

УДК 541.64:547.316.4

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ В УСЛОВИЯХ
ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

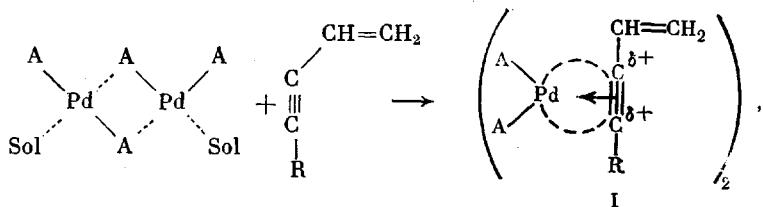
*Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Громов А. М.,
Мартirosyan Г. В., Матнисян А. А.*

Исследована полимеризация винилацетиленовых соединений под действием солей палладия в условиях гомогенного катализа. На основании данных ИК- и УФ-спектроскопии, а также диенового синтеза с малеиновым ангидридом показано, что винилацетилены полимеризуются селективно по тройной связи с образованием *транс*-полиенов.

Ранее было показано, что формирование структуры полимеров с системой сопряженных связей в условиях свободно-радикальной полимеризации зависит от строения исходного винилацетиленового соединения [1], а в условиях катализируемой полимеризации — и от применяемого катализатора [2]. Система, включающая соль палладия в сочетании с пиридиновым или диметилформамидным лигандом, являясь эффективным катализатором полимеризации ацетиленовых соединений [3], мало исследована в случае винилацетиленовых производных [4, 5].

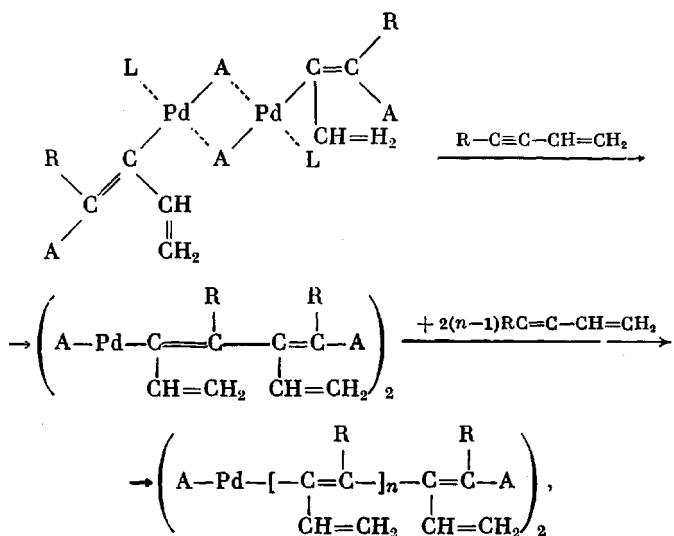
Продукты полимеризации производных винилацетиленов в присутствии солей палладия, как правило, растворимы в органических растворителях, а полимер винилацетиленов (ВА) образуется сразу в виде нерастворимого в органических растворителях порошка. Отметим, что полимеры третичных винилацетиленовых спиртов — диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) и диметилэтинилвинилкарбинола (ДМЭВК) устойчивы и не спиваются в конденсированной фазе, в то время как полимер первичного спирта — винилэтинилкарбинола (ВЭК) теряет растворимость сразу после осаждения. Вероятно, потеря растворимости связана с дегидратацией и образованием поперечных эфирных связей [6]. В отличие от ВЭК полимер его метилового эфира стабилен и не структурируется в конденсированной фазе.

Полученные полимеры — порошки коричневого цвета — парамагнитны и дают узкие сигналы ЭПР ($\Delta H=8-10 \text{ Гц}$), концентрация неспаренных спинов $10^{17}-10^{18}$ спин/г. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения сопряженных связей $C=C$ в области $1610-1640 \text{ см}^{-1}$ с размытым максимумом и отсутствуют полосы поглощения ацетиленовой группы. Присутствие полос поглощения $-CH=CH_2$ группы в области 3095 см^{-1} , $910-920 \text{ см}^{-1}$, а также в области 1670 см^{-1} в виде узкого пика свидетельствует о селективном раскрытии тройной связи ениновой системы в реакциях внедрения первоначально образующегося π -комплекса ацетиленового соединения с $Pd(II)$.



где $A=Cl$ или CH_3COO , Sol — растворитель.

Известно, что основной вклад в образование связей в комплексах Pd(II), таких как I, вносит донорно-акцепторная компонента, образующаяся за счет подачи π -электронов ацетилена на вакантные d -орбитали металла (конфигурация d^8). Вклад дативной компоненты связи, образующейся за счет обратной подачи электронов с орбиталей металла на разрыхляющие π -орбитали ацетилена, значительно меньше, чем в случае Pd(0) [7]. Преобладание донорно-акцепторного характера связи в комплексе I приводит к такой поляризации молекулы ацетилена, которая обусловливает высокую реакционную способность координированного ацетилена к нуклеофильной атаке. Реакции внедрения могут быть рассмотрены как ее внутримолекулярный вариант



где L — лиганд.

С ростом полиеновой цепи в результате делокализации дробного заряда вдоль цепи сопряжения распределение эффективных зарядов на переходном металле и α -углеродном атоме изменяется в сторону уменьшения полярности металлоорганической связи $\text{Pd}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$, что приводит

к постепенному прекращению роста цепи и образованию полимеров с низкой молекулярной массой. С другой стороны, в результате усиления взаимодействия d -орбиталей металла с системой $\pi-\pi$ -сопряжения, двоесвязанность, а следовательно, и прочность связи $\text{Pd}-\text{C}$ возрастают, что затрудняет обмен лигандами (полиенового на мономерный). Оба эффекта уменьшают скорость реакции, причем она должна зависеть не только от конкурентоспособности мономера, но и от лигандной оболочки катализического комплекса. Молекулярная масса ПДМВЭК (таблица), по данным эбуллиоскопических измерений, составляет 2100 ($n=20$); если бы молекула PdCl_2 участвовала в образовании одной полимерной цепи, то в условиях данного опыта $n=75$. В то же время при полимеризации изопропенилфенилацетилена (ИПФА) с увеличением количества катализатора пропорционально увеличивается выход, однако содержание Pd в полимере и характеристическая вязкость не изменяются. Поэтому обмен лигандов в катализическом комплексе затруднен.

Обнаружено, что добавление 1 вес.% полимерного палладиевого комплекса к ДМВЭК полностью ингибирует термическую полимеризацию при 120° , а в присутствии 1 вес.% перекиси бензоила при 80° — на 95%. Аналогичная картина наблюдается и на других винилацетиленовых производных.

Полученные полимеры, в том числе метиловый эфир ВЭК, вступают в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом, тогда как полимер модельного соединения — метилпропаргилового эфира, полученного в аналогичных условиях, не вступает в нее. Это, вероятно, свидетель-

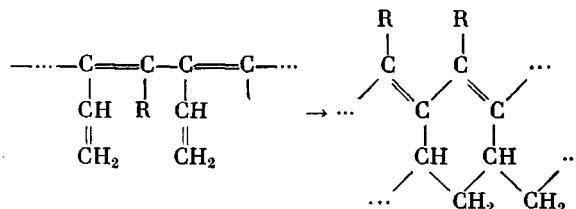
Полимеризация винилацетиленовых соединений в условиях гомогенного катализа
 (Содержание соли палладия 0,89 мол. %, время 8 ч)

Винилацетиленовое соединение	Растворитель	Соль палладия	T°	Выход полимера, %	[η], при 25° в ДМФА	I · 10 ⁻¹⁸ спин/г	Связанный малеиновый ангидрид, моль/звено
CH ₂ =CH-C≡CH	ДМФА	PdCl ₂	100	10	Нерасторим	5,9	—
CH ₂ =C(CH ₃)-C≡C- 	ДМФА	PdCl ₂	120	16 *	0,01	2,3	0,35
	»	PdCl ₂ (3,56 мол. %)	120	55 **	0,01	3,0	—
CH ₂ =CH-C≡C-CH ₂ OH	ДМФА	PdCl ₂	120	78	Нерасторим	6,7	—
	Этанол	PdAc ₂	80	30	То же	3,7	—
CH ₂ =CH-C≡C-CH ₂ OCH ₃	ДМФА	PdCl ₂	120	35	0,06	0,9	0,47
CH ₂ =CH-C≡C-C(CH ₃) ₂ -OH	ДМФА	PdCl ₂	120	48	0,21	5,5	0,45
	»	PdAc ₂	120	5	—	—	—
	Этанол	PdAc ₂	120	8	—	—	—
	»	PdAc ₂	80	60 ***	0,04	0,4	0,47
CH ₂ =CH-C≡C-C(CH ₃) ₂ -OCOCH ₃	ДМФА	PdCl ₂	120	25	0,07	0,9	—
HC≡C-CH=CH-C(CH ₃) ₂ -OH	ДМФА	PdCl ₂	120	64	0,04	4,3	0,38

* Содержание Pd в полимере 3,5%; ** 3,8%; *** 8,5% (время 20 ч).

ствует о транссоидной конфигурации цепей. Боковые винильные группы препятствуют копланарному расположению связей C=C цепи, образуя с частью из них диеновые фрагменты, способные вступать в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом. На присутствие диеновых фрагментов указывает поглощение с $\lambda_{\text{макс}}=215$ нм в УФ-спектрах.

Термообработка полимеров ДМВЭК и метилового эфира ВЭК в диоксане при 200–250° приводит к исчезновению полосы поглощения группы CH=CH₂ в ИК-спектрах с одновременным увеличением интенсивности полосы поглощения связей C=C полиеновой системы в области 1610–1650 см⁻¹. В УФ-спектрах наблюдается значительное ослабление полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=215$ нм и увеличение интенсивности поглощения в видимой области. Количество вступившего в диеновый синтез малеинового ангидрида уменьшается с 45 до 5%. Приведенные данные свидетельствуют об образовании вторичной, более стабилизированной лестничной структуры при термообработке в результате внутримолекулярного взаимодействия боковых винильных групп, аналогично 1,2-полидиенам [8]



Такая перестройка структуры приводит к росту эффективного сопряжения и увеличению концентрации парамагнитных центров почти на один порядок. Образование новой структуры подтверждается и наличием экзотермического максимума на кривой ДТА полимера ДМВЭК, наблюдающегося при 250–300°. С другой стороны, образование лестничной структуры может свидетельствовать об изотактической транс-транссоидной

структуре, как и в случае полиацетилена, полученного на PdCl_2 [9], в ИК-спектре которого наблюдается четкая полоса деформационных колебаний $\text{транс}-\text{CH}=\text{CH}$ в области 1015 см^{-1} .

ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках с КВг. Спектры ЭПР — на спектрометре Е-3 «Varian» (эталон ДФПГ). УФ-спектры записывали на приборе «Specord UV-Video» в этиловом спирте, концентрация 10^{-4} моль/л.

Ацетат ДМВЭК [10], ВЭК [11], ДМЭВК [12], ИПФА [13], метилпропаргиловый эфир [5] синтезировали по известным методикам.

Метиловый эфир ВЭК. К 15,3 г (0,186 моля) ВЭК прибавляли раствор 12 г (0,30 моля) едкого натра и 1,5 г катамина АБ в 36 мл воды, а затем 35,5 г (0,25 моля) иодистого метила в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивали при $50-55^\circ$ в течение 5 ч, затем промывали водой и эфирный слой сушили над безводным CaCl_2 . Продукт выделяли вакуум-перегонкой, т. кип. $90^\circ/1,7 \text{ кПа}$. Выход 80% от теоретического по ВЭК. n_D^{20} 1,4610 (по литературным данным [14] n_D^{20} 1,4620).

Полимеризация. Раствор 0,045 моля винилацетиленового соединения или метилпропаргилового эфира в 10 мл ДМФА, пиридина или спирта и 0,0003 моля PdCl_2 или $\text{Pd}(\text{Ac}_2)_2$ нагревали при $80-120^\circ$ в течение 8 ч. Полимеры выделяли и очищали осаждением и переосаждением из раствора дистilledированной водой, сушили при $56^\circ/1,7 \text{ кПа}$. Выход и свойства полученных полимеров приведены в таблице.

Диеновый синтез. 0,0003 моля полимера и 0,0003 моля дважды перекристаллизованного из диэтилового эфира малеинового ангидрида растворяли в 5 мл сухого ацетона и нагревали в запаянной ампуле в атмосфере аргона при 80° в течение 24 ч. Количество связанного малеинового ангидрида определяли потенциометрическим титрованием водного фильтрата или раствора полимерного аддукта в ацетоне (диоксане) 0,1 н. раствором едкого натра. Исследуя полимерные спирты, учитывали контрольные опыты с уксусным ангидридом.

Ингибиование. В запаянной дегазированной ампуле нагревали смесь 1,5 г ДМВЭК, 0,015 г полимерного палладиевого комплекса ДМВЭК с содержанием Pd 8,5 вес.% (по данным элементного анализа), 0,015 г перекиси бензоила в 1,5 мл спирта (ДМФА) в течение 8 ч при 80° или при 120° без перекиси. Затем ампулу вскрывали и выделяли полимер осаждением эфиrom. По привесу полимера, а также по остаточному мономеру (после отгонки эфира) определяли степень ингибирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Мацоян С. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1384.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г. Арм. хим. журн., 1980, т. 33, № 8, с. 626.
3. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Мацоян С. Г. А. с. 554269 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1977, № 4, с. 74.
4. Брайловский С. М., Калия О. Л., Темкин О. Н., Флид Р. М. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 1, с. 179.
5. Акопян Л. А., Амбарцумян Г. В., Григорян С. Г., Мацоян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1068.
6. Полякова А. М., Коршак В. В., Сучкова М. Д. Высокомолек. соед., 1962, т. 2, № 3, с. 486.
7. Мейтлис П. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, № 4, с. 403.
8. Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976, с. 29.
9. Методы элементоорганической химии/Под ред. Несмеянова А. Н. М.: Наука, 1975, с. 478.
10. Назаров И. Н. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1936, № 4, с. 695.
11. Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Матнишян А. А., Мацоян С. Г. Арм. хим. журн., 1983, т. 36, № 4, с. 243.
12. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Чухаджян Г. А., Мацоян С. Г. Журн. орган. химии, 1973, т. 9, № 10, с. 2004.
13. Вартанян С. А. Химия винилацетиленов и его производных. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1966, т. 67.
14. Вартанян С. А., Жамагорян В. Н., Баданян Ш. О. Изв. АН АрмССР. Сер. хим., 1957, т. 10, № 2, с. 125.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
29.XII.1983

POLYMERIZATION OF VINYLACETYLENE COMPOUNDS UNDER THE ACTION OF PALLADIUM SALTS IN CONDITIONS OF HOMOGENEOUS CATALYSIS

Grigoryan S. G., Arzumanyan A. M., Gronov A. M.,
Martirosyan S. V., Matnishyan A. A.

Summary

Polymerization of vinylacetylene compounds under the action of palladium salts in conditions of homogeneous catalysis has been studied. It has been shown from the data of IR and UV-spectroscopy and diene synthesis with maleic anhydride that vinylacetylenes are polymerized selectively via the triple bond with formation of *trans*-polyenes.