

УДК 541.64:542.94

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ПОЛИАЦЕТИЛЕНУ

© 1994 г. А. А. Матнишян*, Г. Р. Мартиросян*, Л. А. Матнишян**

*Центр исследований микроструктур и тонких пленок "Энергия"
375033 Ереван, ул. А. Акопяна, 3

**Армянский государственный инженерный университет
375000 Ереван, ул. В. Терьяна, 105

Поступила в редакцию 25.01.94 г.

Исследованы некоторые реакции присоединения по двойной связи стереорегулярного полиацетилена с целью его модификации и разработки технологических методов получения новых полимеров. Показано, что ионное галоидирование полиацетилена начинается уже при -50°C и в присутствии спирта происходит образование хлорэфиров. При взаимодействии AlCl_3 , SnCl_4 , WCl_6 наряду с допированием происходит присоединение хлора к полимеру. Реакции полиацетилена с серной, азотной, хлорной и уксусной кислотами приводят к образованию водорастворимых полиспиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как известно, стереорегулярный полиацетилен легко допируется электронноакцепторными соединениями, в том числе кислотами Льюиса, кислородом, галогенами и другими электрофильными реагентами [1]. Рядом авторов отмечалось, что в процессе допирования возможны и реакции присоединения по двойной связи полиацетилена. Например, при воздействии кислорода наряду с комплексообразованием происходит окисление полиацетилена, которое сопровождается образованием карбоксильных, гидроксильных и гидропероксидных групп [2].

Полиацетилен получали в ДМФА по методике [4]. Хлорирование, бромирование и иодирование проводили в хлороформе при температуре от -50 до $+20^{\circ}\text{C}$. Продукты хлорирования дополнительно очищали переосаждением из толуола или хлороформа этанолом. Реакции полиацетилена с серной, азотной, хлорной и уксусной кислотами проводили в водных или органических средах в интервале $-10 \dots +20^{\circ}\text{C}$. Продукты выделяли фильтрованием, промывали и сушили в вакууме. ИК-спектры пленок записывали на приборе UR-20. ПМР-спектры снимали в CDCl_3 , на приборе "Вариан-60" и "Брукер WM-400".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции присоединения галоидов к полиацетилену протекают уже при достаточно низких температурах. Так, йод начинает взаимодействовать с полиацетиленом уже при 0°C , а практически количественное присоединение брома начинается при температуре -10°C , содержание брома в продукте достигает 80%.

Ионное присоединение хлора начинается уже при -50°C с образованием на первой стадии продукта 1,4-присоединения. Это подтверждается ко-

личеством остаточных двойных связей продукта хлорирования, данными ИК-, ПМР-спектров, результатом элементного анализа (58 - 59% хлора) и эквивалентным содержанием $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ в области 740 - 750 cm^{-1} цис- $\text{CH}=\text{CH}$ -групп.

В ПМР-спектрах продуктов хлорирования обнаруживаются широкий и разрешенный сигнал в области 5.7 - 6.3 м. д. ($-\text{CH}=$) и широкий слабо разрешенный сигнал 4.1 - 5.7 м. д. ($-\text{CHCl}-$). Дальнейшее хлорирование изолированных двойных связей приводит к получению полихлорированного растворимого продукта - хлорполиацетилена следующей структуры:



где $n = 1$, $m = 0.1 - 1$, $k = 0.003 - 0.05$.

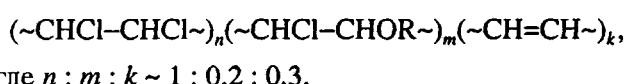
Количество n , m , k можно варьировать в зависимости от условий полимеризации и хлорирования. Расшифровку микроструктуры продукта исчерпывающего хлорирования проводили по данным ИК- и ПМР-спектров, более подробно это описано в работе [3].

Ионное хлорирование осложняется процессами обрыва, при которых происходит гибель промежуточного карбокатиона при взаимодействии с растворителем или примесями.

При галоидировании полиацетилена в среде спиртов в ИК- и ПМР-спектрах наблюдается поглощение, свидетельствующее об образовании полихлорэфиров. В частности, в ИК-спектрах образцов, полученных при хлорировании полиацетилена в хлороформе с содержанием 20% этанола, обнаружены следующие основные полосы поглощения (cm^{-1}): 690 ($\text{C}-\text{CCl}$), 1100 ($\text{C}-\text{C}$), 2980, 3020 ($\text{C}-\text{H}$), 3400 ($\text{C}-\text{OH}$), 750, 970, 1270, 1475 ($\text{C}-\text{H}$), 1670, 1740 ($\text{C}=\text{O}$) - сопряженные и несопряженные карбонилы, а также $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (CH_2 - и CH_3 -группы) в области 2960 - 2850 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ в

области 1060 - 1150 cm^{-1} . В ПМР-спектрах наблюдаются уширенные сигналы протонов при 1.29 - 1.34 м. д. (этильная группа в $=\text{CH}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.25 - 3.75 м. д. ($\sim\text{CH}\sim$), 4.1 - 5.7 м. д. ($\sim\text{CHCl}\sim$), 5.7 - 6.3 м. д. ($\sim\text{CH}=$).
OR

Дальнейшие исследования эталонных образцов показали, что количество эфирных групп хотят и не превышает 10%, однако значительно влияет на растворимость и другие свойства хлорополимера. По данным количественных расчетов ПМР- и ИК-спектров можно предложить следующую структуру продукта, полученного хлорированием полиацетилена в хлороформе в присутствии 20% этианола:



Полученные результаты позволяют в широком интервале модифицировать полученные полимеры, целенаправленно меняя их свойства.

Реакции полиацетилена с кислотами Льюиса, такими как AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , WCl_6 при низких температурах, как известно, приводят к его допированию, однако уже при 0°C наряду с допированием происходит присоединение галоида с образованием частично растворимых продуктов хлорирования. Последние были выделены во всех указанных выше случаях и идентифицированы на основании данных ИК- и ПМР-спектров по характерным поглощениям групп $-\text{CH}=$ и $-\text{CHCl}-$. Обнаружено, что полиацетилен цис-структуры более реакционноспособен и легче

вступает в реакции присоединения, чем транс-полиацетилен.

Серная, азотная, хлорная и даже уксусная кислоты взаимодействуют в присутствии окислителей с полиацетиленом с образованием продуктов присоединения уже при температуре выше 0°C. В ИК-спектрах всех полученных соединений наблюдается широкая полоса поглощения в области 3100 - 3400 cm^{-1} , характерных для групп OH, которые при нагревании легко отщепляются. Присоединение остатков кислот, по-видимому, происходит по двойной связи с образованием на первой стадии водорастворимых полимеров, содержащих наряду с группами $-\text{CH}=\text{CH}-$ и группы $-\text{CH}-\text{CH}-$ (X - остаток кислот). Это подтверждается появлением в ПМР-спектрах широких неразрешенных сигналов в области 3 - 4, 4 - 5 и 5 - 6 м. д., связанных с наличием $-\text{CHX}$ -групп, а также данными элементного анализа и ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 155.
2. Зурабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Матнисян А.А. // Арм. хим. журн. 1990. Т. 43. № 2. С. 123.
3. Давтян М.М., Мартиросян Г.Р., Маркарян Ш.А., Мовсисян Э.А., Матнисян А.А. // Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 6. С. 370.
4. Матнисян А.А., Рашидан Л.Г., Аванзян Ш.К. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 406.

Addition Reactions of Polyacetylene

A. A. Matnishyan*, G. R. Martirosyan*, and L. A. Matnishyan**

*Energiya Research Center for Microstructures and Thin Films,
ul. A. Akopyana 3, Erevan, 375033 Armenia

**Armenian State Engineering University,
ul. V. Ter'yan 105, Erevan, 375000 Armenia

Abstract – Some addition reactions of the stereoregular polyacetylene involving double bonds were used to modify polyacetylene and to develop technological methods of preparation of new polymers. Ionic halogenation of polyacetylene starts already at -50°C and in the presence of alcohol it results in the formation of chloroethers. In addition to doping, interaction of polyacetylene with AlCl_3 , SnCl_4 , and WCl_6 leads to the addition of chlorine. Reactions of polyacetylene with sulfuric, nitric, perchloric, and acetic acids produce water-soluble polyalcohols.