

УДК 541(42+64)

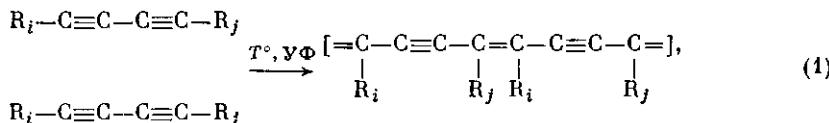
**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В ТОПОХИМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЯХ**

Визгерт Р. В., Коростылев А. П.

Кинетическим методом изучена термическая и инициированная УФ-светом полимеризация диацетиленов общей формулы $R_i-C\equiv C-C\equiv C-R_j$. Наблюдаются различные порядки реакции по мономеру. Данные интерпретированы с позиций соотношения констант инициирования и роста цепи полимера, устойчивости бирадикальных промежуточных частиц. Получены мультислойные пленки по методу Лэнгмиора – Шеффера. Сделан вывод о существенном влиянии на стадии инициирования промежуточных частиц на конверсию мономера в полимер.

Химии диацетиленовых мономеров (ДА) посвящено достаточно много работ [1–5]. Вместе с тем до настоящего времени остается невыясненным вопрос о влиянии электронных эффектов заместителей в молекулах ДА на скорость топохимических реакций.

В настоящей работе на примере ряда замещенных диацетиленов (табл. 1) симметричного (I–VIII) и несимметричного строения (IX–XVI) впервые исследовано влияние природы субстрата на кинетику термической и УФ-полимеризации, протекающей по схеме



где R_i и R_j — заместители.

Синтез и очистку ДА осуществляли по известным методикам [5–12].

2,4-Гексадиин-1,6-диол (I) очищали перекристаллизацией из сухого бензола, повторно из эфира. Светло-желтые кристаллы, быстро темнеющие на воздухе, имели т. пл. 110–112° (112° по лит. данным [6]). Найдено, %: С 64,70; Н 5,40. Вычислено, %: С 65,46, Н 5,45.

2,4-Гексадиин-1,6-*n*-толуолсульфонат (II) получали реакцией соединения I с *n*-толуолсульфохлоридом в ацетонитриле в присутствии водной щелочи. Неочищенный продукт перекристаллизовывали из этанола, хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент бензол). Красно-фиолетовые кристаллы имели т. пл. 89–92°. После повторной очистки получили розовые кристаллы с т. пл. 92–96°. Найдено, %: С 57,0, Н 4,13, S 14,9. Вычислено, %: С 57,4, Н 4,3, S 15,3.

2,4-Гексадиин-1,6-*n*-нитробензолсульфонат (III) синтезировали по следующей методике: 1,11 г соединения I (0,01 моля) растворяли в 15 мл сухого дioxана. К этому раствору добавляли 2,22 г (0,01 моля) *n*-нитробензолсульфохлорида. При перемешивании и охлаждении до -5° прибавляли 1,5 мл тритиламина. Реакционную массу выдерживали в течение 3 ч при 0° . Продукт экстрагировали эфиром, желтые эфирные вытяжки промывали подкисленной ледяной водой, сушили Na_2SO_4 . После испарения эфира желто-коричневый продукт перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 123,5–125°. Найдено, %: С 44,72, Н 3,18, S 12,78. Вычислено, %: С 44,9; Н 2,52; S 13,35.

Диацетилен (IV) получали по методике [1]. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси дioxана : вода = 1 : 1. На воздухе ацетилен мгновенно приобретал голубую окраску, что затрудняло работу с ним, т. пл. 170–172° (172° по лит. данным [1]). Найдено, %: С 68,50; Н 4,39; Н 7,98. Вычислено, %: С 68,96; Н 4,59; Н 8,04.

Для синтеза мономеров V–X был предложен способ, основанный на моноалкинировании ариламинов пропаргиловыми эфирами сульфокислот с последующей димеризацией продукта реакции по Эглинтону – Гельбрайту с ацетатом меди(II) в пиридине для соединений V–VIII [8, 9].

Таблица 1

Влияние заместителей в конъюгированных диацетиленах $R_i-C\equiv C-C-C\equiv C-R_j$
на изменение окраски при термической полимеризации

Образец, №	R_i	R_j	T°	Реакционная активность да	Окраска полимера
I	$-CH_2OH$	—	112	+	бп, кор
II	$-CH_2-O-S(=O)(=O)-C_6H_4-CH_3$	—	92–96	+	роз, кр
III	$-CH_2-O-S(=O)(=O)-C_6H_4-NO_2$	—	123–125	+	ж, кор, ч
IV	$-CH_2-O-C(=O)-NH-Ar$	—	172	+	бп, кр
V	$-CH_2-NH-C_6H_4-NO_2$	—	187–190	—	ж, кр
VI	$-CH_2-NH-C_6H_4-NO_2$ CH ₃	—	148–150	—	ж, кр
VII	$-CH_2-NH-C_6H_4-NO_2$ NO ₂	—	200	—	ор, кр
VIII	$-CH_2-O-C_6H_4-NO_2$ NO ₂	—	161	—	з
IX	$-CH_2-NH-C_6H_4-NO_2$ CH ₃	$-(CH_2)_8-C(=O)-NHCH_2CH_3$	110	† *	ж, с, кр
X	$-CH_2-O-C_6H_4-NO_2$ NO ₂	$-(CH_2)_8-C(=O)-NHCH_2CH_3$	115	+	ж, кр
XI	CH ₃ –(CH ₂) ₈ –	$-\begin{matrix} H \\ \\ -(CH_2)_8-C(=O)-NHCH_2CH_3 \end{matrix}$	57–59	+	бп, с, кр
XII	CH ₃ –(CH ₂) ₁₁ –	$-\begin{matrix} H \\ \\ -(CH_2)_8-C(=O)-NHCH_2CH_3 \end{matrix}$	65–66	+	бп, кр
XIII	CH ₃ –(CH ₂) ₈ –	$-(CH_2)_8-COOH$	48	+	бп, с, кр
XIV	CH ₃ –(CH ₂) ₉ –	$-(CH_2)_8-COOH$	57	+	бп, с, кр
XV	CH ₃ –(CH ₂) ₁₁ –	$-(CH_2)_8-COOH$	61	+	бп, ф, ор
XVI	CH ₃ –(CH ₂) ₁₃ –	$-(CH_2)_8-COOH$	46–59	+	бп, с, кр

* УФ-облучение соединений IX–XVI.

Примечание. — отсутствие реакции, + — ходнее превращение при нагревании ниже точки плавления; бп — бесцветный, кр — красный, кор — коричневый, ж — желтый, ор — оранжевый, з — зеленый, с — синий, ф — фиолетовый, ч — черный, роз — розовый.

Несимметричные длины IX–XVI синтезировали по реакции Кадо – Ходкевича с 1-бромуундециновой кислотой или ее производными с соответствующими алкинами [11, 12]. К суспензии 1,5 г ацетата меди(II) в пиридин-метанольном растворе добавляли 1 г (5,26 моля) N-пропаргил-2-метил-4-нитроанилина. После перемешивания в течение 2 ч при 50° смесь выливали на лед, осадок отфильтровывали. Светло-желтые кристаллы VI получали после трехкратной кристаллизации из нитрометана, т. пл. 148–150° (150° по лит. данным [10]). Найдено, %: C 62,70; H 4,79; N 13,05. Вычислено, %: C 63,48; H 4,80; N 14,81. Подобным образом были синтезированы желтые кристаллы V, т. пл. 187–190° (190° по лит. данным [10]). Найдено, %: C 60,6; H 7,95; N 15,87. Вычислено, %: C 61,71; H 4,00; N 16,0. Аналогично получали соединения VII, VIII.

Полимер IX синтезировали прикреплением раствора 8,7 г (0,03 моля) 1-бромэтиламида ундециновой кислоты в 40 мл диметилформамид: метанол (1:1) к 5,7 г (0,03 моля) N-пропаргил-2-метил-4-нитроанилина в присутствии CuCl, 26 мл 25%-ного этиламина, 0,5 г гидроксиламина солянокислого. По завершении прикрепления реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч, разбавляли ледяной водой, осадок от-

Таблица 2

Значения $k \cdot 10^5$ (с^{-1}) для топохимических реакций диацетиленовых мономеров $R_i-C\equiv C-C-C\equiv C-R_j$

Мономер	$k \cdot 10^5$				Мономер	k^{**} отн		
	топохимическая полимеризация при T					фотоиницирование	N	
	343°	353°	363°	373°				
I	1,16±0,02	—	—	—	IX	31	10	
III	0,76±0,10	—	—	—	X	2,2	11	
IV	27,9±0,7	—	—	—	XI	25	10	
IX	5,0±0,8 *	15,4±1,0 *	38,5±2 *	91±4 *	XII	30,6	10	
X	0,02±0,01	—	—	—	XIII	1	10	
					XIV	1,07	10	
					XV	1,15	9	
					XVI	0,66	11	

* Значения констант скоростей топохимической полимеризации второго порядка.

** Приведены относительные значения констант фотоинициирования; за единицу принята константа для мономера XIII (точность определения 10%). N — количество точек.

Таблица 3

Данные по кинетике термического и фотоинициирования полимеризации ряда диацетиленов

Образец, №	Vремя, с	Выход, %	Vремя, мин	Выход, %	Vремя, с	Выход, %	Vремя, с	Выход, %	Vремя, с	Выход, %
	мономер IX, терм.	мономер III, терм.	мономер IX, УФ	мономер XII, УФ	мономер XIII, УФ					
1	1 500	7,34	540	16,0	4	3,80	10	8,73	300	23,9
2	3 000	12,6	720	19,4	12	10,7	15	12,1	900	25,9
3	4 500	22,9	1080	35,2	24	18,4	45	29,8	1 500	30,9
4	7 250	33,8	1378	46,6	50	33,0	60	35,2	1 800	38,4
5	10 840	35,0	1860	59,5	90	45,5	90	46	3 600	52,0
6	14 400	44,6	2100	61,1	180	63,8	120	52,5	4 500	59,4
7	18 000	45,8	2540	70,4	210	66,4	180	62,3	5 400	63,1
8	21 800	53,1	2950	74,9	270	71,4	200	64,4	7 200	67,5
9	23 580	54,1	3780	82,1	380	77,6	240	68,3	10 800	76,6
10	36 000	65,0	4980	94,5	495	81,6	360	76,2	12 700	79,9

фильтровывали. Получено 9,8 г соединения IX, выход 82%, т. пл. 110°. Найдено, %: С 68,7; Н 7,51; N 11,0. Вычислено, %: С 69,5; Н 7,55; N 10,57.

Мономеры XI–XVI синтезировали из соответствующих алкинов и бромпроизводного ундекиновой кислоты или ее амида [11, 12]. Выходы соответствующих продуктов реакции определяются подбором оптимальных количеств катализатора CuCl. Мономеры XII–XVI очищали перекристаллизацией из петролейного эфира. Анализ полученных продуктов проводили методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Кинетические измерения термической полимеризации мономеров I, III, IV, IX, X проводили в интервале 343–373 К, фотополимеризацию образцов IX–XVI (табл. 2) и пленок на основе ДА IX осуществляли при освещении УФ-излучателем (источник – ртутная лампа ДРТ-230). Контроль за ходом полимеризации осуществляли по методике [1].

Термическую полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона с навесками $m=1$ г диацетиленовых мономеров в термостате при соответствующей температуре, точность $\pm 0,1^\circ$. Через определенные промежутки времени предварительно охлажденные ампулы вскрывали, содержимое переносили на фильтр, где промывали тремя порциями по 20 мл сухого тетрагидрофурана. После удаления растворителя сухой остаток взвешивали с точностью до $\pm 10^{-4}$ г. Выходы полимеров составили от 10 до 90%. Ниже представлены типичные данные кинетических измерений при 343 К для мономера IX (табл. 3, рис. 1) и мономера III. При фотоинициировании навеску диацетиленового мономера $m=0,1$ г помещали между двумя кварцевыми пластинами площадью 4 см² и толщиной 0,5 мм и подвергали УФ-облучению с $\lambda=254$ нм с расстояния 8 см перпендикулярно образцу. Через различные промежутки времени продукт реакции переносили на фильтр, промывали двумя порциями тетрагидрофурана по 10 мл. Остаток сушили до постоянного веса и взвешивали. Выход полимеров от 10 до 85%.

Следует особо отметить, что использованные материалы обладают высокой фоточувствительностью и при работе с ними необходима защита от обычного комнат-

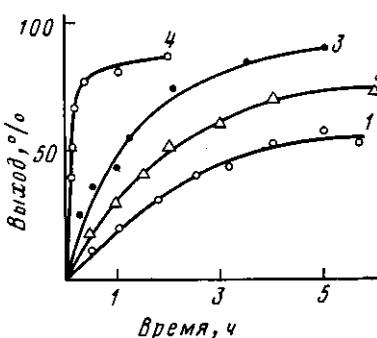


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика термической полимеризации мономера IX при 343 (1), 353 (2), 363 (3) и 373 К (4)

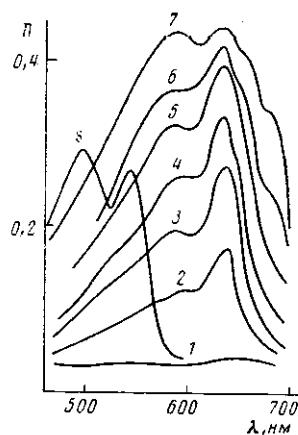


Рис. 2

Рис. 2. Изменения оптической плотности от времени экспонирования мультислойных пленок ДА IX толщиной 55 монослоев. Время экспонирования 0 (1), 4 (2), 12 (3), 24 (4), 50 (5), 90 (6), 180 с (7), 50 мин (8)

ного освещения. Результаты исследования кинетики фотополимеризации для некоторых мономеров представлены в табл. 3.

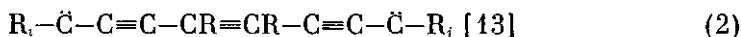
Из данных табл. 2 следует, что кинетика полимеризации ДА чувствительна к структуре реагентов. Например, полимеризация симметричных ДА I–VI протекает медленно, в случае мономера II наблюдается выраженный индукционный период (порядка 10 ч), а мономеры V–VIII не полимеризуются при длительном нагревании или УФ-облучении, на поверхности желтых кристалликов V–VII появляется лишь красный оттенок полимера (выход 1–2%).

Особое место занимают ДА IX, X, на примере которых удалось сравнить реакционную способность при термической и фотополимеризации. Для соединения IX характерно наличие двух различных модификаций. При перекристаллизации из диоксано-водных и ацетоно-водных растворов выделена активная модификация А в виде тонких желтых пластинок, неустойчивых на воздухе и быстро приобретающих голубую окраску. Из безводных растворителей (этанола, этилацетата, тетрагидрофурана) выделена модификация Б в виде тонких квадратиков, окрашенных в оранжево-красный цвет¹.

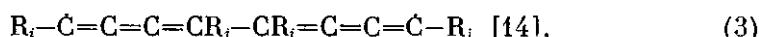
На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые термической полимеризации мономера IX, модификация А при различных температурах (табл. 2). Реакция имеет второй порядок по мономеру в интервале 343–373 К, что является несколько неожиданным, так как топохимические реакции для большинства симметричных по структуре мономеров $R_iC=C-C=C-R_j$ при $R_i=R_j$ характеризуются первым порядком по мономеру [1, 2]. Об этом же свидетельствуют некоторые данные, представленные в табл. 2 (см. значения k для I–IV).

Полимеризация мономеров IX, X при УФ-облучении сопровождается большей скоростью по сравнению с термической (табл. 3), что согласуется с выводами о соотношении реакционной способности ДА при термической и фотополимеризации [2].

Возможными инициирующими частицами в топохимических превращениях ДА рассматриваются бикарбеновая



и бирадикальная



¹ Практически не полимеризуются в течение 10–15 ч при 303 К (конверсия достигает 1–2%).

структурой которых определяется энергией устойчивости, а последняя зависит от энергии напряжения кристалла мономера и влияния электронных эффектов заместителей. Считается, что структура (3) энергетически предпочтительней [11].

К вопросу о механизме и порядке реакции можно подойти, исходя из соотношения констант скоростей инициирования и роста цепи



тогда

$$\frac{dx}{dt} = k_2[M:]^*[M], \quad (5)$$

с учетом накопления $[M:]^*$ можно записать

$$[M:]^* = \frac{k_1[M]}{k_{-1}k_2[M]}, \quad (6)$$

отсюда

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2[M]} [M]^2 \quad (7)$$

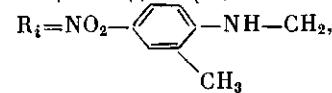
Тогда имеем: 1) при $k_{-1} \ll k_2$

$$dx/dt = k_1[M] \quad (8)$$

Таким образом, с учетом предложенной схемы процесса, становится очевидным, что для ДА с $R_i=R_j$ (первый порядок по мономеру), скорость процесса определяется скоростью образования частицы $[M:]^*$, рост цепи проходит значительно быстрее и не зависит от устойчивости $[M:]^*$. Отсюда становится понятным тот факт, что для ряда ДА с $R_i=R_j$ процесс может осложняться индукционным периодом с быстрой автокатализической стадией; 2) при $k_{-1} \gg k_2$

$$dx/dt = k_2 \cdot K \cdot [M]^2, \quad (9)$$

где K – константа равновесия; второй порядок по мономеру, что характерно для несимметричных ДА с $R_i \neq R_j$ (табл. 2, примеры IX, X, XIII–XVI); скорость полимеризации зависит только от устойчивости $[M:]^*$. Более наглядно указанный факт иллюстрируют значения k в табл. 2 для соединений IX, X, а также XIII–XVI. Увеличение скорости процесса в 30 раз для полимера IX по сравнению с соединениями XIII–XVI можно объяснить стабилизацией промежуточной частицы вида $(R_i-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CP}=\text{CP}\dots)$ боковым заместителем



что, вероятно, приводит к росту активных центров полимеризации и повышает выходы полимеров.

Незначительные различия в реакционной способности мономеров XIV–XVI можно связать с отсутствием стабилизации промежуточных частиц вида 2 и 3 алкильными радикалами R (k , табл. 2).

На основе ДА IX были выделены лэнгмюровские мультислойные пленки в результате формирования на водной поверхности мономолекулярных слоев и последующего их переноса на твердую подложку (плавленный кварц). Перенос осуществляется по методу Лэнгмюра – Шефера [15], поверхностное давление в монослое на водной поверхности составляло $\pi = 2 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

Для измерения спектров поглощения мультислойных пленок использовался спектральный комплекс КСВУ-23. На рис. 2 представлена типичная зависимость оптической плотности пленки ДА IX толщиной 55 монослоев от времени экспозиции ее УФ-излучением.

При облучении возникает полоса поглощения с 640–600 нм, которая появляется после 3 мин экспозиции, через 50 мин полимер имеет 540 и 500 нм, интенсивность которых во времени уменьшается, что может сви-

действовать о деструкции полимера при фотоокислительных процессах; вероятно, более низкая интенсивность является следствием деструкции полимера. В монослоях реакционная способность соединений XIII–XVI значительно ниже при полимеризации, чем для ДА IX.

Таким образом, на основании сравнительной оценки реакционной способности различных по структуре ДА можно заключить, что электронные эффекты заместителей в топохимической полимеризации влияют не только на напряжения, возникающие в ходе полимеризации за счет несоответствия параметров кристаллических решеток мономера и полимера при образовании внутри- и межмолекулярных связей, но главным образом на образование и устойчивость промежуточных частиц на стадии иницирования при конверсии мономера в полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. // Z. Naturforsch. 1969. B. 24. S. 824.
2. Биноградов Г. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 135.
3. Мисин В. М., Черкашин Н. И. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 956.
4. Tieke B., Lieser G. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 88. № 2. P. 471.
5. Визгерт Р. В., Еня В. И., Коростылев А. П. // Тез. докл. 15 Респ. конф. по органической химии. Ужгород, 1986. С. 246.
6. Armitage I. B., Jones R. H., Whiting M. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. P. 1993.
7. Peterson J., Girling J. // Sci. Progr. 1985. V. 69. № 276. P. 533.
8. Sohn J. A., Garito A. F., Desai K. N. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 12. S. 2975.
9. Horner C. J., Garito A. F. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 1. S. 19.
10. Garito A. F., Horner C. J. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. № 8. S. 1605.
11. Garito A. F. Europ. Pat. 21695 // Chem. Abstrs. 1982. V. 95.52504.
12. Garito A. F. Europ. Pat. 22618 // Chem. Abstrs. 1981. V. 95.8865.
13. Takeda K., Wegner G. // Makromolek. Chem. 1972. B. 160. № 2. S. 349.
14. Chance R. R., Patel G. N., Turi E. A., Khanna J. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 4. P. 1307.
15. Langmuir J., Schaefer V. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 4. P. 1351.

Донецкий политехнический
институт

Поступила в редакцию
27.VII.1987

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF DIACETYLENE MONOMERS ON REACTIVITY IN TOPOCHEMICAL REACTIONS

Yizgert R. V., Korostylev A. P.

Summary

Thermal and UV-light initiated polymerization of diacetylenes of the $R_i-CH_2-C\equiv-C-C\equiv-C-CH_2-R_j$ formula have been studied by the kinetic method. The reaction orders towards a monomer are different. The data are discussed from the view-point of the ratio of chain initiation and propagation constants and stability of the biradical intermediate particles. The multilayer films have been prepared following the Langmuir-Shefer method. The essential influence of the intermediate particles on the initiation stage on the monomer conversion into the polymer is concluded.