

УДК 541.64 : 547.538.241 : 546.77

ГОМОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА  
ПОД ВЛИЯНИЕМ  $\text{MoCl}_5$ *Кулякина Ж. С., Помогайло А. Д., Бузаев А. И.,  
Лагодзинская Г. В., Дьячковский Ф. С.*

Изучены кинетические закономерности гомогенной полимеризации фенилацетилен, катализируемой бензольными растворами  $\text{MoCl}_5$ . Найдено, что  $k_p = 6,5$  л/моль·мин при  $70^\circ$ ,  $k_{\text{ФА}} = 8,77 \cdot 10^{-2}$  л/моль·мин, сумма констант ограничения и обрыва цепей другими агентами  $2,7 \cdot 10^{-2}$  л/моль·мин. Эффективная энергия активации  $8,0 \pm 0,5$  ккал/моль. На основании изучения гель-хроматограмм, ИК- и ЯМР-спектров полифенилацетилен, а также по результатам применения радиоактивных стопперов высказаны предположения о многоцентровом механизме полимеризации фенилацетилен: координационном (образуется полифениленацетилен с  $M_n > 2000$ ) и металлоорганическом ( $M_n \approx 1000-1500$ ); олигомеры образуются на хлоридах низковалентного молибдена. Изучена структура полифенилацетилен, полученного при различных условиях, обнаружена зависимость структуры полифенилацетилен от его молекулярной массы.

Фенилацетилен (ФА) относится к группе мономеров, способных к полимеризации под действием практически любого типа инициаторов [1]. В то же время свойства получаемого полимера в значительной мере определяются способом его получения. Наиболее высокомолекулярный полифенилацетилен (ПФА) образуется на гомогенных катализаторах, представляющих собой галогениды молибдена и вольфрама. Так, с применением в качестве катализатора димера трихлордиоксиметилмолибдена  $[\text{Mo}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2]_2$  синтезирован ПФА с  $M = 3400$  [2], а на каталитических системах  $\text{MoCl}_5/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{WCl}_6/\text{H}_2\text{O}$  [3],  $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  получен ПФА с  $M = 7000-15000$  [4]. Эти же катализаторы полимеризуют ацетилен и его дизамещенные [5], а также пропаргильовые эфиры [6].

В результате проведенных исследований было показано, что полимеризация ФА на  $\text{MoCl}_5$  или  $\text{WCl}_6$  не может быть однозначно описана ни одним из традиционных механизмов — радикальным, анионным или катионным. Выяснение механизма полимеризации ФА затрудняется и тем, что по кинетике его полимеризации имеются лишь разрозненные сведения.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей гомогенной полимеризации ФА, катализируемой бензольными растворами  $\text{MoCl}_5$ , выяснению механизма полимеризации ФА, а также изучению свойств получаемых полимеров в зависимости от полимеризационных условий.

ФА после длительного выдерживания над молекулярными ситами неоднократно перегоняли в вакууме над  $\text{CaH}_2$  (т. кип.  $41-43^\circ/10$  тор,  $n_D^{20} = 1,5480$ ) и хранили в сосудах Шленка под аргоном при температуре не выше  $0^\circ$ . Бензол очищали по прописи [7].  $\text{MoCl}_5$  подвергали двукратной возгонке в кварцевой трубе в токе сухого хлора при температуре  $210^\circ$  и собирали в приемник. Он представлял собой темно-бурые игольчатые кристаллы с т. пл.  $194-195^\circ$ , что соответствует литературным данным [8]. Все операции с  $\text{MoCl}_5$  проводили в сухом аргоновом боксе.  $\text{MoCl}_5$  получали восстановлением  $\text{MoCl}_3$  в кипящем бензоле [8].

Таблица 1

Характеристики процесса полимеризации ФА на  $\text{MoCl}_5$  и ПФА

Условия полимеризации			Начальная скорость полимеризации $w_0 \cdot 10^3$ , моль/л·мин	Характеристика ПФА		
T, °C	[ФА], моль/л	[ $\text{MoCl}_5$ ], $10^2$ , моль/л		$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	$\gamma$
70	0,2	1,5	10,1	4,2	3,0	1,41
70	0,4	1,5	18,6	4,0	3,3	1,21
70	1,6	1,5	51,0	17,6	6,7	2,63
70	2,4	1,5	88,0	17,1	6,5	2,65
70	1,6	0,4	6,4	16,7	7,7	2,17
70	1,6	0,7	10,1	19,4	8,6	2,26
70	1,6	1,5	51,0	17,6	6,7	2,63
70	1,6	2,3	—	15,5	6,0	2,60
70	1,6	2,8	88,0	13,8	5,2	2,62
10	1,6	1,5	6,4	44,4	11,6	3,83
30	1,6	1,5	11,2	30,1	7,7	3,90
50	1,6	1,5	34,0	—	—	—
70	1,6	1,5	51,0	17,6	6,7	2,63

Полимеризацию ФА проводили в термостатируемых стеклянных dilatометрах в вакууме с магнитным перемешиванием. Очередность введения компонентов следующая:  $\text{MoCl}_5$  — бензол — ФА. Полимеризацию прекращали введением метанола, полимер трижды переосаждали из бензола метанолом (объемное соотношение 1:10) и высушивали в вакууме ( $60-70^\circ/1 \text{ тор}$ ) до постоянного веса. Средневесовые и среднечисленные молекулярные массы ПФА определяли в бензоле на эбуллиографе типа ЭП-6, ММР в ТГФ на жидкостном гель-хроматографе ГПХ-200 фирмы «Уотерс», снабженном стирогелевыми колонками с пределами по экспозиции  $10^3$ , 500 и 200 Å (Set A) и  $3 \cdot 10^4$ ,  $3 \cdot 10^4$  и  $3 \cdot 10^3$  Å (Set B). Растворитель подавали со скоростью 1 мл/мин, температура  $25^\circ$ . Калибровочная зависимость получена с использованием монодисперсных полистирольных стандартов фирмы «Уотерс». ИК-спектры растворов ПФА в  $\text{CCl}_4$  регистрировали на приборе UR-20 в области  $700-2000 \text{ см}^{-1}$  в калиброванных кюветках из NaCl. ЯМР-спектры ПФА снимали на приборах JEOL-60 и на разработанном и изготовленном в ОИХФ АН СССР спектрометре ЯМР высокого разрешения на сверхпроводящем магните с рабочей частотой для протонов  $294 \text{ МГц}$  в растворе  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CDCl}_3$  с  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  в качестве внутреннего стандарта. Количество выделяющихся газов определяли объемным методом, а их состав — титрованием.

Радиоактивные ингибиторы —  $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$  и  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$  подвергали дополнительной осушке и перегонке. Их радиоактивность составляла 18 мк/моль для  $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$  и 75 мк/моль для  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ . Радиоактивность очищенных полимеров определяли на сцинтилляционном  $\beta$ -счетчике спектрометра SL-300 Intertechnique или Beckman, применяя в качестве сцинтилляционной жидкости 2,5-дифенилоксазол (4 г/л) в толуоле. Число центров роста  $n_p$  (моль/моль Мо) определяли по уравнению

$$n_p = \frac{AQ}{qI_{\text{уд}}C_{\text{Мо}}}$$

где  $A$  — радиоактивность навески  $q$  (г) ПФА, взятого для определения, имп/мин,  $Q$  — количество ПФА, образовавшегося ко времени обрыва полимеризации,  $I_{\text{уд}}$  — удельная активность ингибитора, имп/моль·мин,  $C_{\text{Мо}}$  — навеска  $\text{MoCl}_5$ , моли.

Как видно из рис. 1, скорость полимеризации ФА увеличивается с повышением концентрации  $\text{MoCl}_5$  (интервал 4,3–27,9 ммоль/л). Наблюдается первый порядок реакции по ФА (мольное отношение ФА:  $\text{MoCl}_5 = 13-160$ ) и порядок 1,5 по  $\text{MoCl}_5$  (рис. 2).

С повышением температуры степень превращения ФА увеличивается (рис. 3), при этом выполняется аррениусовская зависимость скорости полимеризации от температуры (рис. 3, б). Эффективная энергия активации полимеризации составляет  $8,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ .

Молекулярные массы ПФА увеличиваются с повышением концентрации мономера; наблюдается максимум в изменениях  $\bar{M}_n$  ПФА от концентрации  $\text{MoCl}_5$  и монотонное уменьшение  $\bar{M}_n$  с повышением температуры полимеризации (табл. 1).

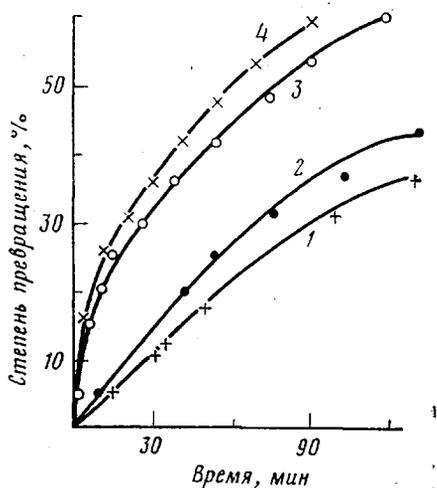


Рис. 1

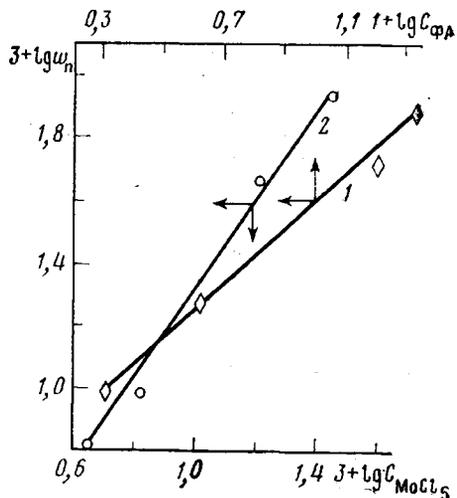


Рис. 2

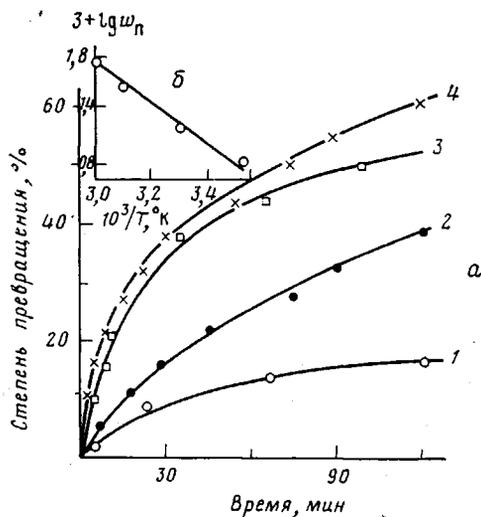


Рис. 3

Рис. 1. Влияние концентрации  $\text{MoCl}_5$  на степень превращения ФА

$70^\circ$ , бензол,  $[\text{ФА}] = 1,6$  моль/л;  $[\text{MoCl}_5]$ , ммоль/л: 1—4; 2—7; 3—16; 4—28

Рис. 2. Порядок реакции по ФА (1) и по  $\text{MoCl}_5$  (2). Полимеризация в бензоле,  $70^\circ$

Рис. 3. Влияние температуры на скорость полимеризации ФА

$[\text{ФА}] = 1,6$  моль/л,  $[\text{MoCl}_5] = 15$  ммоль/л;

а — температура полимеризации,  $^\circ\text{C}$ : 1—10, 2—30, 3—50, 4—70; б — выполненные аррениусовской зависимости

Как известно, при постоянной температуре, концентрации катализатора и в отсутствие реакций передачи и обрыва цепи молекулярная масса полимера растет пропорционально длительности полимеризации. По изменению  $\bar{P}_n$  в начальный момент полимеризации (рис. 4) по уравнению

$$d\bar{P}_n/d\tau = k_p C_m \quad (1)$$

оценено значение эффективной константы скорости роста. Такая оценка приводит к величине  $6,5$  л/моль·мин при  $70^\circ$ . Анализ влияния концентрации ФА на среднечисленную степень полимеризации по методу Майо [9] дает возможность выяснить роль мономера в реакциях ограничения растущих цепей

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{\text{ФА}}^0}{k_p} + \frac{\sum_{j=1}^n k_{j-1}^0 C_{0j-1}^{\alpha_j}}{k_p} \frac{1}{C_{\text{ФА}}}, \quad (2)$$

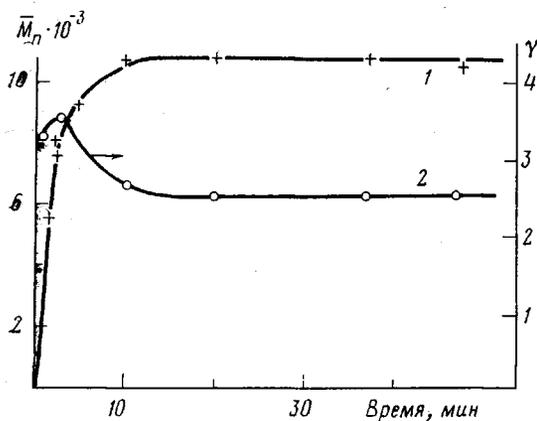


Рис. 4

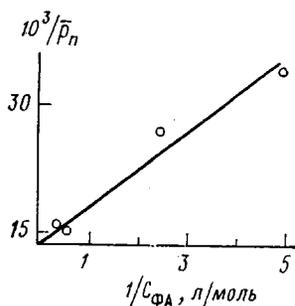


Рис. 5

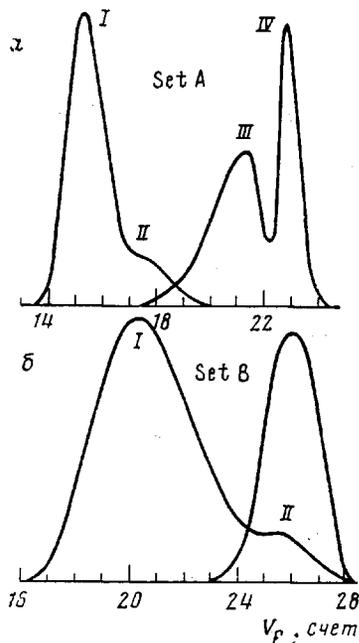


Рис. 6

Рис. 4. Изменение среднечисленной степени полимеризации (1) и коэффициента полидисперсности ПФА  $\gamma$  (2) во времени полимеризации;  $70^\circ$ ,  $[FA]=6,0$  моль/л,  $[MoCl_5]=14$  ммоль/л

Рис. 5. Зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $1/C_{FA}$

Рис. 6. Гель-хроматограммы ПФА, полученного при  $10^\circ$ . Кривые ГПХ сняты на колонках с высоким разрешением низкомолекулярной Set (а) и высокомолекулярной Set (б) фракций; объяснения обозначений пиков — в тексте

где  $k_{\Phi A}^0$ ,  $k_{j-1}^0$  — константы скоростей ограничения растущих цепей  $\Phi A$  и другими агентами,  $C_{\Phi A}$ ,  $C_{j-1}^0$  — их концентрации,  $\alpha_j$  — порядок реакции ограничения по соответствующему компоненту. На рис. 5 отражена зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $1/C_{\Phi A}$ , по которой найдено  $k_{\Phi A}^0/k_p=13,5 \cdot 10^{-3}$ ,

а  $\sum_{j=1}^n k_{j-1}^0 C_{j-1}^{\alpha_j} / k_p = 4,2 \cdot 10^{-3}$ . С учетом  $k_p=6,5$  л/моль·мин  $k_{\Phi A}^0=8,77 \cdot$

$\cdot 10^{-2}$  л/моль·мин,  $\sum_{j=1}^n k_{j-1}^0 C_{j-1}^{\alpha_j} = 2,7 \cdot 10^{-2}$  л/моль·мин, т. е. для полиме-

ризации  $\Phi A$  на  $MoCl_5$  передача цепи на мономер более чем в 3 раза вероятнее, чем передача и обрыв цепей с участием остальных агентов, присутствующих в системе, а также спонтанного ограничения цепей.

При полимеризации  $\Phi A$  получены доказательства «координационного» механизма полимеризации. Он заключается в образовании сплавленных циклобутановых колец с последующей серией метатезисных реакций, приводящих к образованию высокомолекулярного лестничного полимера, и его изомеризации в полимер с системой сопряженных связей [10].

Таблица 2

Газообразные продукты, образующиеся при полимеризации ФА на  $\text{MoCl}_5$   
(70°,  $\text{MoCl}_5$   $3,6 \cdot 10^{-4}$  моля, ФА :  $\text{MoCl}_5 = 100$ )

Время полимеризации, мин.	Суммарное количество газов $V \cdot 10^4$ , моли	Мольное отношение газов к $\text{MoCl}_5$	Количество $\text{HCl} \cdot 10^4$ , моли	Мольное отношение	
				$\text{HCl} : \text{MoCl}_5$	$\text{Cl}_2 : \text{MoCl}_5$
5	0,51	0,14	0,18	0,05	0,09
15	0,62	0,17	0,19	0,05	0,12
60	1,22	0,34	0,71	0,20	0,14

Таблица 3

Радиоактивность ПФА, полученного на  $\text{MoCl}_5$   
(70°,  $[\text{ФА}] = 1,6$  моль/л,  $\text{MoCl}_5 = 3 \cdot 10^{-4}$  моля, обрыв полимеризации  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$  за 40 мин.)

ПФА, модальность	$\bar{M}_n$	Выход, %	Соотношение меченых и немеченых цепей	$\eta_{sp}$
I+II	6000	0,6	1 : 12	0,026
III+IV	500	0,35	1 : 28	0,08

В случае арентрикарбонилос  $\text{Cr}$  и  $\text{W}$  выделены и охарактеризованы промежуточные лестничные полимеры, однако для соединений  $\text{Mo}$  их выделить не удалось из-за быстрой изомеризации в ПФА [11]. Недавно [4] лестничный полимер выделен и при полимеризации ФА на системе  $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ .

С другой стороны, предполагается [12], что формированию активных центров при полимеризации ФА на мезитилентрикарбониле молибдена под действием УФ-облучения предшествует диссоциация арентрикарбонильного комплекса с выделением  $\text{CO}$  и образованием фенилацетиленового  $\pi$ -комплекса

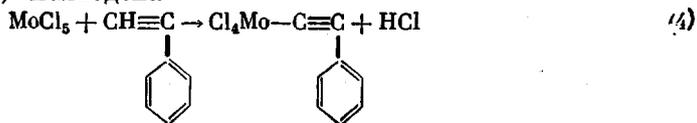


Перенос атома водорода к молибдену приводит к возникновению связи  $\text{Mo}-\text{C}$ , по которой и происходит встраивание ФА. Однако таким путем трудно объяснить высокие (8000–12 000) молекулярные массы ПФА вследствие упрочнения растущего конца цепи при образовании полимеров с системой сопряженных связей.

Значительную информацию о механизме полимеризации ФА может дать изучение структуры полученного ПФА, в частности характера его молекулярно-массового распределения. Из гель-хроматограмм видно (рис. 6), что высокомолекулярная фракция I относится к ПФА с  $\bar{M}_n = 11\ 600$ , вторая модальность (фракция, растворимая в смеси ТГФ :  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 50 : 50 об.) — полимер с  $\bar{M}_n = 1230$  ( $\bar{M}_w = 1450$ ), третья модальность — олигомерная часть — фракция, растворимая в метаноле ( $\bar{M}_n \approx 500$ ), и наконец фракция IV — соответствует образованию в процессе полимеризации индивидуального соединения — трифенилбензола ( $M = 306$ ). Модальность II, как правило, составляет 5–8 вес. % от модальности I. Олигомерная фракция III и трифенилбензол IV в зависимости от полимеризационных условий составляют от 20 до 40 вес. % от превращенного мономера.

В процессе полимеризации происходит образование  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$ , при этом количество выделяющихся газов увеличивается во времени полимеризации (табл. 2). Образование  $\text{Cl}_2$  может быть следствием протекания восстановительных процессов при взаимодействии  $\text{MoCl}_5$  и ФА;  $\text{HCl}$  вы-

деляется в результате образования металлоорганических производных (фенилацетилендов) молибдена



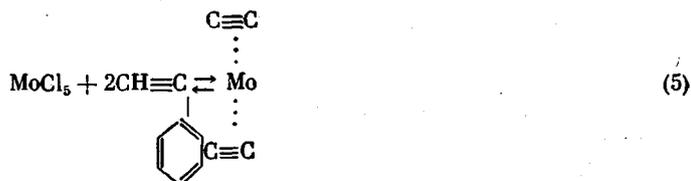
По связи Mo—C может происходить внедрение фенилацетилена с образованием ПФА модальности II. Подтверждением этому служат результаты, полученные при обрыве полимеризации ФА радиоактивными ингибиторами — тестами на различные типы механизмов полимеризации:  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$  и  $^{14}\text{CO}$ . Радиоактивный ПФА образовывался только в том случае, когда в качестве стоппера использовали  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ . Это свидетельствует о необычном характере поляризации связи Mo—C, при которой положительный заряд локализован на атоме молибдена. Характерно, что основная радиоактивность сосредоточена в олигомерной фракции ПФА, соотношение между мечеными и немечеными цепями ПФА близко к соотношению между модальностями I и II в ПФА, число центров, на которых растут цепи ПФА по молибден-углеродным связям, составляет 2,6 мол. % от  $\text{MoCl}_5$  (табл. 3).

Характерно, что некоторая часть олигомерных цепей, по-видимому, также образуется по типу внедрения ФА по связям Mo—C.

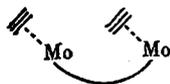
Эти результаты, а также данные по газовой выделению и гель-хроматографический анализ ПФА можно объяснить с помощью следующего механизма полимеризации ФА под действием  $\text{MoCl}_5$ .

1. Инициирование протекает двумя путями.

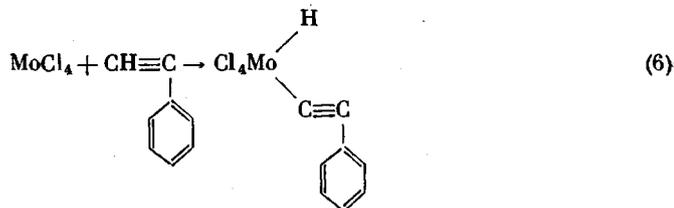
а) По «координационному» механизму формированию активных центров предшествует координирование двух молекул ФА с  $\text{MoCl}_5$



Не исключено, что реакция (5) проходит с восстановлением  $\text{Mo}^V$  до  $\text{Mo}^{IV}$  (с монодентатными лигандами (*D*)  $\text{MoCl}_4$  образует комплексы состава  $\text{MoCl}_4 \cdot 2D$ ). Известно [8], что  $\text{MoCl}_4$  — димер, имеющий структуру двух октаэдров, спаренных по грани, с расстоянием между атомами молибдена 3,84 Å. Если исключить возможность его мономеризации под действием ФА, то комплекс, образующийся по реакции (5), может быть представлен в виде

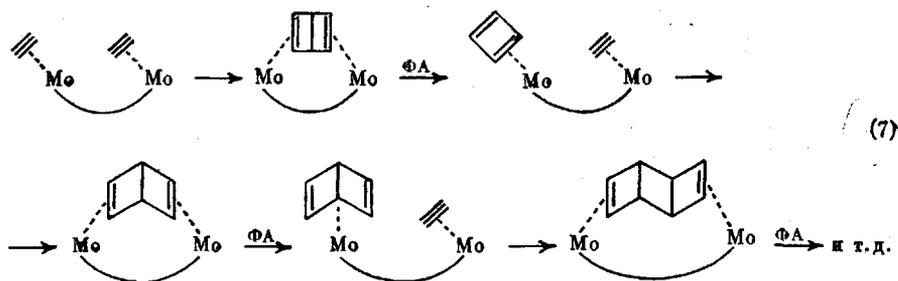


б) Металлоорганический механизм включает образование молибден-углеродной связи по типу реакции (4). Можно полагать, что вторым направлением образования молибден-углеродной связи может являться окислительное присоединение ФА к  $\text{MoCl}_4$

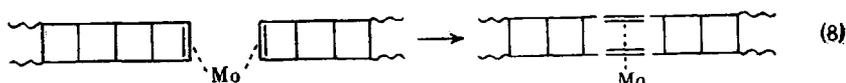


2. Рост цепи (реакции, приводящие к расходу ФА) происходит следующим образом.

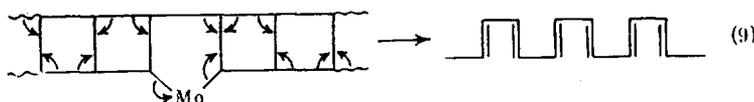
а) Высокомолекулярный ПФА образуется по координационному механизму, детально исследованному в работе [11] (но без учета участия в реакциях роста димерного  $\text{MoCl}_5$ )



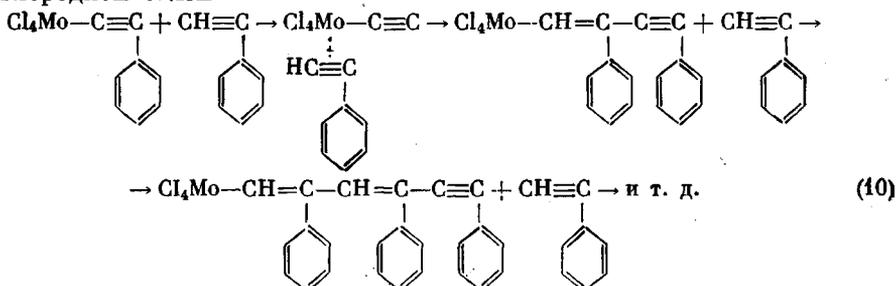
с последующей реакцией метатезиса как второй стадией реакции роста цепей



Изомеризация образовавшегося лестничного полимера приводит к линейному полисопряженному ПФА



б) ПФА с модальностью II образуется путем внедрения ФА (с его предварительной активацией за счет образования л-комплекса) по молибден-углеродной связи



Среднечисленная степень полимеризации ФА на таких активных центрах не превышает 12–14. Это связано с увеличением степени делокализации электронов по мере роста образующейся сопряженной макромолекулы. Последнее приводит к упрочнению исходной молибден-углеродной связи, в результате чего затрудняется внедрение каждой последующей молекулы ФА. Вырождением активности центра роста объяснены [13] низкие (9–12) степени полимеризации ФА и при радиационной полимеризации.

Приведенные выше оценочные значения  $k_p$ ,  $k_{\text{ФА}}^0$  являются суммарными и относятся к полимеризации на координационных и металлоорганических активных центрах. Схемы роста (7) и (10) объясняют наблюдаемый порядок реакции по  $\text{MoCl}_5 > 1$ .

в) Образование олигомеров может происходить как по металлоорганическому механизму (реакция (10)), так и на восстановленном Мо. Наиболее вероятно, что таким продуктом является  $\text{MoCl}_4$ . Действительно, поли-

меризация ФА на  $\text{MoCl}_5$  приводит лишь к следовым количествам ПФА с  $\bar{M}_n \sim 7000$ , основной продукт — олигомеры с  $\bar{M}_n \sim 400$ .

г) Трифенилбензол (модальность IV), по-видимому, образуется на глубоковосстановленном продукте —  $\text{MoCl}_3$ . Это следует из представлений [14], согласно которым циклические олигомеры образуются, как правило, в координационной сфере переходного металла из координированных молекул мономера, при этом размер цикла определяется числом вакантных мест переходного металла.  $\text{MoCl}_3$  — единственный из хлоридов молибдена, образующий комплексы с тремя молекулами монодентатного лиганда  $\text{MoD}_3\text{Cl}_3$  [15] (с октаэдрическим расположением лигандов, гибридизация  $\text{Mo(III)} - 5d^26s6p^3$ ). Не исключено, что за образование трифенилбензола могут быть ответственны и свободнорадикальные продукты, возникающие параллельно с восстановительными процессами.

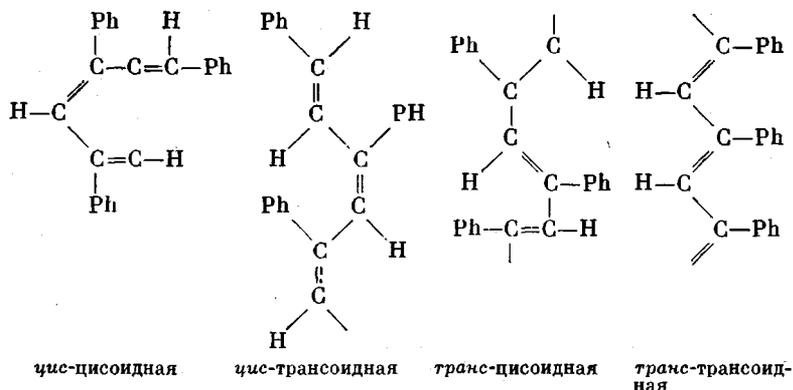
Следует отметить, что если возникновение фенилацетиленидов молибдена (реакция (4)) сопровождается выделением  $\text{HCl}$ , то источником  $\text{Cl}_2$  (табл. 2) являются реакции восстановления  $\text{Mo}^V$  до  $\text{Mo}^{IV}$  и даже  $\text{Mo}^{IV}$  до  $\text{Mo}^{III}$ .

3. Обрыв и ограничение цепей также могут происходить по нескольким направлениям: а) передача цепи на мономер — на стадии образования лестничного полимера и ПФА по металлоорганическому механизму ( $k_{\text{ФА}}^0 = 8,77 \cdot 10^{-2}$  л/моль·мин относится к суммарному процессу), по-видимому, это направление играет значительную роль и при олигомеризации; б) глубокое восстановление молибдена и исчерпание катализатора; в) вырождение цепей.

Характерно, что реакции передачи цепи на растворитель не протекают, о чем свидетельствует отсутствие в ИК-спектрах ПФА полос поглощения, характерных для симметричных ( $2187 \text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных ( $2265 \text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{D}$  в группировке  $=\text{CHD}$  при проведении реакции полимеризации ФА в октадегтеротолуоле. Отсутствие этих реакций подтверждено и при полимеризации ФА на  $\text{WCl}_6$  в алкилбензолах [16].

Таким образом, гомогенная полимеризация ФА под действием  $\text{MoCl}_5$  сопровождается взаимодействием ФА с  $\text{MoCl}_5$ , в результате которого молибден постепенно восстанавливается до более низких степеней окисления. Это приводит к изменению в ходе полимеризации природы активных центров, механизма актов роста и, следовательно, структуры образующихся продуктов.

Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии могут быть привлечены для установления влияния условий полимеризации на структуру цепей образующегося ПФА. Как известно, ПФА может иметь структуры, отличающиеся положением цепи по отношению к двойным и одинарным связям: *цис-цисоидную*, *цис-трансоидную*, *транс-цисоидную* и *транс-трансоидную*.



Эти изомерные структуры образуют геликоидальные конформации цепей с тремя двойными связями в сегменте [17, 18].

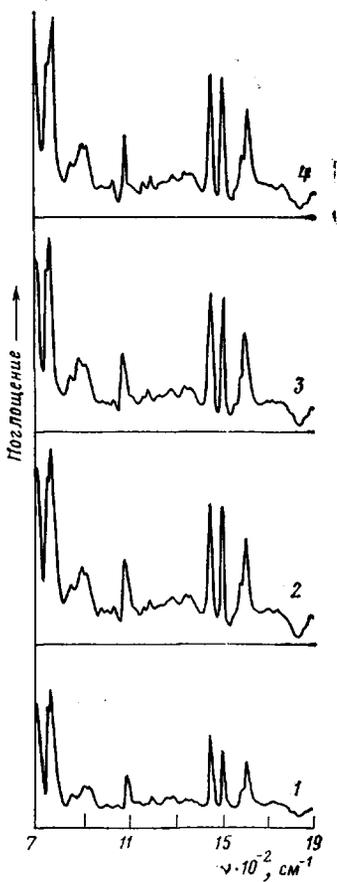


Рис. 7

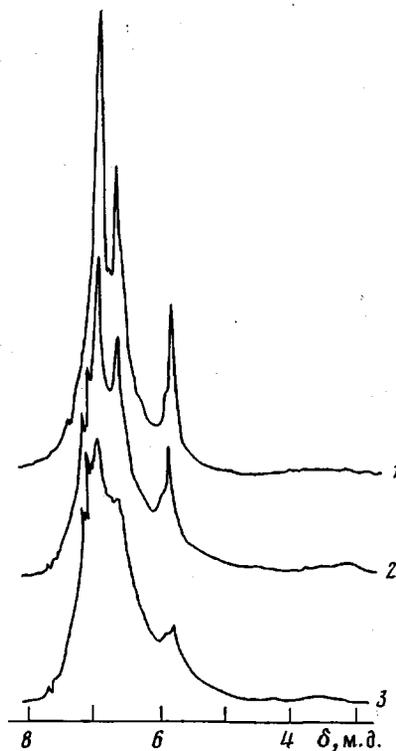


Рис. 8

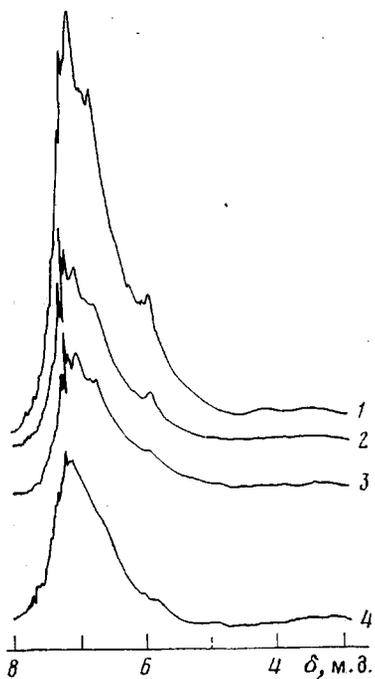


Рис. 9

Рис. 7. ИК-спектры ПФА, полученных при температуре: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 70° (раствор в  $\text{CCl}_4$  в калиброванных кюветках из  $\text{NaCl}$  с компенсацией)

Рис. 8. ЯМР-спектры ПФА, полученных при температуре: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 70°; раствор в  $\text{CCl}_4$ , спектры сняты при комнатной температуре

Рис. 9. Вид ЯМР-спектров ПФА, полученного при 70° и фракционированного в системе метанол : тетрагидрофуран

$\bar{M}_n$  фракций: 1 — 13 300 ( $\gamma=1,31$ ); 2 — 8540 ( $\gamma=1,23$ ), 3 — 6460 ( $\gamma=1,20$ ); 4 — 3110 ( $\gamma=1,13$ ) (растворы в  $\text{CCl}_4$ , 20°)

ИК-спектры ПФА, полученного при различных температурах, приведены на рис. 7, из которого видно, что полоса поглощения  $740\text{ см}^{-1}$  (внеплоскостные колебания С—Н в тризамещенном этилене) проявляется в виде плеча на полосе  $760\text{ см}^{-1}$  (внеплоскостные деформационные колебания монозамещенного бензольного кольца). Лишь для ПФА, полученного при температуре  $10^\circ$ , наблюдается раздвоение полос  $740$  и  $760\text{ см}^{-1}$ , что указывает на преимущественное образование *цис*-структур [19] при низких температурах полимеризации. Повышение температуры полимеризации от  $10$  до  $70^\circ$  приводит к уменьшению доли *цис*-структур (соотношение оптических плотностей  $D_{760}/D_{740}$ ) от  $0,79$  до  $0,57$ , соотношение  $D_{1500}/D_{1450}$  изменяется при этом от  $0,73$  до  $0,97$  (для *цис*-структур характерно  $D_{1500}/D_{1450} \leq 1$ , для *транс*-структур  $D_{1500}/D_{1450} \geq 1$ ).

В ЯМР-спектрах ПФА наблюдаются сигналы с  $\delta=5,82, 6,70$  и  $6,85$  м.д. (рис. 8), что соответствует *цис*-трансoidной структуре ПФА [19]. Для полимера, полученного при  $10^\circ$ , линии достаточно хорошо разрешены, и относительное содержание этой стереоформы  $a_{\text{цис}}$  может быть определено по формуле:  $a_{\text{цис}}, \% = A_{5,82} \cdot 10^4 / 16,66 A_t$ , в которой  $A_{5,82}$  — площадь сигнала протона с  $\delta=5,82$  м.д. (один олефиновый протон),  $A_t$  — суммарная площадь сигналов протонов с  $\delta=5,82$  и  $6,70$  (один ароматический протон),  $\delta=6,85$  (четыре ароматических протона). Она составляет  $87,5\%$ , что согласуется с данными, полученными из ИК-спектров ( $79\%$ ).

Интересно, что структура ПФА зависит не только от условий синтеза, но и от его молекулярной массы. Так, высокомолекулярная ( $\bar{M}_n=13\,000$ ) фракция ПФА, полученного при  $70^\circ$  и расфракционированного в системе ТГФ — метанол, содержит преимущественно *цис*-трансoidную форму (рис. 9). При понижении степени полимеризации ПФА относительное количество ее уменьшается за счет роста содержания *транс*-цисoidной структуры: сигнал с  $\delta=5,82$  м.д. уменьшается, суммарный сигнал остальных протонов смещается в слабое поле, достигая величины  $\delta=7,1$  м.д. Это совпадает с химическим сдвигом протонов ПФА с  $\bar{M}_n=1750$ , полученного катионной полимеризацией ФА на  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  и состоящего из чистой *транс*-цисoidной структуры [19].

Установить корреляцию между содержанием стереоформ ПФА и его молекулярной массой трудно, однако можно полагать, что стереорегулирование осуществляется при полимеризации ФА по координационному механизму ((реакция (7—9))).

Следует отметить, что в ЯМР-спектрах ПФА (рис. 8 и 9) наблюдается малоинтенсивный сигнал  $\delta=3-4$  м.д., который относят [19] к алифатическим протонам неидентифицированной природы. По-видимому, он может быть связан с остаточными фрагментами лестничной структуры, по каким-то причинам не подвергшимся изомеризации в линейный полисопряженный ПФА (реакция (9)).

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Чаусер, Ю. М. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Успехи химии, 45, 695, 1976.
2. Н. Д. Карпова, Г. П. Белов, Ф. С. Дьячковский, А. П. Хрущ, Авт. свид. 259839; Бюлл. изобретений, 1970, № 3.
3. Т. Masuda, К. Hasegawa, Т. Higashimura, Macromolecules, 7, 728, 1974; 8, 255, 717, 1975; 9, 661, 664, 1976; The Second Japan — USSR Polymer Symposium, Kyoto, 1975, p. 179.
4. F. R. Navarro, M. F. Farona, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 2335, 1976.
5. М. Г. Воронков, В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, В. Э. Анненкова, В. М. Анненкова, Н. И. Андреева, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1675.
6. С. Ш. Нишанбаева, Н. Д. Карпова, А. Х. Юсупбеков, Ф. С. Дьячковский, Узб. химич. ж., 1974, № 2, 69.
7. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

8. А. А. Опаловский, И. И. Тычинская, З. М. Кузнецова, П. П. Самойлов, Галогениды молибдена, «Наука», Новосибирск, 1972.
9. Кативная полимеризация, под ред. П. Плева, «Мир», 1966, стр. 245.
10. M. F. Farona, P. A. Lofgren, P. S. Woon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 246.
11. P. S. Woon, M. F. Farona, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1749, 1974.
12. 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, Высокомолек. соед., B19, 51, 1977.
13. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, В. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103; 1960; И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Минь Гао-Го, Докл. АН СССР, 151, 1123, 1963; 155, 883, 1965.
14. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, «Наука», 1968.
15. T. Komorita, S. Miki, Sh. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 123, 1965.
16. K. Hasegawa, T. Masuda, T. Higashimura, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 1117, 1977.
17. R. J. Kern, J. Polymer Sci., 7, A-1, 621, 1969.
18. Хр. Симионеску, Св. Думитреску, И. Негулеску, В. Перчек, М. Григораиш, И. Диакону, М. Лянке, Л. Гораш, Высокомолек. соед., A16, 790, 1974.
19. C. I. Simionescu, V. Perçec, S. Dumitrescu, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 2497, 1977.

---

**THE HOMOGENEOUS POLYMERIZATION  
OF PHENYL ACETYLENE SUBJECTED TO MoCl<sub>5</sub>**

*Kiyashkina Zh. S., Pomogailo A. D., Kuzaev A. I.,  
Lagodzinskaya G. V., Dyachkovsky F. S.*

Summary

Kinetic regularities of phenyl acetylene homogeneous polymerization catalyzed by benzol solutions of MoCl<sub>5</sub> are studied. It has been found that  $k_p=6.5$  1/mole·min at 70°,  $k_{ts}=8.77 \cdot 10^{-2}$  1/mole·min, the sum of the constants of restriction and break of chains by another agents —  $2.7 \cdot 10^{-2}$  1/mole·min. The effective activation energy —  $8.0 \pm 0.5$  kkal/mole. On the basis of the study of gel-chromatograms, IR and NMR spectra of polyphenyl acetylene, as well as according to the results of the use of radioactive stoppers, the propositions about the multicenter phenyl acetylene polymerization mechanism are made: coordination one (polyphenyl acetylene with  $\bar{M}_n > 2000$  is formed) and organometal ( $\bar{M}_n \approx 1000-1500$ ), oligomers are formed at low valence molybdenum chlorides. The structure of polyphenyl acetylene obtained under different conditions is studied, the dependence of polyphenyl acetylene structure on its molecular mass is found.