

УДК 541(64+49):547.315

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛДИАЦЕТИЛЕНА И ТОЛАНА
В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ КАРБОНИЛА КОБАЛЬТА.
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА**

Глаголев Н. Н., Мисин В. М., Зайченко Н. Л.,
Хандожко В. Н., Колобова Н. Е., Черкашин М. И.

Проведена полимеризация толана и дифенилдиациетилена на комплексных инициаторах $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ и $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_2 \cdot \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$. Продуктом полимеризации толана является циклический тример — гексафенилбензол. При полимеризации дифенилдиациетилена получается растворимый окрашенный термостойкий полимер. С помощью ИК- и ЯМР- ^{13}C -спектроскопии показано, что полидифенилдиациетилен имеет структуру замещенного полиена, имеющего в основном *транс*-конфигурацию относительно двойной связи.

В настоящее время проводятся широкие поиски новых каталитических систем для синтеза полимеров на основе различных мономеров ацетиленового ряда. Известно, что дифенилдиациетилен (ДФДА) полимеризуется при термическом иницировании в массе и в растворе. Термическая полимеризация в массе протекает при $150-195^\circ$, причем при 195° образуется до 61% нерастворимого полимера. Полимерные молекулы состоят из полиеновых и полиаценовых фрагментов [1, 2]. Термическая полимеризация ДФДА в растворе дает заметный выход полимера ~5-10% за десятки часов при температуре $>120^\circ$ [3]. Термическая полимеризация толана в блоке протекает при 300° , причем с повышением температуры уменьшается содержание водорода в полимере [4]. При анионной полимеризации ДФДА (инициатор: щелочные металлы, их комплексы с нафталином, бутиллитий) получаются с выходами до 84% полимеры более упорядоченной структуры. Анионная полимеризация толана на тех же инициаторах дает с выходом до 34% полимеры полиеновой структуры. Полученные полимеры толана и ДФДА полностью растворимы в органических растворителях [5]. Полимеризация ДФДА на комплексных металлорганических инициаторах *изо*- $\text{Bu}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$, триэтилалюминий-ацетилацетонат ванадия приводит к образованию аморфных полиенов низкой молекулярной массы с малыми выходами (32% за 24 ч) [1, 2, 6]. Следует подчеркнуть, что циглеровские инициаторы, и особенно анионные металлорганические, требуют особой очистки, осушки и обезгаживания (от O_2 , CO_2) растворителей. Подготовка реакционной среды в этих случаях очень осложняет полимеризацию, поэтому целесообразен поиск новых типов инициаторов, не требующих специальной подготовки растворителей.

Настоящая работа посвящена полимеризации ДФДА и толана в присутствии комплексных инициаторов $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_2 \cdot \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$, исследованию строения полученных продуктов и изучению их физико-химических свойств.

Толан (х.ч.) перекристаллизовывали из этанола (т. пл. 61°). ДФДА, синтезированный по методике [7], перекристаллизовывали из гексана (т. пл. 87°). Иницирующие комплексы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ получали прибавлением эквивалентного количества $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ к раствору ацетиленового производного в пентане при комнатной температуре при перемешивании. Реакцию проводили до прекращения выделения СО. Для интерпретации спектра ЯМР

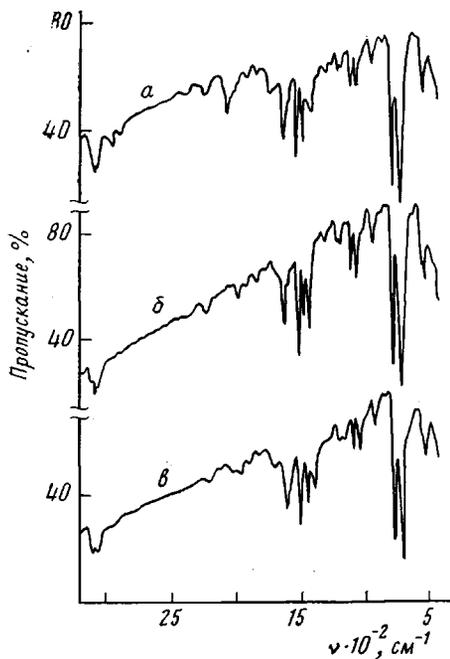


Рис. 1

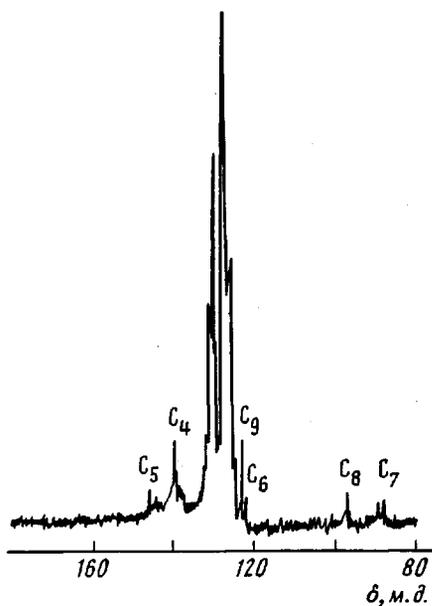


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ПДФДА (а), 1,3,5-тримера ДФДА (б), термализованного ПДФДА (в)

Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C ПДФДА

^{13}C полимеров синтезировали [8] *транс*-1,4-дифенилбутен-1-ин-3, моделирующий одно звено полиеновой цепи.

Полимеризацию проводили по методике [9] в бензоле и толуоле: реакционную смесь кипятили 4 ч в реакторе с обратным холодильником. После завершения процесса иницирующий комплекс разрушали добавлением в реакционную систему смеси концентрированной соляной кислоты и спирта в соотношении 1:2. Полимер выделяли высаживанием в гексан, сушили.

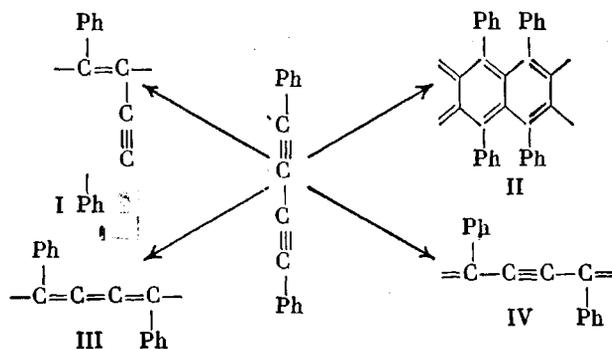
Молекулярные массы полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации [10]. Термостабильность полимеров изучали с помощью дериватографа ОД-2 фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе, скорость подъема температуры 6 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе «Specord-75-IR». Образцы готовили в виде таблеток с KBr (3 мг полимера на 300 мг KBr). Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре «Bruker WP-80SY» (80 мГц, δ в м.д., внутренний стандарт тетраметилсилан) с полной развязкой и без развязки от ^1H .

При полимеризации толана на комплексных инициаторах образуется только циклический тример (табл. 1) — гексафенилбензол, представляющий собой белое кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}}=430^\circ$), нерастворимое в эфирах, кетонах и ароматических растворителях. Температура плавления совпадает с литературными данными [11].

Синтезированный полимер — ПДФДА представляет собой парамагнитный аморфный порошок светло-коричневого цвета, растворимый в эфирах, кетонах, хлорированных, ароматических, амидных растворителях и нерастворимый в спиртах и алканах. Условия полимеризации представлены в табл. 1.

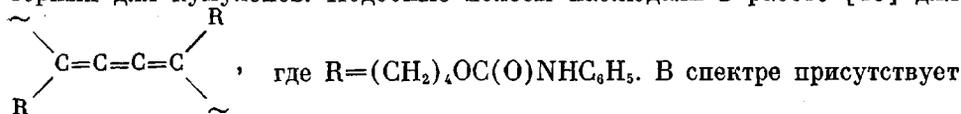
Полимеризация ДФДА в бензоле приводит к появлению в реакционной системе белого нерастворимого вещества, ИК-спектр которого идентичен спектру полимера (рис. 1, б). Температура плавления $290\text{--}291^\circ$ совпадает с $T_{\text{пл}}$ симметричного циклического тримера ДФДА: 1,3,5-три(фенилэтинил)-2,4,6-трифенилбензола [12]. Одновременно в реакционной системе появился растворимый в бензоле несимметричный 1,2,4-три(фенилэтинил)-3,5,6-трифенилбензол, который отделяли от полимера в процессе высаживания в гексан.

Наличие у ДФДА двух связей С≡С делает вероятным существование нескольких типов структур



Для установления структуры синтезированных полимеров были изучены их ИК-спектры (рис. 1). В них обнаружены сильные полосы 690, 750 см⁻¹ внеплоскостных деформационных колебаний С—Н для монозамещенного бензола, полосы 1020, 1065, 1150, 1170 см⁻¹ плоскостных деформационных колебаний С—Н бензола, 1585 (с плечом 1570), 1480, 1430 см⁻¹ валентных колебаний связей С=C скелета ароматического кольца и полосы в области валентных колебаний связей С—Н ароматического кольца — 3015, 3050 см⁻¹. В спектре присутствует полоса средней интенсивности 2200 см⁻¹ валентных колебаний дизамещенной тройной связи R₁—C≡C—R₂. Кроме того, в области 2000 см⁻¹ обнаружена группа полос средней интенсивности, обусловленных валентными колебаниями карбонильной группы комплексного инициатора, небольшое количество которого присутствует в ПДФДА.

Существование структуры III, отвечающей 1, 4-присоединению, было исключено из-за отсутствия полос поглощения в области 1920 см⁻¹, характерных для кумуленов. Подобные полосы наблюдали в работе [13] для



полоса 2200 см⁻¹ валентных колебаний связи С≡С, свидетельствующая о наличии структуры I (полиеновой) и (или) IV (полиениновой). Но структура I является более вероятной, так как интенсивность колебаний в области 2200 см⁻¹ для псевдосимметричной связи С=C, находящейся в середине молекулы структуры IV, должна быть слабой, а пик на ИК-спектре имеет среднюю интенсивность. Напротив, в макромолекуле, имеющей структуру I, тройная связь находится в боковом заместителе молекулы,

Таблица 1

Условия полимеризации толана и ДФДА

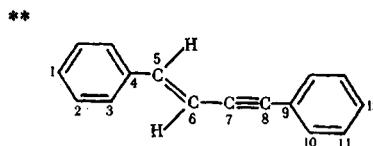
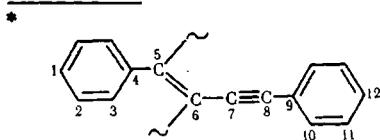
Мономер	Инициатор	[M] : [I] *, моль/моль	Растворитель	T°, °C	Время, ч	Выход полимера, %	Выход циклического тримера, %	M _n
Толан	[Co ₂ (CO) ₈] ₂ ·Ph—C≡C—C≡	40 : 1	Бензол	82	4,0	—	8,1	—
	≡C—Ph	25 : 1	»	82	4,0	—	21,9	—
ДФДА	[Co ₂ (CO) ₈] ₂ ·Ph—C≡C—C≡	35 : 1	Бензол	82	4,0	51,1	14,8 **	1240
	≡C—Ph	35 : 1	Толуол	110	4,0	66,71	1,0 **	1260
ДФДА	Co ₂ (CO) ₈ ·Ph—C≡C—Ph	20 : 1	Бензол	82	4,0	61,3	17,7 **	1266

* M, I — мономер и инициатор соответственно.

** Симметричный тример ДФДА.

Параметры спектров ЯМР ^{13}C 1,4-дифенилбутен-1-ина-3*
и ПДФДА**

Атом углерода	Химические сдвиги δ , м. д.		
	1,4-дифенилбутен-1-ин-3		ПДФДА
	теоретические	экспериментальные	
C ₁	128,2	128,147	124,5–135,0
C ₂	128,9	128,583	124,5–135,0
C ₃	126,7	126,317	124,5–135,0
C ₁₁	128,9	128,717	124,5–135,0
C ₁₂	128,3	128,220	124,5–135,0
C ₄	138,2	136,386	139,852
C ₅	136,7	141,257	146,528
C ₆	113,2	108,215	122,450
C ₇	79,8	88,986	89,155
C ₈	85,7	91,809	97,237
C ₉	122,4	123,518	123,409
C ₁₀	132,3	131,528	131,200



поэтому пик должен иметь среднюю интенсивность. Таким образом, по данным ИК-спектроскопии наиболее вероятной является структура I — замещенный полиен с боковой группой $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$. Тем не менее нельзя исключить наличия в макромолекуле некоторого количества полиаценовых фрагментов II.

Для подтверждения структуры ПДФДА были изучены спектры ЯМР ^{13}C полимера (рис. 2), а также *транс*-1, 4-дифенилбутен-1-ина-3, моделирующего полиеновую структуру I. Параметры спектров представлены в табл. 2. Отсутствие в спектре полимера сигнала кумуленовых углеродов в области 140–180 м. д. [14] подтверждает невозможность реализации структуры III. В спектре ЯМР ^{13}C ПДФДА помимо широкого сигнала ароматических атомов углерода присутствуют сигналы атомов углерода групп $-\text{C}\equiv\text{C}-$ в области 90–100 м. д. Наличие сигналов в этой области отвечает звеньям, имеющим строение I или IV.

В спектрах ЯМР ^{13}C модели, полученных при полном и неполном подавлении спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\text{H}$, наблюдаются сигналы неэквивалентных углеродов при двойной и неэквивалентных углеродов при тройной связях (табл. 2). Для интерпретации остальных сигналов были использованы теоретические значения хим. сдвигов ядер ^{13}C для 1,4-дифенилбутен-1-ина-3 из работы [15]. Реальные величины хим. сдвигов ядер ^{13}C хорошо совпадают с теоретическими значениями. Сигнал при $\delta = 141,257$ м. д. отнесен к сигналу этиленового углерода $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$, так как в спектре ^{13}C без развязки от ^1H он расщепляется в дублеты. Сигнал с $\delta = 136,386$ м. д. не расщепляется и, следовательно, является сигналом углерода-4 фенильной группы.

В спектре полимера наблюдаются сигналы в области 90–100 м. д., которые соответствуют двум неэквивалентным атомам углерода у тройной связи. В структуре IV атомы углерода при двойной и тройной связях должны быть эквивалентны, как, например, для полидиацетиленов в работе [14]. Поэтому сигналы с $\delta = 89,155$ и $97,237$ м. д. относятся к группе $-\text{C}\equiv\text{C}-$ полиеновой структуры I, что хорошо согласуется с результатами рассмотрения ИК-спектров. Кроме того, лишь образование цепи с полиеновой структурой отвечает наблюдаемому факту образования циклических тримеров. Действительно, реализация других типов структуры на каталитическом центре не может привести к циклическим тримерам.

Атомы углерода ^{13}C при двойной связи дают сигналы $\delta=146,528$ и $122,45$ м. д., близкие по значению к сигналам атомов углерода ^{13}C в полиеновой цепи полифенилацетилена, имеющего *транс*-конфигурацию относительно двойной связи ($\delta=142,8$ и $122,6$ м. д.). Напротив, атомы углерода в полиеновой цепи полифенилацетилена, имеющей *цис*-конфигурацию, дают сигналы с $\delta=142,8$ и $131,7$ м. д. [16]. По-видимому, в результате реакции происходит одновременное образование циклических тримеров и линейного ПДФДА, имеющего в основном *транс*-конфигурацию. Однако данные ИК- и ЯМР ^{13}C спектроскопии не позволяют сделать вывод о полном отсутствии полиаценовых фрагментов в макромолекуле полимера.

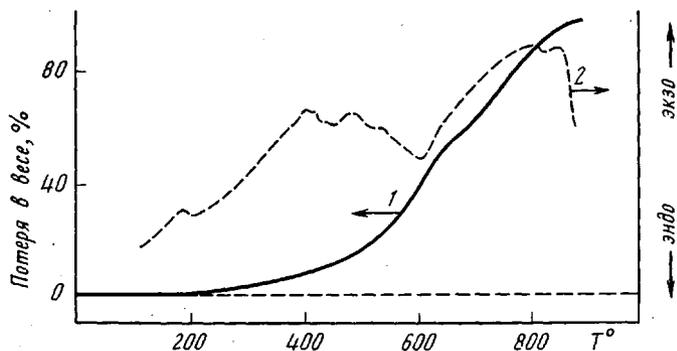
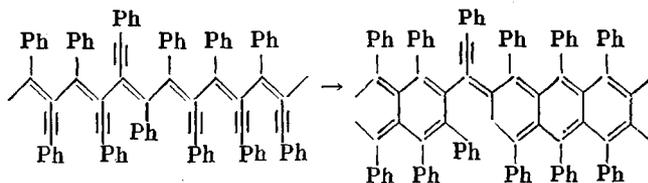


Рис. 3. Термоокислительная устойчивость ПДФДА. Кривые ТГА (1) и ДТА (2)

Синтезированный ПДФДА обладает высокой стойкостью к термоокислительной деструкции. На рис. 3 представлены результаты исследования полимера методами ТГА — ДТА на воздухе. Полимер начинает распадаться лишь при 300° , а при 500° потеря в весе составляет всего 16%. Потеря в весе 50% происходит при 640° . На кривой ДТА (рис. 3) экзотермический пик в области $160\text{--}180^\circ$ связан с раскрытием связи $\text{—C}\equiv\text{C—}$. Эндотермический прогиб $180\text{--}200^\circ$ совпадает с точкой размягчения полимера. Экзотермические пики в области 400° и 480° соответствуют начавшемуся процессу горения. Эндотермические прогибы при 440° и 600° связаны с процессами выделения летучих фрагментов и графитацией. Экзотермический пик $600\text{--}800^\circ$ соответствует процессу горения коксового остатка. Правильность интерпретации экзотермического пика при $160\text{--}180^\circ$ проверена с помощью термоллиза полимера в вакууме в течение 1,5 ч при 170° . Термолизованный полимер сохранял среднечисленную молекулярную массу и растворимость в органических растворителях. Из сравнения ИК-спектров термолизованного и нетермолизованного полимеров (рис. 1, а в) видно, что в термолизованном полимере падает соотношение интенсивностей пика 2200 см^{-1} к пикам 690 , 750 и 1500 см^{-1} , что соответствует уменьшению содержания тройных связей в термолизованном полимере. Это подтверждает сделанное предположение о частичном раскрытии связей $\text{—C}\equiv\text{C—}$ и переходе полиеновой структуры I в полиаценовую структуру II. Из данных ИК-спектроскопии видно, что часть связей $\text{—C}\equiv\text{C—}$ остается неизменной. По-видимому, это вызвано конформационными нарушениями цепи (не оптимальный угол поворота звеньев) или статистическими нарушениями цепи (аномальное присоединение по типу «голова — голова», «хвост — хвост»)



Они не позволяют всем группам $\text{—C}\equiv\text{C—}$ участвовать в переходе I \rightarrow II. Рассмотрение моделей Стюарта — Бриглеба, построенных для четырех воз-

возможных конформеров полиеновой цепи, показывает, что только *транс-с-транс*-конформация полиеновой цепи может переходить в полиаценовую структуру за счет раскрытия тройных связей фенилэтинильных групп. Отсюда можно сделать вывод, что полученный ПДФДА имеет в основном *транс-с-транс*-конформацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Черкашин М. И., Чаусер М. Г., Шифрина Р. Р. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2219.
2. Давыдов Б. Э., Демидова Г. Н., Насиров Ф. М., Пирицхалава Р. Н., Розенштейн М. Д. Электрохимия, 1965, т. 1, № 7, с. 876.
3. Willy R. H., Lee J. Y. J. Macromolec. Sci. A, 1971, v. 5, № 3, p. 5.
4. Кислица П. П., Черкашин М. И., Берлин А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 9, с. 1959.
5. Мисин В. М., Кислица П. П., Болондаева Н. И., Черкашин М. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1726.
6. Teuysse Ph., Korn-Girard A. C. J. Polymer Sci. A-1, 1964, v. 2, № 6, p. 2849.
7. Hay A. S. J. Organ. Chem., 1960, v. 25, № 7, p. 1275.
8. Kern R. J. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 3, p. 621.
9. Глаголев Н. Н., Мисин В. М., Хандожко В. Н., Колобова Н. Е., Черкашин М. И. А. с. 770085 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1981, № 27, с. 279.
10. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.
11. Drefahl G., Hörhald H. H., Bretschneider H. J. Prakt. Chem., 1964, v. 25, № 3/4, p. 113.
12. Hübel W., Merenyi R. Chem. Ber., 1963, v. 96, № 4, p. 930.
13. Müller H., Eckhardt C. J., Chance R. R., Baughman R. H. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 50, № 1, p. 22.
14. Babbitt G. E. Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 554.
15. Мисин В. М., Урман Я. Г., Черкашин М. И. В кн.: Тез. докл. VI Всесоюз. научн. конф. по химии ацетилена и его производных. Баку, 1979, ч. 1, с. 78.
16. Percec V., Rinaldi P. L. Polymer Bull., 1983, v. 9, № 10, p. 548.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.II.1985

POLYMERIZATION OF DIPHENYL DIACETYLENE AND TOLANE IN THE PRESENCE OF COBALT CARBONYL COMPLEXES. STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE POLYMER

Glagolev N. N., Misin V. M., Zaichenko N. L., Khandozhko V. N., Kolobova N. Ye., Cherkashin M. I.

Summary

Polymerization of tolane and diphenyl diacetylene on complex initiators $-\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{-Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$ and $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]_2\text{-Ph-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Ph-}$ has been performed. The product of polymerization of tolane is the cyclic trimer — tetraphenylbenzene. Polymerization of diphenyl diacetylene results in formation of soluble colored thermostable polymer. Its structure as of the substituted polyene having mainly *trans*-configuration towards the double bond has been proved using IR- and ^{13}C NMR spectroscopy methods.