

УДК 541.64 : 547.314

М. А. Тленкопачев, Ю. В. Коршак, Н. Т. Сегизова,  
Г. Н. Бондаренко, Н. А. Нечитайло, М. А. Дзюбина

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАТЕЗИСА

Изучена полимеризация 2,4-дихлор-, 4-бром- и 3,4-диметоксифенил-ацетиленов с W- и Mo-содержащими катализаторами. Показано, что замещенные фенилацетилены полимеризуются с образованием хорошо растворимых в ароматических и хлорированных углеводородах пленкообразующих полимеров. На основе расчетных значений колебательных спектров полифенилацетиленов различного изомерного состава приведен подробный анализ ИК-спектров замещенных полифенилацетиленов. Получены результаты, свидетельствующие в пользу карбенового механизма полимеризации ацетиленовых мономеров на катализаторах метатезиса.

W- и Mo-содержащие катализаторы, широко используемые в реакциях метатезиса олефинов [1–3], являются эффективными и в полимеризации ацетиленовых мономеров [4, 5]. В работах [6, 7] впервые в качестве катализаторов полимеризации фенилацетилены были предложены  $WCl_6$  и  $MoCl_5$ . Позже было показано, что галогениды W и Mo в сочетании с  $SnPh_4$  являются высокоактивными для синтеза полисопряженных полимеров ароматических и алифатических производных ацетиlena [8, 9]. Карбонилы W и Mo при УФ-облучении в  $CCl_4$  также проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации фенилацетиленов и его производных [10–12]. Недавно впервые нами было сообщено о полимеризации 2,4-дихлор-, 4-бром- и 3,4-диметоксифенилацетиленов с катализаторами на основе соединений переходных металлов [13–15].

Настоящая работа посвящена исследованию структуры и свойств полученных с катализаторами метатезиса полисопряженных полимеров замещенных фенилацетиленов.

В табл. 1 приведены условия полимеризации замещенных фенилацетиленов, гептина-3 и дифенилацетиленов с W- и Mo-содержащими катализаторами. Из представленных данных следует, что природа и положение заместителей в ароматическом кольце фенилацетиленов существенно влияют на свойства образующихся полисопряженных полимеров. При полимеризации 2,4-дихлорфенилацетиленов с W-содержащими катализаторами получен полимер с характеристической вязкостью от 0,5 до 1,85 дL/g (табл. 1), образующий достаточно прочные пленки из растворов в хлорированных и ароматических углеводородах. Полимеризация 4-бромфенилацетиленов и 3,4-диметоксифенилацетиленов в тех же условиях приводит к образованию хрупких пленок с характеристической вязкостью  $[\eta]=0,1\text{--}0,4$  дL/g (поли-4-бромфенилацетилен) и  $M_n(3\text{--}5)\cdot10^3$  (поли-3,4-диметоксифенилацетилен). Выход полимеров замещенных фенилацетиленов как с W-, так и с Mo-содержащими катализаторами высокий и составляет 70–95 %. Полученные полимеры рентгеноаморфны, хорошо растворимы в хлорированных и ароматических углеводородах. Дифенилацетилен полимеризуется с W-содержащими катализаторами с небольшим выходом (15–20 %) с образованием плохо растворимого порошкообразного полимера. Полигептин-3, полученный с W-содержащими катализаторами, представляет собой белый волокнообразующий полимер с

**Условия полимеризации и некоторые свойства полимеров на основе замещенных фенилацетиленов**  
 (Концентрация мономера в толуоле 2 моль/л, температура полимеризации 20°, мольное соотношение мономер/W=200)

Мономер	Катализатор *	Время реакции, ч	Выход, %	[η] **, дл/г	λ <sub>макс</sub> , нм	Внешний вид
<chem>CC#Cc1ccc(Cl)cc1</chem>	WCl <sub>6</sub>	4	85	0,5	490	Черная с металлическим блеском пленка из CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , бензола
	MoCl <sub>5</sub>	45	80	0,2	490	То же
	W(OR) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·5(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	16	90	0,8	510	Черная с фиолетовым отливом блестящая пленка из CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , бензола
<chem>CC#Cc1ccc(Br)cc1</chem>	W(OR) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·5(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl·5TGF	16	88	1,84	510	То же
	WCl <sub>6</sub>	17	85	0,1	490	Вишневая с красным отливом хрупкая пленка из CHCl <sub>3</sub> , бензола
<chem>CC#Cc1ccc(OCC)cc1</chem>	MoCl <sub>5</sub>	17	80	—	490	Ярко-оранжевый порошок
	W(OR) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·5(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	20	90	0,2	490	Красная с вишневым отливом пленка из бензола, CHCl <sub>3</sub>
<chem>CC#Cc1ccc(OCCOC)cc1</chem>	WCl <sub>6</sub>	17	45	$\bar{M}_n = 3450$	480	Хрупкая пленка с красным отливом
	W(OR) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·5(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	17	70	$\bar{M}_n = 5435$	480	То же
<chem>CC#Cc1cc(C)c(C)c1</chem>	W(OR) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·5(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	18	42	4,16	270	Белый волокнообразующий полимер
	W(OR) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl·5TGF	24	40	4,28	280	То же
<chem>CC#Cc1cc(C)c(C)c1</chem>	WCl <sub>6</sub> ·5SnPh <sub>4</sub>	20	14	—	380	Желтый порошок
	W(OR) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·5(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	18	16	—	380	То же

\* R=CH(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>.\*\* Характеристическую вязкость определяли в CCl<sub>4</sub> и толуоле при 30°.

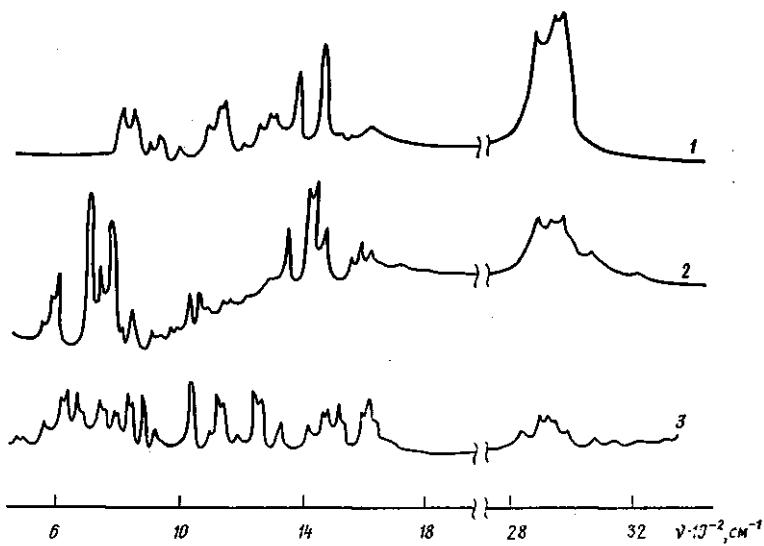


Рис. 1. ИК-спектры полигептина-3 (1), полидифенилацетилен (2) и поли-3,4-диметоксифенилацетилен (3). Здесь и на рис. 3 катализатор  $\text{W}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2\text{Cl}_4/(C_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$

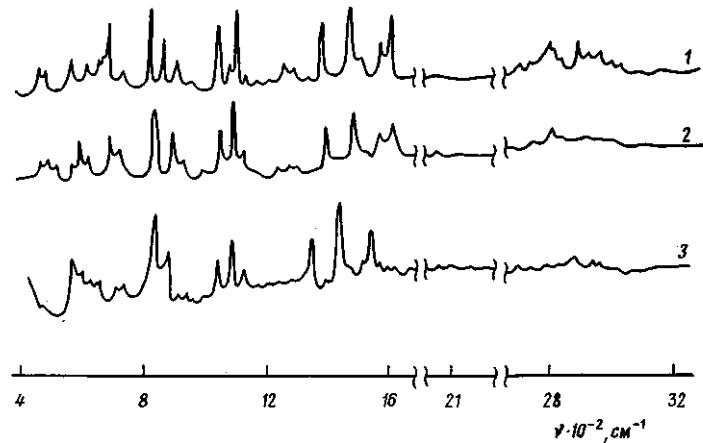


Рис. 2. ИК-спектры поли-2,4-дихлорфенилацетилен. Катализаторы:  $\text{WCl}_6$  (1),  $\text{MoCl}_5$  (2) и  $\text{W}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2\text{Cl}_4/(C_2\text{H}_5)_2\text{Al}_5\text{Cl}$  (3)

характеристической вязкостью  $[\eta] = 4,16 - 4,2$  дL/g. Полимер хорошо растворим в ароматических и предельных углеводородах.

По данным УФ- и ЭПР-спектроскопии полимеры замещенных фенилацетиленов представляют собой типичные полисопряженные полимеры с концентрацией ПМЧ  $10^{18}$  спин/г и максимумом поглощения 490–510 нм (табл. 1). Максимум поглощения у полигептина-3 составляет  $\lambda = 270 - 280$  нм, что указывает на нарушение сопряжения в полимерной цепи [16].

В ИК-спектрах полученных полимеров отсутствуют полосы 2100 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ) и 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ), характеризующие тройную связь мономеров, и появляются новые полосы в области 3000–3100 и 1600–1640  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии в полимерах сопряженных  $\text{C}=\text{C}$ -связей (рис. 1 и 2). Сохраняются все полосы, характерные для  $\text{C}-\text{Cl}$  (570, 630  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{Br}$  (520  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{OCH}_3$  (1030, 1260  $\text{cm}^{-1}$ ) фенильного кольца полимеров (рис. 1 и 2).

Ранее в работе [14] были приведены результаты конформационного анализа полимеров 4-бромфенилацетилен на основе расчетных значений колебательных спектров полифенилацетиленов различного изомерного состава. Проведенный расчет

колебательных спектров *цис*- и *транс*-полифенилацетилена различных конформаций (цисоидная, трансоидная) позволил выделить ряд колебательных частот, относящихся к деформационным колебаниям углов при сопряженной двойной  $-C=C$ -связи полимерной цепи, лежащих в области 400–1500  $\text{см}^{-1}$ . Высокая характеристичность этих частот по форме колебаний дает основание полагать, что они будут мало зависеть от природы и положения заместителей в фенильном кольце. Для *цис*-структур полифенилацетилена получены следующие значения характеристических частот: 511, 568, 780, 980, 1415  $\text{см}^{-1}$ , причем для *цис*-цисоидной структуры полимеров характерны только частоты при 568 и 980  $\text{см}^{-1}$ , тогда как частоты 511, 780 и 1415  $\text{см}^{-1}$  соответствуют *цис*-трансоидной конформации полимеров. Для *транс*-структур полифенилацетилена характерны колебательные частоты при 470, 720, 890, 905, 1002, 1030, 1089 и 1336  $\text{см}^{-1}$ . *Транс*-трансоидной структуре соответствуют полосы поглощения 470, 890, 905, 1030 и 1089  $\text{см}^{-1}$ ; частоты при 720 и 1002  $\text{см}^{-1}$  – *транс*-цисоидной структуре, а частота при 1336  $\text{см}^{-1}$  в одинаковой мере присуща как *транс*-трансоидной, так и *транс*-цисоидной структурам.

Из расчета колебательных спектров всех возможных изомерных структур полифенилацетиленов следует, что количественный анализ *цис*-*транс*-изомеров (изомерия положения заместителя при  $-C=C$ -связи) невозможен без учета ближайшего окружения двойной  $-C=C$ -связи (цисоидное и трансоидное). Каждой из четырех теоретически возможных изомерных структур строго соответствуют свои характеристические полосы поглощения.

В ИК-спектрах полимеров замещенных фенилацетиленов, полученных с W-содержащими катализаторами, имеются полосы поглощения при 470 и 780  $\text{см}^{-1}$ ; область 890–905  $\text{см}^{-1}$  закрыта полосами поглощения деформационных колебаний замещенного фенильного кольца. В областях 1030, 1080 и 1336  $\text{см}^{-1}$  видны отчетливые перегибы на плечах интенсивных полос 1050 и 1380  $\text{см}^{-1}$ , не связанных с конформационными особенностями полимера.

В спектрах, полученных с Nd-содержащими катализаторами поли-2,4-дихлорфенилацетилена имеется довольно интенсивная полоса 980  $\text{см}^{-1}$  и слабые полосы при 511 и 780  $\text{см}^{-1}$ ; область 560  $\text{см}^{-1}$  закрыта полосами поглощения валентных колебаний связей C–Cl.

В ИК-спектрах полимеров, полученных с MoCl<sub>5</sub>, имеются довольно интенсивные полосы при 720, 1010  $\text{см}^{-1}$  и перегиб при 1340  $\text{см}^{-1}$ ; кроме того наблюдаются слабые полосы при 510, 780  $\text{см}^{-1}$  и перегиб при 1420  $\text{см}^{-1}$ .

Анализ приведенных выше теоретических и экспериментальных спектральных данных свидетельствует о том, что полимеры замещенных фенилацетиленов, полученные под влиянием W-содержащих катализаторов, обладают смешанной *транс*-трансоидной, *транс*-цисоидной и *цис*-трансоидной структурой. С Nd-содержащими катализаторами образуются полимеры *цис*-цисоидной структуры; наряду с этой основной структурой возможно небольшое количество *цис*-трансоидных звеньев. MoCl<sub>5</sub> приводит к образованию полимеров как *транс*-цисоидной, так и *цис*-трансоидной структур. Полное отсутствие полосы при 970  $\text{см}^{-1}$  исключает наличие в полимере *цис*-цисоидных звеньев.

В настоящее время общепринятый карбеновый механизм метатезиса олефинов распространен на полимеризацию ацетиленовых мономеров [4, 17]. В работе приведены экспериментальные доказательства в пользу единого механизма полимеризации циклоолефинов и ацетиленов на катализаторах метатезиса. На рис. 3 представлен спектр ПМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>) сополимера 2,4-дихлорфенилацетилена (M<sub>1</sub>) с циклооктеном (M<sub>2</sub>), полученного в присутствии системы W[OCH(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl·[(M<sub>1</sub>+M<sub>2</sub>)/W=200, Al/W=5]. Сополимеризацию проводили в течение 15 ч при комнатной температуре, концентрации мономеров в толуоле 2 моль/л; выход сополимера ~70%.

По данным ПМР и элементного анализа, количество вошедшего в сополимер циклооктена составляет около 15 мол.%. Сополимер тщательно промывали гептаном, в котором хорошо растворим полиоктенамер.

Широкий сигнал от 5,93 до 8 м.д. (рис. 3, спектр 1) соответствует полиеновым и ароматическим протонам 2,4-дихлорфенилацетиленовых звеньев [13]. Сигнал с максимумом 5,62 м.д. характеризует олефиновые протоны циклооктеновых звеньев. Смещение характеристической полосы олефиновых протонов полиоктенамера с 5,3 м.д. (растворитель CCl<sub>4</sub>) до 5,62 м.д. в случае сополимера, по-видимому, обусловлено взаи-

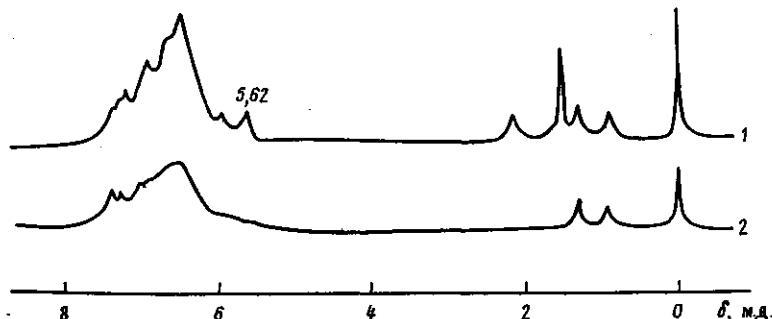
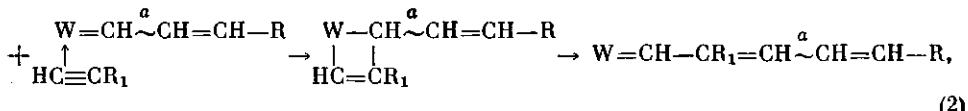
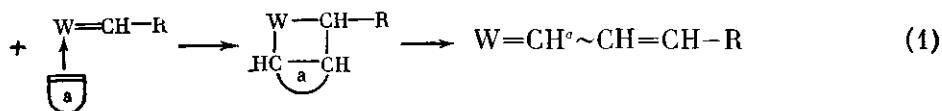


Рис. 3. ПМР-спектры (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20°) сополимера 2,4-дихлорфенилацетилена с циклооктеном (1) и поли-2,4-дихлорфенилацетилена (2)

мовлиянием звеньев 2,4-дихлорфенилацетилена и циклооктена и подтверждает тот факт, что каждое звено или короткие звенья циклооктена распределены между блоками поли-2,4-дихлорфенилацетилена. Сигналы с хим. сдвигом 2,14 и 1,49 м. д. в спектре 1 на рис. 3 отвечают соответственно  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонам циклооктенового звена. Из сравнения спектров сополимера 2,4-дихлорфенилацетилена с циклооктеном (рис. 3, спектр 1) и поли-2,4-дихлорфенилацетилена, полученного в тех же условиях (рис. 3, спектр 2) следует, что в обоих случаях в спектрах присутствуют слабоинтенсивные сигналы с хим. сдвигом 1,26 и 0,89 м. д., соответствующие алифатическим протонам метильных групп низкомолекулярной фракции [18] или лестничных структур [19, 20].

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе 2,4-дихлорфенилацетилен — циклооктен на катализаторах метатермии наблюдается образование сополимерных структур, что свидетельствует в пользу единого механизма полимеризации циклоолефинов и ацетиленовых мономеров. Схему сополимеризации 2,4-дихлорфенилацетиленна с циклооктеном на карбеновых комплексах вольфрама можно представить следующим образом:



где  $R_1 = \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ ,  $a = -(CH_2)_6-$ .

На рис. 4 представлены кривые ДТА и ТГА поли-2,4-дихлорфенилацетиленна, полученного с W- и Mo-содержащими катализаторами. Наблюдаемые два экзотермических и один эндотермический эффекты, температурные пределы которых даны в табл. 2, относятся последовательно к *цикло-транс*-изомеризации, сшиванию и деструкции полимеров. Первый экзотермический эффект (кривые ДТА) вблизи 200° с максимумом при 240° может быть отнесен к фазовому переходу в твердом состоянии, связанному с *цикло-транс*-изомеризацией [21]. Этот фазовый переход не наблюдается у полимеров *транс*-структур. Значение теплоты *цикло-транс*-перехода для всех исследованных полимеров находится в пределах 10,06–6,87 кДж/моль. Из величины теплового эффекта следует, что наибольшее содержание *цикло*-структуры наблюдается у хлорзамещенного полифенилацетиленна, полученного с  $\text{MoCl}_5$ . Большинство кривых ДТА на дериватограмме исследованных образцов полимеров характеризуется растянутым во времени и по температуре экзотермическим эффектом. Начало эф-

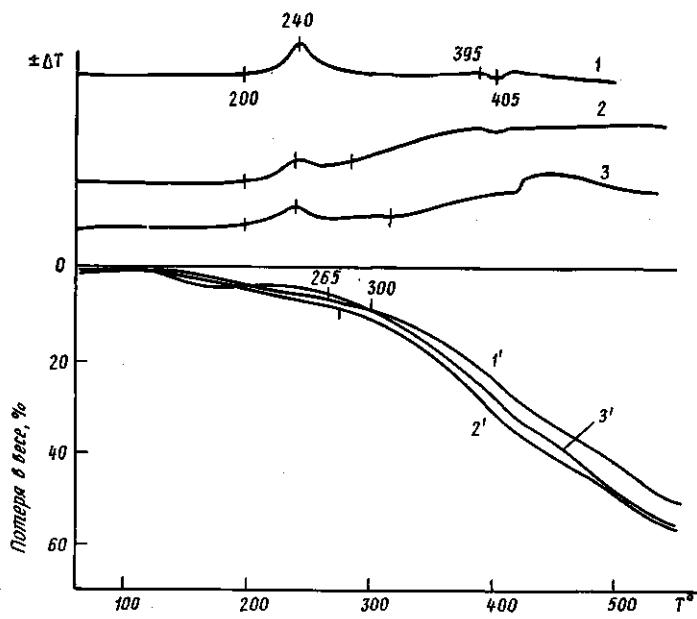


Рис. 4. Кривые ДТА (1–3) и ТГА (1'–3') полимеров 2,4-дихлорфенилацетиленов, полученных на катализаторах  $\text{MoCl}_5$  (1, 1'),  $\text{WCl}_6$  (2, 2'),  $\text{W}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2\text{Cl}_4/(C_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  (3, 3')

фектов находится в пределах 290–335°. Этот эффект, очевидно, связан с миграцией водорода, разрывом двойных связей и сшиванием полимера [21].

Кривые ТГА до 250–260° характеризуются небольшим изменением массы (5–7%) за счет деструкции коротких полимерных фрагментов, образующихся в процессе полимеризации. В области температур 265–300° для замещенных полифенилацетиленов наблюдается существенное уменьшение массы, связанное с деструкцией полимеров. Процесс деструкции на более глубоких стадиях сопровождается сшиванием полимеров с образованием термостойких трехмерных структур. Потеря массы полимеров составляет около 60%.

При нагревании хлор- и бром-производных полифенилацетиленов на воздухе *цис-транс*-изомеризация происходит при более низкой темпера-

Таблица 2

Термические характеристики хлор-, бром-замещенных полифенилацетиленов, полученных на разных катализаторах

Катализатор	Темпе- ратура <i>цис-транс</i> - перехода, °C	Теплота перехода, кДж/моль	Температура, °C		Макси- мальная потеря в весе, %	Энергия актива- ции, кДж/моль (в темпе- ратурном интерва- ле, °C)
			начала экзотер- мического эффекта сшивания	начала процес- са дест- рукции		
Полимер на основе 2,4-дихлорфенилацетиlena						
$\text{MoCl}_5$	200–240	10,06	Нет	300	52	49,86 (300–420)
$\text{WCl}_6$	200–240	6,70	290	275	60	45,25 (275–420)
$\text{W}(\text{OR})_2\text{Cl}_4/(C_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	200–240	5,87	320	265	58	51,1 (260–420)
Полимер на основе 4-бромфенилацетиlena						
$\text{MoCl}_5$	180–220	7,75	280	265	57	79,6 (265–385)
$\text{W}(\text{OR})_2\text{Cl}_4/(C_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	200–245	6,70	335	270	67	—
$\text{W}(\text{OR})_2\text{Cl}_4/(C_2\text{H}_5)_2\text{AlCl/TGФ}$	230–265	6,70	390	360	57	—

туре (170 и 150° соответственно). В табл. 2 приведены значения энергии активации процесса разложения замещенных полифенилацетиленов.

2,4-Дихлорфенилацетилен, 4-бромфенилацетилен и 3,4-диметоксифенилацетилен синтезировали из соответствующих хлорангидридов бензойных кислот по способу, предложенному в работе [22]. Полученные мономеры очищали от примесей по методике [14].  $T_{\text{пл}}$  2,4-дихлорфенилацетиlena – 58–59°, 4-бромфенилацетилен – 64–65° и 3,4-диметоксифенилацетилен – 72–73°. Очистка  $\text{W}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2\text{Cl}_2$  описана в работе [23]. Растворители очищали по стандартной методике [24]. ИК- и УФ-спектры снимали на приборах UR-20 и «Specord UV-VIS». Термические свойства полимеров исследовали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) в динамическом режиме при скорости нагревания 3 град/мин в инертной атмосфере; навеска 150 мг, эталон – прокаленная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ток аргона 30 мл/мин. Характеристическую вязкость полимеров определяли в толуоле или  $\text{CCl}_4$  при 30°.  $M_n$  измеряли на паровом осмотрометре фирмы «Кнауэг», при 90° в толуоле. Гептины-3 перегоняли при 106–107°, сушили  $\text{CaH}_2$  и хранили в мернике над  $\text{CaH}_2$ . Дихлорфенилацетилен (толан) перекристаллизовывали из этанола ( $T_{\text{пл}} = 61^\circ$ ). Значения энергии активации процесса разложения полимеров вычисляли по методикам [25, 26].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly W. J., Calderon N. // J. Macromol. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 6. P. 911.
2. Korschak Yu. V., Tlenkopatchev M. A., Dolgoplosk B. A., Avdeikina E. G., Kutepov D. F. // J. Molec. Catal. 1982. V. 15. № 12. P. 207.
3. Долгоплоск Б. А., Коршак Ю. В. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 65.
4. Masuda T., Higashimura T. // Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. P. 51.
5. Higashimura T., Deng Yu. X., Masuda T. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 234.
6. Masuda T., Hasegawa K., Higashimura T. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 728.
7. Masuda T., Sasaki N., Higashimura T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 717.
8. Masuda T., Thien K.-Q., Sasaki N., Higashimura T. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 661.
9. Masuda T., Takahashi T., Yamamoto K., Higashimura T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 2603.
10. Masuda T., Kiwane Y., Yamamoto K., Higashimura T. // Polymer Bull. 1980. V. 2. № 4. P. 823.
11. Masuda T., Yamamoto K., Higashimura T. // Polymer. 1982. V. 23. P. 1663.
12. Muramatsu U., Ueda T., Yto K. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 8. P. 1634.
13. Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В., Сегизова Н. Т., Бондаренко Г. Н., Пржиялговская Н. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1428.
14. Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В., Сегизова Н. Т., Бондаренко Г. Н., Нечитайло Н. Л., Дзюбина М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 28. № 1. С. 55.
15. Сегизова Н. Т., Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В. Тезисы пленарных и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 24.
16. Schen Z., Farona M. F. // Polymer Bull. 1983. V. 10. № 7/8. P. 298.
17. Katz T. J., Hacker S. M., Kendrick R. D., Yannoni C. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 7. P. 2182.
18. Коршак Ю. В., Тленкопачев М. А., Авдеикина Е. Г., Микая А. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1414.
19. Furlani A., Licoccia S., Kusso M. V., Camus A., Marsich N. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 5. P. 991.
20. Woon P. S., Farona M. F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 1749.
21. Simionescu C., Dumitrescu Sv. Percec V. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1978. V. 64. P. 209.
22. Коньков Л. И., Пржиялговская Н. М., Суворов Н. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 5. С. 1130.
23. Коршак Ю. В., Туров Б. Р., Варданян Л. М., Ефимов В. А., Тленкопачев М. А., Кошевник А. Ю., Долгоплоск Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 871.
24. Вайсберг А., Проскауэр Э., Руддик Э., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 269 с.
25. Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М., 1968. 148 с.
26. Мадорский С. Л. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Тоцчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
12.02.88

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

M. A. Tlenkopachev, Yu. V. Korshak, N. T. Segizova,  
G. N. Bondarenko, N. A. Nechitailo, M. A. Dzyubina

POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED PHENYLACETYLENES  
UNDER THE ACTION OF METHATHESIS CATALYSTS

S u m m a r y

Polymerization of 2,4-dichloro-, 4-bromo- and 3,4-dimethoxyphenylacetylenes on W- and Mo-containing catalysts has been studied. Formation of film-forming products soluble in aromatic and chlorinated hydrocarbons is shown. On the basis of calculated values of vibrational spectra of polyphenylacetylenes of various isomeric composition IR-spectra of obtained substituted polyphenylacetylenes are analysed in details. The obtained results point out the carbene mechanism of polymerization of acetylene monomers on methathesis catalysts.