

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,5-цис-цис-ЦИКЛООКТАДИЕНА

*Радзинский С. А., Шейнкер А. П., Евдокимова Т. Ю.,
Абкин А. Д.*

Известно, что для полимеризации 1,5-цис-цис-циклооктадиена (ЦОД) с раскрытием кольца в присутствии шестихлористого вольфрама необходимо наличие металлорганического соединения [1] или предварительная фотохимическая активация шестихлористого вольфрама в присутствии 2,6-дизамещенных фенолов [2].

Нами установлено, что в условиях тщательной очистки и осушки мономера возможна полимеризация ЦОД в присутствии одного лишь шестихлористого вольфрама с образованием стереорегулярного полибутадиена, содержащего свыше 90% 1,4-цис-структур.

В работе использовали шестихлористый вольфрам, очищенный от примесей зонкой в вакууме при 150–180°. ЦОД, содержащий 99,97% основного вещества, после осушки гидридом кальция выдерживали над этиллиптием или шестихлористым вольфрамом и переконденсировали в вакууме. Циклогексан (ЦГ) многократно встряхивали с 10%-ной серной кислотой с последующей промывкой 10%-ным раствором NaOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Далее ЦГ перегоняли в вакууме над гидридом кальция и сушили литийэтилом.

Полимеризацию проводили в кварцевых кюветах, которые заполняли в вакууме (10^{-1} – 10^{-3} Па) на цельнопаяной стеклянной установке. Катализатор дозировали в вакууме в стеклянные шарики, которые разбивали в ампуле, соединенной с кюветой, непосредственно перед опытом. Облучение кювет УФ-светом проводили на ртутно-кварцевой лампе ДРШ-1000 при 20°. Выход полимера определяли гравиметрически после удаления в вакууме непрореагировавшего мономера и растворителя. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии в растворе в сероуглероде, согласно работе [3]. Вязкость полимеров измеряли в растворе в толуоле при 25°.

УФ-спектры растворов WCl_6 в мономере и ЦГ снимали на спектрофотометре «Becton-Acta-II» в кварцевых кюветах, сообщающихся с реакционными кюветами. Концентрация галогенида вольфрама составляла $0,1 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, толщина слоя в кювете 0,1–0,5 мм.

ИК-спектры катализатора снимали на приборе Perkin-Elmer-580, либо в кювете с окошками из CsI в суспензии в вазелиновом масле в условиях, исключающих попадание кислорода и влаги в образец, либо в вакуумной кювете с окошками из KRS-5.

На рис. 1 представлена кинетика полимеризации ЦОД в присутствии шестихлористого вольфрама при 0 (кривая 1) и 20° (кривая 2). Как видно из рисунка, скорость реакции несколько увеличивается с повышением

**Полимеризация ЦОД в массе (опыты 1–4) и в циклогексане (опыты 5–7)
в присутствии WCl_6 под действием УФ-излучения**

(Мольное отношение [ЦОД]:[W] = 1000, концентрация ЦОД в растворе 4 моль/л, 20°)

Опыт, №	Время полимери- зации, мин	Выход поли- мера, %	Микроструктура полимера, %	
			1,4-цис-	1,4-транс-
1	10	11	88	12
2	30	32	79	21
3	60	58	81	19
4*	90	2	92	8
5	60	29	89	11
6	120	40	87	13
7	300	2	90	10

* Без облучения.

температуры, однако уже при относительно небольшой конверсии мономера наблюдается запределивание процесса. Микроструктура образующегося полибутадиена (90–95% 1,4-цис- и 5–10% 1,4-транс-звеньев) не зависит от конверсии мономера. Скорость этой реакции значительно возрастает под действием УФ-излучения. В этом случае процесс протекает до глубоких конверсий мономера (кривая 3), хотя содержание 1,4-цис-звеньев в образующемся полимере несколько ниже, чем при полимеризации без облучения (таблица). В отсутствие WCl_6 УФ-излучение не вызывает полимеризации ЦОД.

Полимеры, полученные как при УФ-облучении, так и без него, растворимы в бензole, толуоле, гексане, циклогексане, сероуглероде и других растворителях. Характеристическая вязкость образующихся полимеров в зависимости от условий реакции составляет 1–5 дл/г.

С помощью УФ- и ИК-спектроскопии было исследовано изменение структуры WCl_6 при его взаимодействии с мономером, а также при УФ-облучении растворов WCl_6 в ЦГ, мономере и в растворе мономера в ЦГ.

Как известно, шестихлористый вольфрам не взаимодействует с ЦГ, и УФ-спектр раствора WCl_6 в ЦГ полностью совпадает с УФ-спектром WCl_6 в парах [4]. Уже при введении в раствор WCl_6 в ЦГ малого количества ЦОД ($[\text{ЦОД}]:[\text{W}] = 1$) характер УФ-спектра резко меняется: все полосы, характерные для шестихлористого вольфрама (рис. 2, кривая 1), исчезают и появляются новые полосы в области 210, 265 и 355 нм (рис. 2, кривая 2). По мере увеличения количества ЦОД максимум полосы 210 нм перемещается к 219 нм, и после достижения соотношения $[\text{ЦОД}]:[\text{W}] \geq 10$ положение этой полосы не меняется. При дальнейшем увеличении количества мономера ($[\text{ЦОД}]:[\text{W}] = 100–1000$) и выдерживании раствора в течение 2 ч и более, т. е. в условиях течения реального полимеризационного процесса, описанный выше УФ-спектр претерпевает лишь незначительные изменения и приобретает вид, представленный на рис. 2 кривой 3. Поскольку в области 219 нм поглощает ЦОД (рис. 2, кривая 5), были поставлены специальные опыты, где было показано, что интенсивность полосы 219 нм возрастает также и по мере добавления WCl_6 к ЦОД. Это свидетельствует о том, что поглощение в этой области является суперпозицией полос поглощения ЦОД и соединения вольфрама, образующегося при взаимодействии WCl_6 с ЦОД.

Исходя из данных работы [4], в которой были исследованы УФ-спектры WCl_6 , можно предположить, что полученные нами УФ-спектры WCl_6 в растворе ЦГ с добавкой ЦОД относятся к УФ-спектру соединения пятихлористого вольфрама. Некоторый сдвиг полос в высокочастотную область в нашем случае по сравнению с УФ-спектром пятихлористого вольфрама вызван, очевидно, образованием соединения между пятихлористым вольфрамом и мономером.

Этот вывод подтверждается и данными ИК-спектроскопии: при введении мономера в раствор WCl_6 в ЦГ появляется полоса в области 380 см^{-1} (рис. 3, кривая 1), характерная для пятихлористого вольфрама [5]. Эта полоса исчезает лишь при длительном выдерживании (в течение суток) раствора (рис. 3, кривая 2). Судя по УФ- и ИК-спектрам, восстановление шестихлористого вольфрама мономером происходит очень быстро, уже

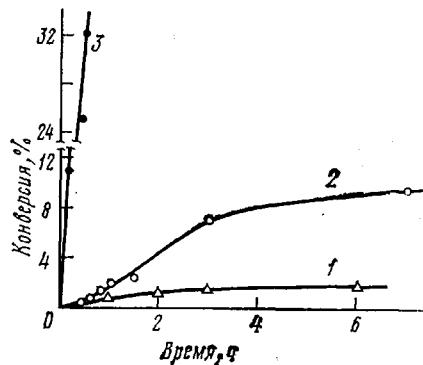


Рис. 1. Кинетика полимеризации ЦОД в массе в присутствии WCl_6 при 0 (1) и 20° (2, 3). 3 – полимеризация под действием УФ-излучения. Мольное отношение $[\text{ЦОД}]:[\text{W}] = 1000$

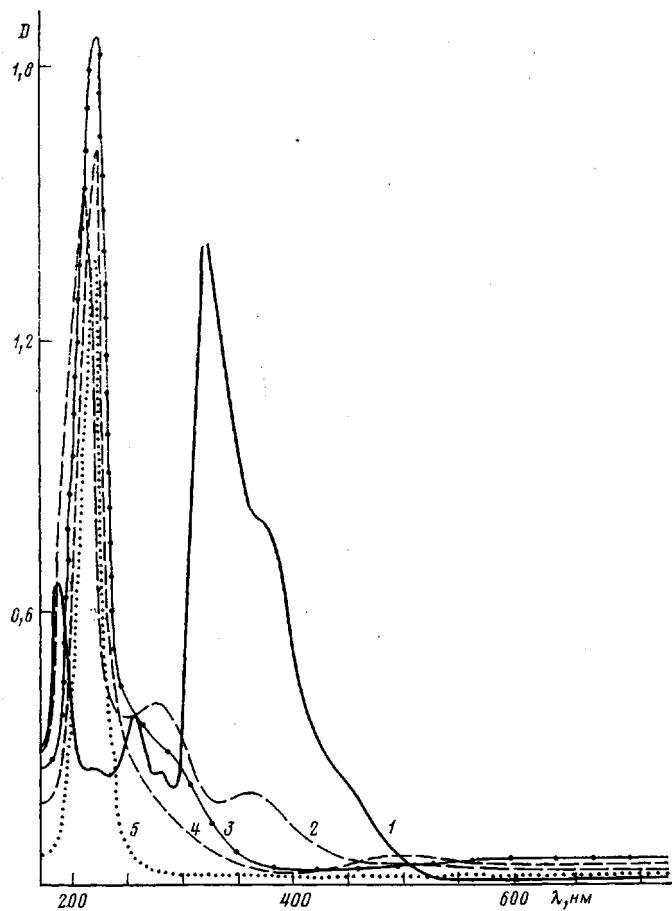


Рис. 2. УФ-спектры WCl_6 в ЦГ (1), в присутствии мономера (2–4): 2 – свежеприготовленный раствор, 3 – после выдерживания раствора в течение 2 ч, 4 – через 1 ч УФ-облучения. Мольное соотношение $[\text{M}]:[\text{W}] \approx 1$ (2), ≥ 10 (3, 4), 5 – спектр ЦОД в ЦГ

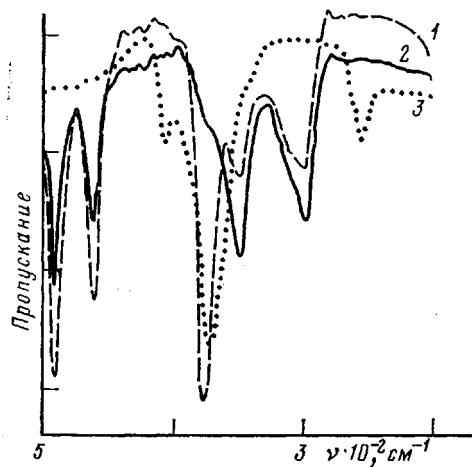


Рис. 3. ИК-спектры WCl_6 в ЦГ с добавкой мономера (1, 2): 1 – свежеприготовленный раствор, 2 – после выдерживания раствора в течение суток ($[\text{M}]:[\text{W}] = 1$), 3 – спектр осадка, образующегося после УФ-облучения WCl_6 в ЦГ и мономере

в момент растворения, тогда как образующееся соединение пятихлористого вольфрама более стабильно.

В ходе полимеризации ЦОД в растворе в ЦГ в присутствии WCl_6 под действием УФ-света наблюдается образование осадка, а УФ-спектр раствора принимает вид, представленный на рис. 2 кривой 4. Полученный осадок практически не растворяется в бензole, толуоле, хлористом этиле, сероуглероде и других растворителях. Исследование структуры осадка методом ИК-спектроскопии показало, что в дальней ИК-области имеются три характерные полосы поглощения: при 408, 370 и 253 см^{-1} (рис. 3, кривая 3). Сопоставление полученного ИК-спектра с литературными данными для WCl_6 [6] позволяет считать, что в образующемся осадке вольфрам находится в четырехвалентном состоянии.

Образование осадка под действием УФ-света наблюдали и при облучении WCl_6 в ЦГ в отсутствие мономера, причем в этом случае осадок образуется значительно быстрее и за 1,5–2 ч облучения весь WCl_6 количественно переходит в осадок. Этот осадок не способен вызывать полимеризацию ЦОД, и его ИК-спектр соответствует ИК-спектру осадка, полученного при УФ-облучении WCl_6 в смеси ЦГ и ЦОД. Необходимо отметить, что в присутствии мономера образование осадка наблюдали в течение всего процесса полимеризации, а количественного перехода WCl_6 в осадок не наблюдали.

Совокупность представленных экспериментальных данных позволяет высказать некоторые предположения относительно механизма полимеризации ЦОД в присутствии шестихлористого вольфрама и роли УФ-излучения в этом процессе.

Нами показано, что в нашем случае полимеризация ЦОД, как и следовало ожидать, идет с раскрытием кольца по цепному механизму. Об этом свидетельствует микроструктура образующегося полимера, сохранение в ходе полимеризации общего количества двойных связей и высокие ММ полимеров уже на начальной стадии процесса.

Поскольку восстановление шестихлористого вольфрама мономером происходит очень быстро, а образующееся соединение пятихлористого вольфрама находится в растворе, по данным УФ- и ИК-спектроскопии, достаточно долго, то можно считать, что обнаруженная нами полимеризация ЦОД в отсутствие облучения идет на активных центрах, содержащих вольфрам, степень окисления которого равна 5. Сенсибилизация этой реакции УФ-излучением связана, очевидно, с эффективным образованием под действием облучения активных металлоорганических соединений, обеспечивающих высокую скорость полимеризации до глубоких конверсий мономера. Согласно литературным данным [7], при полимеризации циклоолефинов с раскрытием кольца в присутствии различных катализических систем на основе соединений вольфрама металл находится, как правило, в состоянии окисления, равном 4. Нельзя исключить, что и в нашем случае в реакционной системе образуются растворимые соединения четырехвалентного вольфрама, способные вести полимеризационный процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орешкин И. А., Маковецкий К. Л., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Островская И. Я., Кершенбаум И. Л., Черненко Г. М. Образование карбеновых комплексов при реакции триметилсиликатилития с WCl_6 и использование этой реакции для инициирования полимеризации циклоолефинов.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 55.
2. Castner K. F. Cycloolefin Polymerization Catalyzed by Photochemical Activated Tungsten Halide Salts.— Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 116.
3. Козлова Н. В., Сухов В. В., Базов В. П. Спектральное определение относительного содержания 1,4-цис-, 1,4-транс и 1,2 конфигураций в образцах полибутадиена.— Заводск. лаб., 1965, т. 31, с. 968.
4. Харламова Е. Н., Гвоздева Е. А., Гурьянова Е. Н., Чередниченко В. М. Физико-химическое исследование WCl_6 в растворе.— Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 8, с. 2125.

5. Bader R. F. W., Kun Po Huang. Jahn-Teller Effect in the Vibrational Spectra of Pentachlorides.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3764.
6. Brown T. M., McCann E. L. An Improved Method for the Preparation of Tungsten Pentachloride and Molybdenum Tetrachloride.— Inorgan. Chem., 1968, v. 7, № 6, p. 1227.
7. Голенко Т. Г., Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Островская И. Я. Инициирование полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла системой WX_h — этилдиазоцетат.— Докл. АН СССР, 1975, № 4, т. 220, с. 863.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7.III.1980

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ОСНОВЕ ИОНЕНОВ ИЗ N,N'-ДИМЕТИЛПИПЕРАЗИНА

*Варакина Е. Н., Овчинникова Г. М., Мостовой Р. М.,
Берендейев В. И., Котов Е. В., Праведников А. Н.*

Полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ), имеющие почти такую же, как у неорганических полупроводников, электропроводность [1] и обладающие наряду с этим растворимостью и пленкообразующими свойствами, могли бы найти разнообразное применение в электронике и других областях техники, однако они недостаточно стабильны в условиях длительного воздействия окружающей атмосферы и повышенных температур. По лит. данным [2, 3], одной из наиболее термостабильных полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ является соль на основе ионена, полученного из N,N'-диметилпиперазина и *n*-ксилилендихлорида по реакции Меншуткина (ионена ДМП-К). В работе [4] исследовано влияние различных факторов (влажности, присутствия кислорода, УФ-света, температуры и т. д.) на стабильность этой соли, преимущественно в растворе в ДМФ. Авторами сделан вывод о том, что главным фактором, определяющим стабильность полимерной соли, является влажность; эффекты кислорода УФ-света и другие хотя и существенны, но имеют второстепенное значение. Вместе с тем в работе [4] отсутствуют данные, позволяющие охарактеризовать термическую стабильность твердой сложной соли ионена ДМП-К, представляющей наибольший интерес из-за ее высокой проводимости ($\rho=65 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ для прессованной таблетки и $22 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ для пленки [2, 3]).

В настоящей работе исследованы электрические свойства полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ на основе ионена ДМП-К и родственных ионенов и термическая стабильность соли ионена ДМП-К в контакте с сухим воздухом при нормальных условиях.

Исходный ионен ДМП-К в бромидной или хлоридной форме был получен из эквимольных количеств N,N'-диметилпиперазина и *n*-ксилилендигалогенида или *n*-ксилилендихлорида в смеси DMAA — вода (1:1 по объему) при комнатной температуре в течение ~2 недель. [η] составляла 0,075 и 0,066 соответственно (в 0,4 M растворе KBr или KCl в воде при 298 K). Аналогично были получены также ионены из N,N'-диметилпиперазина и 1,4-дигалогенбутана (ионен ДМП-4) или 1,4-дихлорбутана-2 (ионен ДМП-4-и); [η] этих ионенов составляли соответственно 0,016 и 0,030. Простые ион-радикальные соли ТЦХМ синтезированных ионенов получали обменной реакцией с Li-солью ТЦХМ либо в смеси метанол — вода (2:1) аналогично работам [2—4], либо в DMAA с последующим осаждением в измельченный лед [5]. Максимальная степень замещения галогенид-ионов на анион-радикалы ТЦХМ, определенная спектрофотометрическим методом согласно методике [5], была немного больше