

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

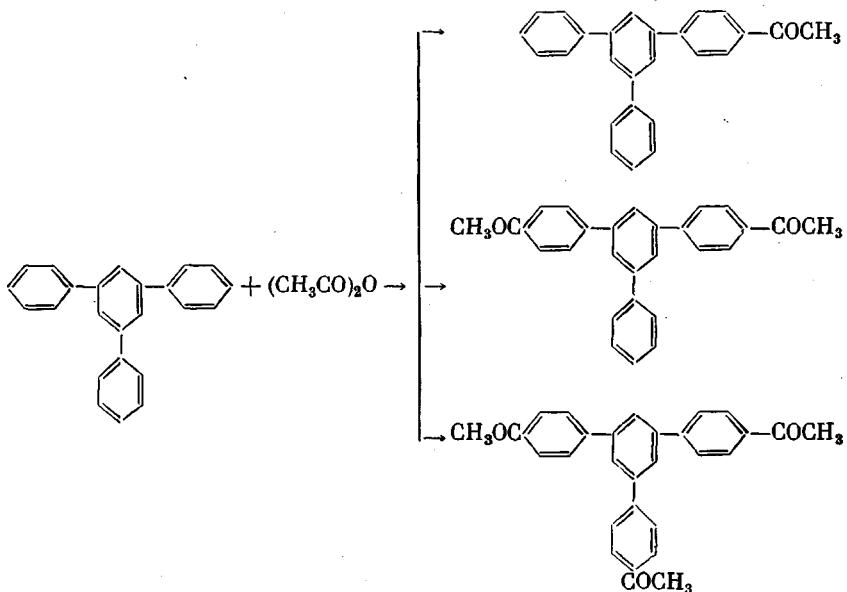
*Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Соколова Е. Б.,
Шебанова М. П., Курапов А. С., Коршак В. В.*

В настоящей работе было предпринято дальнейшее изучение механизма реакции полициклотримеризации ацетиленовых соединений.

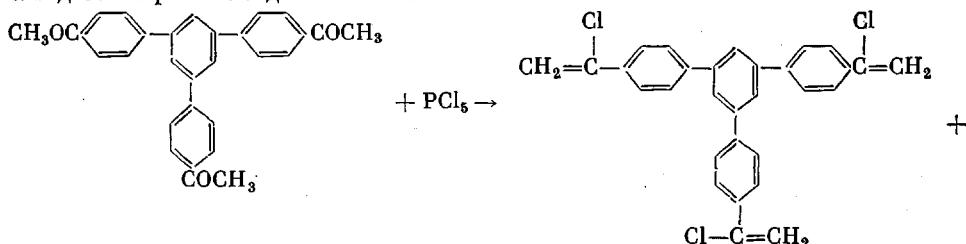
Как известно, представления о координационном механизме реакции циклотримеризации были развиты в работах Шрауцера [1] и Рейхсфельда [2]. Исходя из этих представлений, можно было ожидать образования 1,3,5-три-*(n*-этинилфенил)бензола (ТЭФБ) в качестве одного из первых представителей гомологического ряда продуктов полициклотримеризации *n*-диэтинилбензола (ДЭБ), а в случае проведения совместной полициклотримеризации диэтинилбензола и фенилацетилена — 1,3-бис-(*n*-этинилфенил)-5-фенилбензола (ДЭФБ). В этой связи нами был осуществлен синтез ТЭФБ и ДЭФБ и исследованы особенности их циклотримеризации.

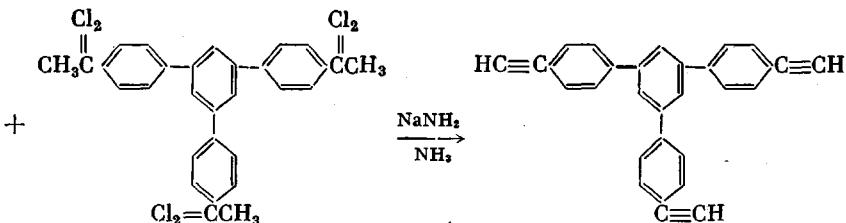
Синтез ТЭФБ и ДЭФБ проводили по видоизмененной методике получения 1-(*n*-ацетилфенил)-3,5-дифенилбензола, описанной в работе [3].

Было установлено, что при ацетилировании в избытке уксусного ангидрида 1,3,5-трифенилбензола [ТФБ] образуется смесьmono-, ди- и триацетильных производных по схеме



Ацетильные производные ТФБ были разделены на колонке, заполненной силикагелем марки Л-100/250 μ (Чехословакия). При этом monoацетильное производное элюировали бензолом, а ди- и триацетильное — хлористым метиленом. Ацетильные производные ТФБ после разделения подвергали хлорированию пятихлористым фосфором и дегидрохлорированию амидом натрия в жидкком аммиаке по схеме





Аналогично получали моно- и диэтинильные производные из соответствующих ацетильных производных ТФБ.

Промежуточные и конечные мономерные продукты синтеза были идентифицированы по данным масс-спектрометрического анализа, ПМР- и ИК-спектроскопии и охарактеризованы по температурам плавления.

Так, по данным ПМР-спектров, отношение высот интегральных криевых фенильных и этинильных протонов для ТЭФБ равно 5 : 1, что соответствует его строению.

Таблица 1
Характеристики мономеров

Ацетильные производные ТФБ	<i>M</i>	Т. пл., °С	Этинильные производные ТФБ	<i>M</i>	Т. пл., °С
Моно-	348	147–148	Моно-	330	94–96
Ди-	370	163–164	Ди-	354	108–110
Три-	432	241–242	Три-	373	

Таблица 2
Влияние соотношения поли- и моноэтинильных мономеров на растворимость и ненасыщенность полифениленов

Мольное соотношение поли-/моноэтинильное соединение	Растворимость в бензоле и хлороформе *	Ненасыщенность **	Найдено, %	
			C	H
ТЭФБ + ФА				
1:0	н. р.	0,43	89,64	5,34
1:4,5	ч. р.	0,20	92,95	5,00
1:6	р.	0,20	92,64	5,42
ДЭБ + ФА				
1:0	н. р.	0,33	88,54	5,32
1:1,5	р.	0,10	92,66	5,42
1:2	р.	0,08	92,79	5,01

* н. р. — нерастворим, ч. р. — частично растворим, р — растворим.

** Приведено отношение количества этинильных и фенильных групп, найденное методом ИК-спектроскопии.

В табл. 1 представлены основные характеристики ацетильных и ацетиленовых производных трифенилбензола.

Из табл. 1 видно, что молекулярная масса ацетильных и этинильных производных ТФБ соответствует их строению, температуры плавления образцов возрастают по мере увеличения количества заместителей у ТФБ.

Элементный состав для триэтинильного производного ТФБ: найдено, %: С 94,15%, Н 4,91%; вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$, %: С 94,23%, Н 4,77%. Элементный состав диэтинильного производного ТФБ: найдено, %: С 94,52%, Н 5,31%; вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$, %: С 94,91%, Н 5,09%.

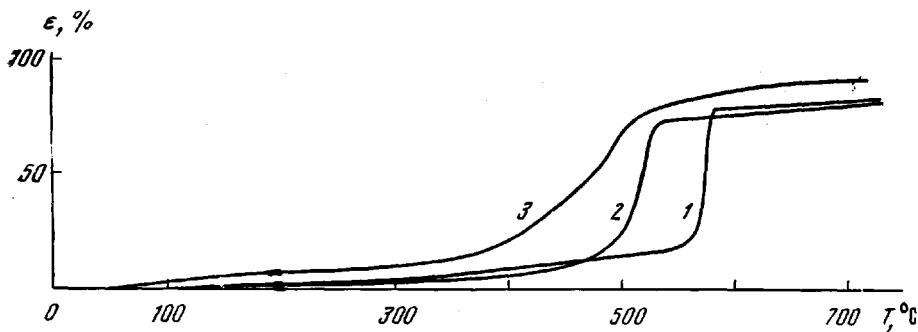


Рис. 1. Термомеханические кривые полифениленов на основе ТЭФБ (1), ДЭФБ (2) и ДЭБ (3). Нагрузка 100 г, диаметр пuhanсона 4 мм, скорость нагревания 2 град/мин

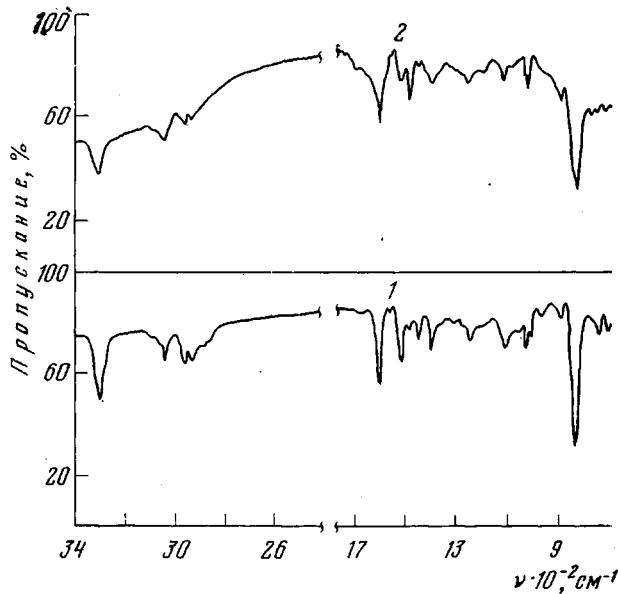


Рис. 2. ИК-спектры полифениленов на основе ТЭФБ (1) и ДЭБ (2)

Качественная оценка ИК-спектров мономеров показала, что по мере увеличения числа заместителей в ТФБ (ацетильных и этинильных) возрастает относительная интенсивность полосы поглощения в области 840 см^{-1} , характерная для 1,4-замещения в бензольное кольцо, относительно уменьшаются полосы поглощения в областях 880, 700 и 760 см^{-1} , присущие 1,3,5- и монозамещенным производным бензола.

Полученный ТЭФБ и его смесь с фенилацетиленом (ФА) были подвергнуты поли- и сополициклогидризации в присутствии катализатора типа Циглера — $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{-TiCl}_4$ [4].

Из табл. 2 видно, что растворимость и ненасыщенность полученных полифениленов изменяются при изменении соотношения исходных мономеров подобно тому, как это имеет место для случая реакции ДЭБ с ФА.

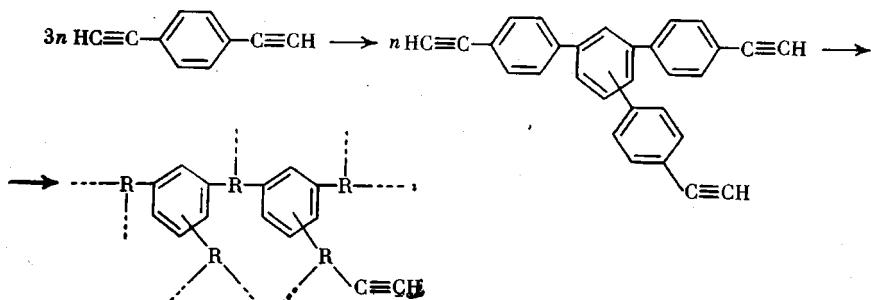
Однако для случая сополициклогидризации ТЭФБ с ФА характерно более медленное изменение свойств в зависимости от изменения соотношения исходных мономеров. Аналогичное явление наблюдали и для случая взаимодействия ДЭБ с ФА, когда исходные мономеры неодновременно вводили в реакционную смесь [5]. По-видимому, в случае введения первым ДЭБ образуется необратимая пространственная структура, а ТЭФБ можно считать первичной структурой такого типа на основе ДЭБ. Образование этой структуры способствует повышению ненасыщенности

конечного продукта вследствие стерических факторов или более низкой завершенности реакции в точке гелеобразования. В результате повышается теплостойкость сополимера, уменьшается его растворимость, что видно из характера термомеханических кривых (рис. 1). Изменение указанных выше свойств является в конечном счете следствием увеличения полиарomaticности исходных мономеров.

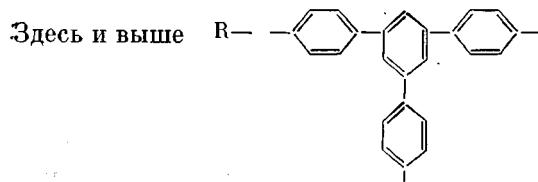
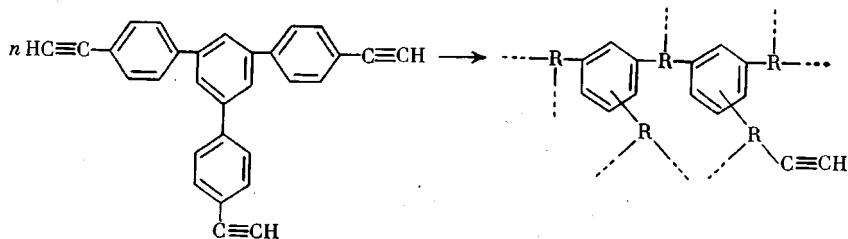
В процессе реакции происходит относительное изменение в ИК-спектре интенсивностей полос поглощения 3300 и 3030 см^{-1} , а именно уменьшение поглощения в области 3300 см^{-1} и возрастание — в области 3030 см^{-1} . Интенсивность последнего увеличивается также относительно полосы 2960 см^{-1} , характерной для полиеновых структур, образующихся в результате побочной реакции полиенизации.

Сравнение ИК-спектров продуктов поликлотримеризации ТЭФБ и ДЭБ показало их идентичность (рис. 2).

Можно предположить, что поликлотримеризация ДЭБ проходит через стадию образования ТЭФБ по схеме



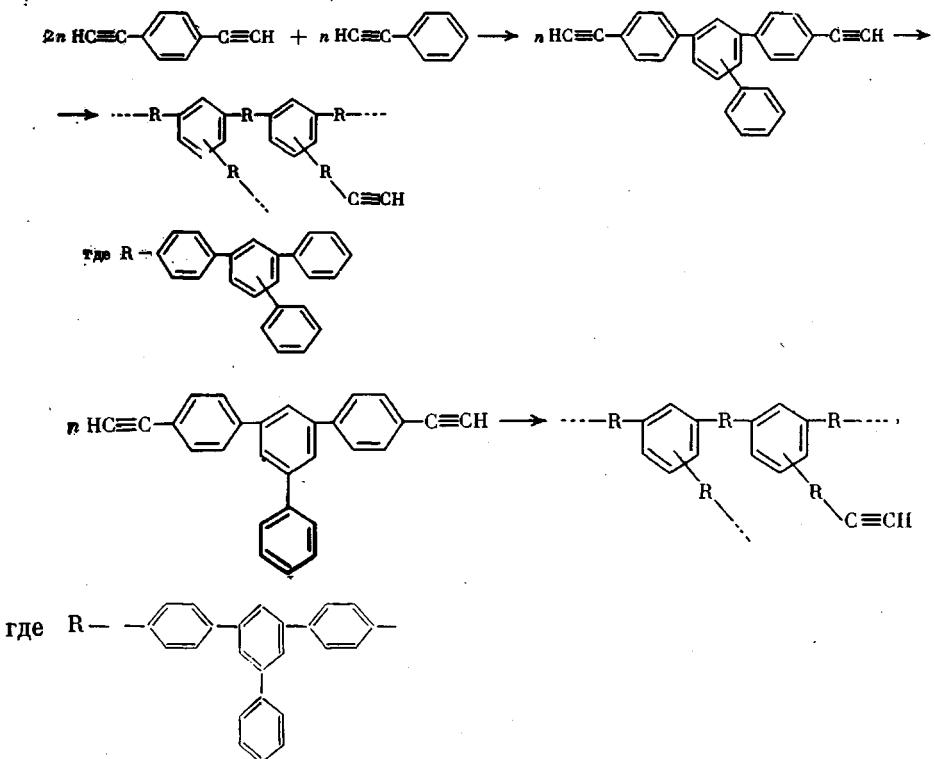
а поликлотримеризация ТЭФБ — по схеме



В основном эти два процесса схожи, но есть и различия. Так, в случае ТЭФБ реакция протекает только с 1,3,5-трист-изомером, а не с его смесью с 1,2,4-трист-изомером; в случае поликлотримеризации ДЭБ в процессе реакции происходит также взаимодействие уже полученного ТЭФБ не только с другими его молекулами, но и с молекулами ДЭБ. По-видимому, этим различием обусловлено несколько более высокое значение ненасыщенности продукта поликлотримеризации ТЭФБ (0,43) по сравнению с ненасыщенностью продукта поликлотримеризации ДЭБ (0,33).

Нами была осуществлена также поликлотримеризация ДЭФБ, который мы рассматривали как одну из моделей продукта взаимодействия

двух молекул ДЭБ с молекулой ФА по схеме



Мы сравнили ИК-спектры продуктов, образующихся по этим двум схемам, и установили идентичность их строения. Под идентичностью строения мы понимаем наличие у всех соединений ароматических ядер, остаточных этинильных групп, наличие разветвленности. Общим является и механизм сополициклической тримеризации. Различие в процессе состоит в том, что в случае совместной полициклотримеризации ДЭБ и ФА возможно образование наряду с основным продуктом также и побочных продуктов — ТФБ и трехмерного соединения на основе одного только ДЭБ.

В результате проведенного исследования показано, что в случае перехода к полиядерным исходным мономерам на полициклотримеризацию оказывают большое влияние стерические факторы, приводящие к экранированию концевых этинильных групп, затрудняющие взаимодействие их в период полициклотримеризации и повышающие ненасыщенность олигофениленов.

Реакция полициклотримеризации диэтинильных соединений проходит по координационному механизму, обуславливающему образование в процессе полициклотримеризации ДЭБ промежуточного продукта реакции — ТЭФБ. В результате образуются олигомеры с повышенной ненасыщенностью, а полимеры на их основе имеют большую теплостойкость.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. N. Schrauzer, S. Eichler, Chem. Ber., 95, 550, 1962.
2. B. O. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Успехи химии, 35, 1904, 1966.
3. G. E. Lewis, J. Organ. Chem., 30, 2798, 1965.
4. В. Б. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., B14, 886, 1972.
5. К. Душек, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1368, 1977.