

УДК 541(64+49):546.15

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ С ИОДОМ

Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Мартиросян Г. В.,
Арзуманян А. М., Матнишян А. А.

Показано, что экзотермическая реакция фенилацетиленов и *n*-диэтилбензола с иодом, протекающая при 100–130° и приводящая к образованию полимерных комплексов, связана с дегалополиконденсацией образующихся на начальных стадиях процесса продуктов присоединения иода к арилацетиленам. Исследованы структура и некоторые физико-химические свойства полимерных комплексов.

Ранее сообщалось о дегидрополиконденсации ряда ароматических производных под действием иода, которая приводит к образованию полимерных комплексов, содержащих в качестве акцепторов иод [1].

Цель настоящей работы — исследование полимеризации арилацетиленов (фенилацетиленов (**ФА**), *n*-диэтилбензола) в присутствии иода.

С заметной скоростью образование полимерных комплексов **ФА** имеет место уже при 100°, причем скорость полимеризации линейно растет с увеличением концентрации иода (рис. 1). Полимеризация **ФА** в присутствии растворителя приводит преимущественно к трехмерным полимерам черного цвета, в то время как в среде бензола образуется до 50% растворимой полимерной фракции. В отличие от полимеров **ФА**, допированных иодом при комнатной температуре из газовой фазы [2], синтезированные полимерные комплексы устойчивы: после вакуум-сублимации при 100–120° с последующей отмыvkой в аппарате Сокслета спиртом по данным элементного анализа комплексы содержат 20–30% иода. В ИК-спектре полимера (рис. 2, *a*) наблюдаются полосы поглощения, характерные для полисопряженных связей $-\text{C}=\text{C}-$ в области 1600 cm^{-1} , внеплоскостных деформационных колебаний связей C—H монозамещенного бензольного кольца в областях 700, 760 cm^{-1} , а также полосы поглощения, характерные для транс-конфигурации полифенилацетиленов (**ПФА**) в областях 915, 1270 cm^{-1} , слабая полоса поглощения цис-конфигурации в области 880 cm^{-1} . Присутствие слабой полосы поглощения связи C—I в области 540 cm^{-1} свидетельствует о том, что основная часть иода находится в комплексно-связанном виде с полимером, имеющим по данным ИК-спектров преимущественно транс-конфигурацию.

n-Диэтилбензол при 100–130° в течение 6–8 ч нагревания с иодом при мольном соотношении компонентов 1 : 1 образует растворимые в бензоле и хлороформе полимеры желтого или светло-коричневого цвета, содержащие 60–68% иода. При соотношениях *n*-ДЭБ : I₂ ≤ 0,7 полимер образуется в виде твердого нерастворимого блока. Образование нерастворимых полимеров наблюдается и при продолжительности нагревания более 8 ч.

В ИК-спектре растворимых полимеров *n*-ДЭБ (рис. 2, *b*) присутствуют четкие полосы поглощения связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ в областях 2100 и 3285 cm^{-1} , интенсивная полоса поглощения связи C—I в области 595 cm^{-1} , ряд полос поглощения, характерных для 1,4-дизамещенного фениленового кольца в областях 820 cm^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания C—H), 1595, 1485 cm^{-1} (плоскостные колебания скелета $-\text{C}=\text{C}-$), 3030 cm^{-1} (валентные колебания =C—H), а также полосы поглощения группы HC=CH в областях 970 cm^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания =CH) и 3050 cm^{-1} (валентные колебания C—H).

В спектре ПМР полимера (рис. 3, *a*) присутствует мультиплет сигналов протонов *пара*-дизамещенного ароматического кольца и сопряженных

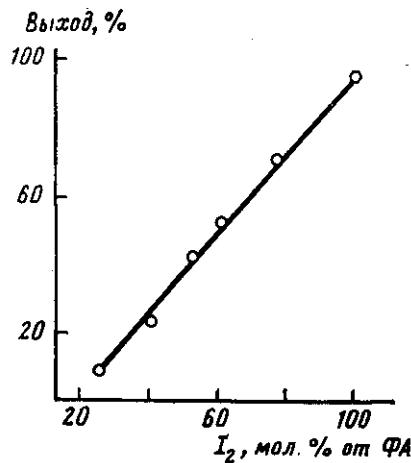


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимерного комплекса ФА от концентрации I_2

Рис. 2. ИК-спектры полимера ФА (a) и растворимых полимеров n -ДЭБ (б)

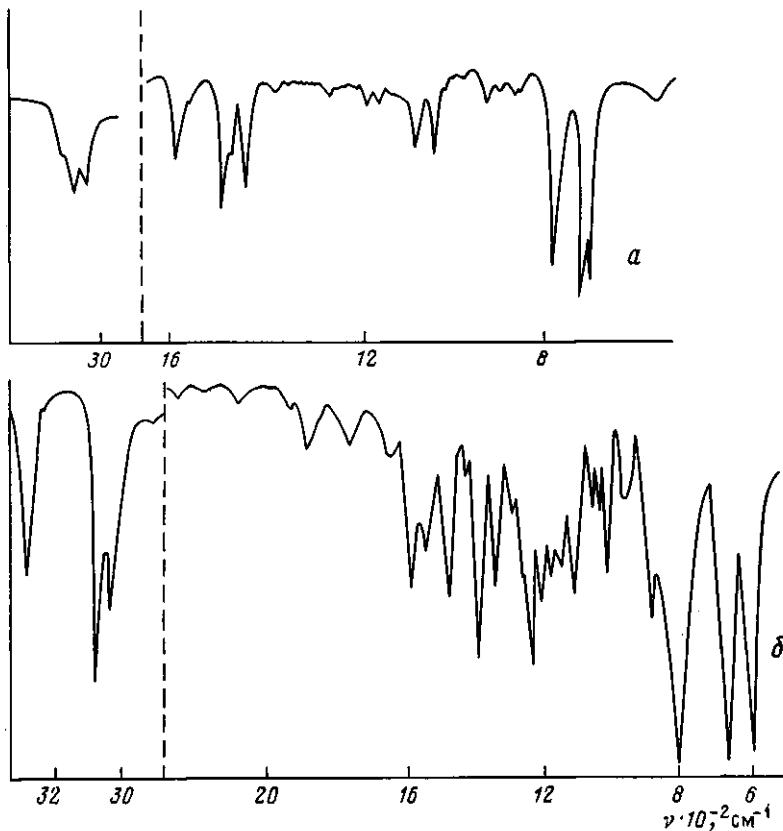
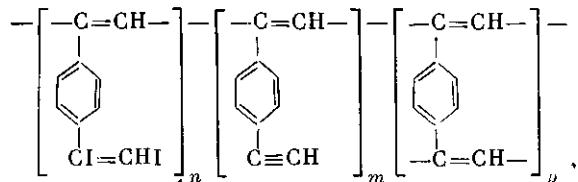


Рис. 2

групп $-\text{C}=\text{CH}-$ [3] и $-\text{Cl}=\text{CHI}$ (рис. 3, б) в области 7,1–7,65 м.д., а также слабый сигнал протонов групп $-\text{C}\equiv\text{CH}$ в области 3,04 м.д. Данные спектрального и элементного анализов указывают на то, что растворимый полимер n -ДЭБ имеет следующую структуру:



где $n \gg m, p$.

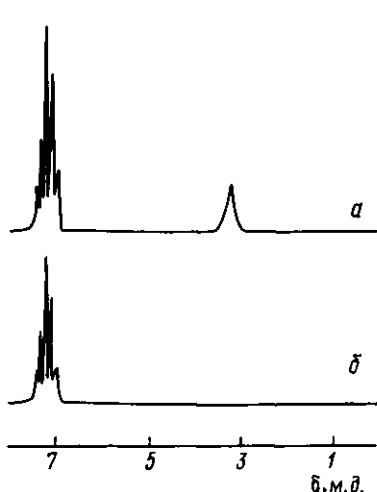


Рис. 3. ПМР-спектры растворимого полимера *n*-ДЭБ (а) и 1',1'',4',4''-тетраиоддивинилбензола (б)

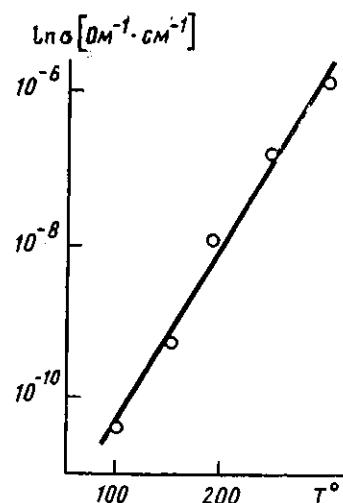
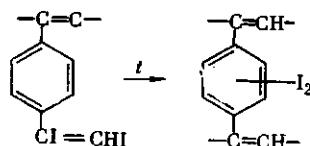
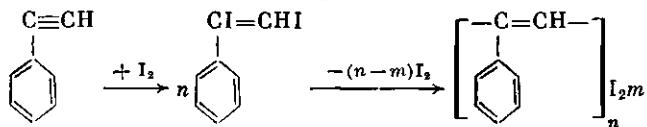


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности полимерных комплексов ФА от температуры полимеризации

При термообработке (130°) полимер переходит в нерастворимое состояние, содержание иода в полимере снижается до 27%, исчезают полосы поглощения, характерные для связей $-\text{C}-\text{I}$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$, в ИК-спектре появляется фоновое поглощение, начиная от 1000 cm^{-1} , что, вероятно, связано с электронно-фононным взаимодействием в образующемся полимерном комплексе.



Образование полимеров является следствием дегалополиконденсации образующихся на начальных стадиях процесса иодпроизводных.



Подтверждением механизма является образование полимеров идентичной структуры термовоздействием ($100-120^\circ$) на специально полученные ди- и тетраиод производные — 1',1''-диодвинилбензол и 1',1'',4',4''-тетраиоддивинилбензол. При этом характерно частичное выделение свободного иода. Образование трехмерных полимеров ФА, вероятно, связано с дегидрополиконденсацией с участием фенильных колец, что подтверждается переходом в нерастворимое состояние полимеров ФА, полученных термической и катализитической полимеризацией в присутствии $\text{HgO} - \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ под действием иода при 100° . Аналогичные результаты наблюдаются при термообработке ПС в присутствии эквимольного количества I_2 , при этом ПС переходит в неплавкое и нерастворимое состояние, удельная электропроводность полученных полимерных комплексов с иодом на семь порядков выше электропроводности исходного полимера.

По данным динамического ТГА, потеря в весе полимерного комплекса ФА начинается выше 300° , при 500° составляет 20%, полимер *n*-ДЭБ устойчив до 250° , полная термодеструкция наблюдается при 400° .

Растворимые иодсодержащие полимеры *n*-ДЭБ образуют пленки коричневого цвета с $\sigma_{20} \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность полимер-

Свойства легированных полимеров

Полимер	Время допиравания парами иода, ч	I ₂ , %	σ_{20} , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Цвет
ПФА	—	10,56	$4,5 \cdot 10^{-11}$	Черный
	7	19,80	$7,2 \cdot 10^{-9}$	
	24	43,50	$1,7 \cdot 10^{-8}$	
	48	44,91	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
	62	45,58	$9,2 \cdot 10^{-7}$	
	86	48,50	$1,5 \cdot 10^{-6}$	
Поли- <i>n</i> -ДЭБ	—	68,10	$8,8 \cdot 10^{-11}$	Желтый
Поли- <i>n</i> -ДЭБ ($T=130^\circ$)	—	27,48	—	Темно-коричневый
ПС	—	—	$10^{-17} - 10^{-19}$	Белый
ПС – иод	—	30,23	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Коричневый

ных комплексов ФА растет с увеличением температуры полимеризации (рис. 4), а также при дополнительном допировании парами иода (таблица).

ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре UR-20 в таблетках КВг и в пленках. ПМР-спектры записывали на приборе «Varian T-60» (рабочая частота ~60 МГц) в CDCl₃ с ГМДС в качестве внутреннего эталона. Электропроводность полимерных пленок, полученных нанесением бензольного раствора поли-*n*-ДЭБ на стеклянную подложку с электропроводящим слоем, и полимерных таблеток, спрессованных под давлением 120 атм, определяли с помощью омметра Ш-34. Кривые динамического ТГА получали на деревографе Паулук – Паулук при скорости нагревания 5 град/мин. Использовали двукратно перегнанный ФА (ч.) n_D^{20} 1,5455, *n*-ДЭБ с $T_{пл}=96^\circ$ получали по методике [4], 1', 1"-диiodвинилбензол с $T_{пл}=-49-50^\circ$ и 1', 1'', 4', 4"-тетраиодвинилбензол с $T_{пл}=113^\circ$ получали по методике [5]. Иод очищали сублимацией.

Полимеризация ФА. 1 г (0,01 моля) ФА нагревали при 100° в дегазированных ампулах с 25–100 мол.% I₂ в течение 3 ч. Затем ампулы вскрывали, содержимое ампул подвергали вакуум-сублимации при 3 мм рт. ст. в течение 2,5 ч и затем отмывали в аппарате Сокслета спиртом в течение 10 ч. Выход от 5–91% (рис. 1), содержание иода 19–25%. Растворимую фракцию полимера получали при полимеризации в среде бензола, выделяли осаждением спиртом, [I₂]=30,5%, $M_n=1320$ (кристаллизация в бензоле).

Полимеризация *n*-диэтинилбензола. 0,32 г (0,0025 моля) нагревали при 130° в дегазированных ампулах со 100 мол.% иода в течение 6 ч. Полимер выделяли и очищали осаждением и переосаждением из бензола спиртом. Выход 0,5 г (57% от теоретического) [I₂]=68,61% $M_n=2560$ (кристаллизация в бензоле). Нерастворимые полимерные фракции *n*-ДЭБ выделяли и очищали аналогично полимерам ФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матнишян А. А., Арзуманян А. М., Григорян Л. С., Никогосов В. Н., Арутюнян И. Л., Григорян С. Г., Асатрян Р. С., Айвазян Т. М., Манукян А. Л., Матевосян Р. О. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38, № 9. С. 50.
2. Cukor P., Krugler J. I., Rubner N. F. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. S. 165.
3. Simionescu C. I., Percec V. J. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1980. V. 67. P. 43.
4. Кургинян К. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31, № 2. С. 164.
5. Васильевич И. М., Филипов Ю. П., Тихонов В. Н., Дворко Г. Ф. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 8. С. 839.

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

Поступила в редакцию
1.IX.1987

POLYMER COMPLEXES OF ARYLACETYLENES WITH IODINE

Grigoryan S. G., Avetisyan K. G., Martirosyan G. V.,
Arzumanyan A. M., Matnishyan A. A.

Summary

The exothermal reaction of phenylacetylene and *p*-diethinylbenzene with iodine proceeding at 100–130° and resulting in formation of polymer complexes is shown to be related with dehalopolycondensation of products of iodine addition to arylacetylenes formed on initial stages of the process. The structure and some physico-chemical properties of polymer complexes have been studied.