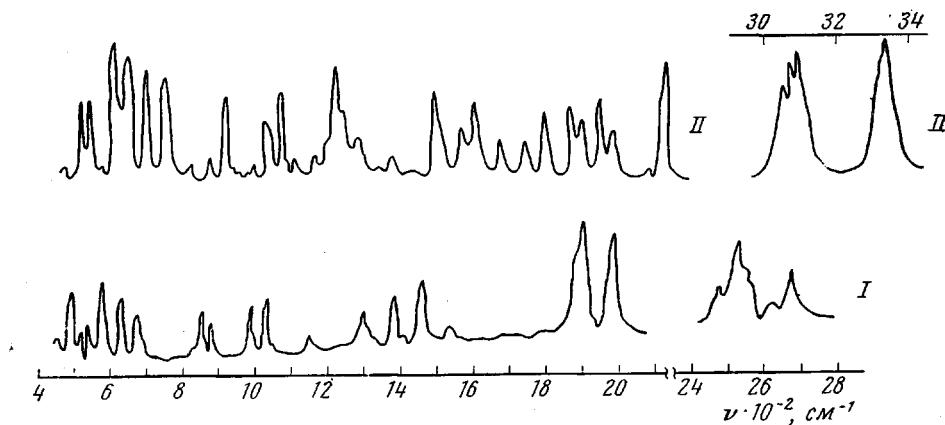


Рис. 5. ИК-спектры его продуктов I и II

промежуточного ацетиленового π-комплекса с последующим переносом водорода к Mo и образование σ-связи Mo—C, по которой происходит внедрение ФА.

(Мезитилен)Mo(CO)₃ синтезировали нагреванием гексакарбонила Mo в мезитилене [4]. Выделившийся после отгонки в вакууме непрореагировавший мезитилен — твердый кристаллический остаток сублимировали в высоком вакууме при 60—75°. Полученный мезитиленовый комплекс анализировали масс-спектрометрически. Бензольные растворы полимеров отмывали от катализатора разбавленной HNO₃, затем переосаждали петролейным эфиром. Для фотолиза использовали полный свет ртутной лампы ДРШ-500.

Полимеризацию ФА проводили в дилатометрах в бензоле при 70°, концентрациях ФА 1,6, (мезитилен)Mo(CO)₃ 4,8·10⁻² моль/л. Загрузку всех компонентов осуществляли в атмосфере чистого аргона.

Количество выделившегося CO при УФ-облучении определяли хроматографически на приборе ЛХМ-8М, используя колонку длиной 3 м, заполненную 2,4% скваланом на алюмогеле при 30° и скорости газа-носителя (гелия) 60 мл/мин. В качестве стандарта использовали пропан. Детектором служил катарометр.

Электронные спектры снимали на приборе Specord UV VIS. Для исследования ИК-спектров на UR-20 фирмы Цеффис были использованы растворы исходного комплекса (мезитилен)Mo(CO)₃ и продукта его взаимодействия с ФА в бензоле и циклогексане.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию:
13 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Farona, P. A. Lofgren, P. S. Woon, Chem. Commun., 1974, 246.
2. P. S. Woon, M. F. Farona, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1749, 1974.
3. D. M. Adams, A. Squire, J. Chem. Soc., A, 1970, 814.
4. B. Nicholls, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 551.