

УДК 541.64:547.323

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРIMОГО ИОННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИМЕТИЛПРОПАРГИЛАММОНИЙ БРОМИДА

© 1995 г. М. А. Тленкопачев*, Х. Наварро**, К. Санчес**, М. А. Кансеко**, Т. Огава**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт исследований материалов Мексиканского автономного национального университета
Мехико, Мексика

Поступила в редакцию 16.08.94 г.

Изучена циклополимеризация диметилдипропаргиламмоний бромида в присутствии в качестве катализаторов активных в полярных растворителях соединений Pd и Ru. Полученный ионный полиацетилен полностью растворим в воде и в таких органических растворителях, как метанол и диметилсульфоксид.

Полиацетилен привлекает большой интерес как материал для электронной техники, аккумуляторных батарей и селективных мембран [1, 2].

Блюмштейн и др. в серии работ [3 - 6] предложили новый метод синтезаmono- и дизамещенных высокосопряженных ионных полиацетиленов. Этот метод заключается в реакции кватернизации 2-, 4-этинилпиридинов и других этинилпроизводных путем введения сильных электроноакцепторных соединений с последующей их быстрой и спонтанной полимеризацией.

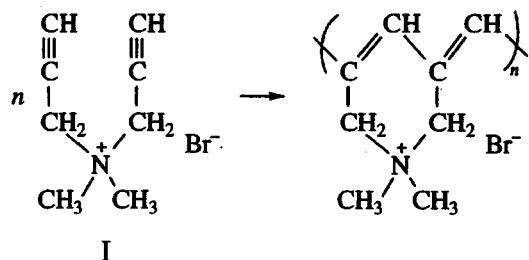
Недавно Чой и др. [7] сообщили о синтезе нового класса ионного полиацетиlena циклополимеризацией дигексидипропаргиламмоний бромида в присутствии классических катализаторов метатезиса и $PdCl_2$.

О полимеризации под влиянием катализаторов на основе соединений Pd и Ru дипропаргилсодержащих моно- и диаммониевых солей в водорастворимый ионный полиацетилен было сообщено нами [8].

Следует заметить, что изучение полимеризации ацетиленсодержащих аммониевых солей под влиянием типичных катализаторов Циглера-Нatta и метатезиса является сложной задачей из-за плохой растворимости солей в известных органических растворителях, а также возможным протеканием побочных реакций между мономером и металлоорганическим сокатализатором в процессе полимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению циклополимеризации диметилдипропаргиламмоний бромида под влиянием Pd- и Ru-содержащих монокомпонентных катализаторов.

Реакция циклополимеризации диметилдипропаргиламмоний бромида может быть представлена следующей схемой [7]:



В таблице приведены условия и некоторые результаты полимеризации соединения I. Полимеризацию проводили в атмосфере сухого азота в присутствии катализаторов $Pd(COD)Cl_2$, $Pd(OAc)_2$ отдельно или в сочетании с PPh_3 и $RuCl_3$. Обнаружено, что $MoCl_5$ активен в изопропиловом спирте как растворителе для циклополимеризации соединения I. Полученные полимеры представляют собой темно-коричневые или красные хрупкие пленки, полностью растворимые в воде и в таких растворителях, как метанол и диметилсульфоксид, что указывает на ионную структуру полиацетиленов. Растворы полимеров являются вязкими и сильно окрашены, что затрудняет определение их ММ и ММР.

На рис. 1 приведен спектр ЯМР ^{13}C мономера и полимера, полученного с использованием в качестве катализатора $Pd(OAc)_2$. Видно, что после полимеризации исчезают мономерные ацетиленовые углеродные пики при 71.42 и 83.44 м. д. и появляется широкий сигнал в диапазоне 120 - 140 м. д., соответствующий сопряженным двойным связям C=C в полимере [7].

В ПМР-спектре полимера наблюдаемый новый широкий пик в области от 7 до 8 м. д. соответствует

Полимеризация диметилдипропаргиламмоний бромида на соединениях переходных металлов в диметилформамиде при 80°C (время реакции 24 ч)

Образец, №	Катализатор	Мономер Катализатор моля	[M]*, моль/л	Выход**, %	$\eta_{\text{пр}}^{***}$, дл/г	Внешний вид полимера
1	Pd(OAc) ₂	50	0.2	78	0.11	Темно-коричневая хрупкая пленка
2	Pd(OAc) ₂	100	0.5	65	0.09	То же
3	Pd(OAc) ₂	200	0.5	57	0.07	»
4	Pd(OAc) ₂ PPh ₃ (1 : 1)	50	0.2	48	0.12	»
5	Pd(COD)Cl ₂	50	0.2	62	0.09	»
6	Pd(COD)Cl ₂	100	0.5	68	0.08	»
7	PdCl ₂	50	0.5	65	0.09	»
8	RuCl ₃	50	0.2	72	0.12	»
9	MoCl ₅ ****	100	0.2	48	0.14	Красная хрупкая пленка
10	RuCl ₃ · xH ₂ O	50	0.5	78	0.11	Темно-коричневая хрупкая пленка

* Концентрация мономера в растворе.

** Полимер высаждали в смеси ацетон : метанол (объемное соотношение 8 : 1).

*** В ДМСО при 25°C, концентрация полимера 0.5 г/100 мл.

**** Полимеризацию проводили в *i*-C₃H₇OH при 50°C.

протонам сопряженных двойных связей [7]. Другой новый пик при 4.85 м. д. характеризует протоны —CH₂-группы в α -положении к сопряженным двойным связям [7].

ИК-спектры (рис. 2) мономера и полимера показывают, что полосы, характеризующие тройную связь мономера (2120 cm^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ и 3132 cm^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$), отсутствуют в спектре

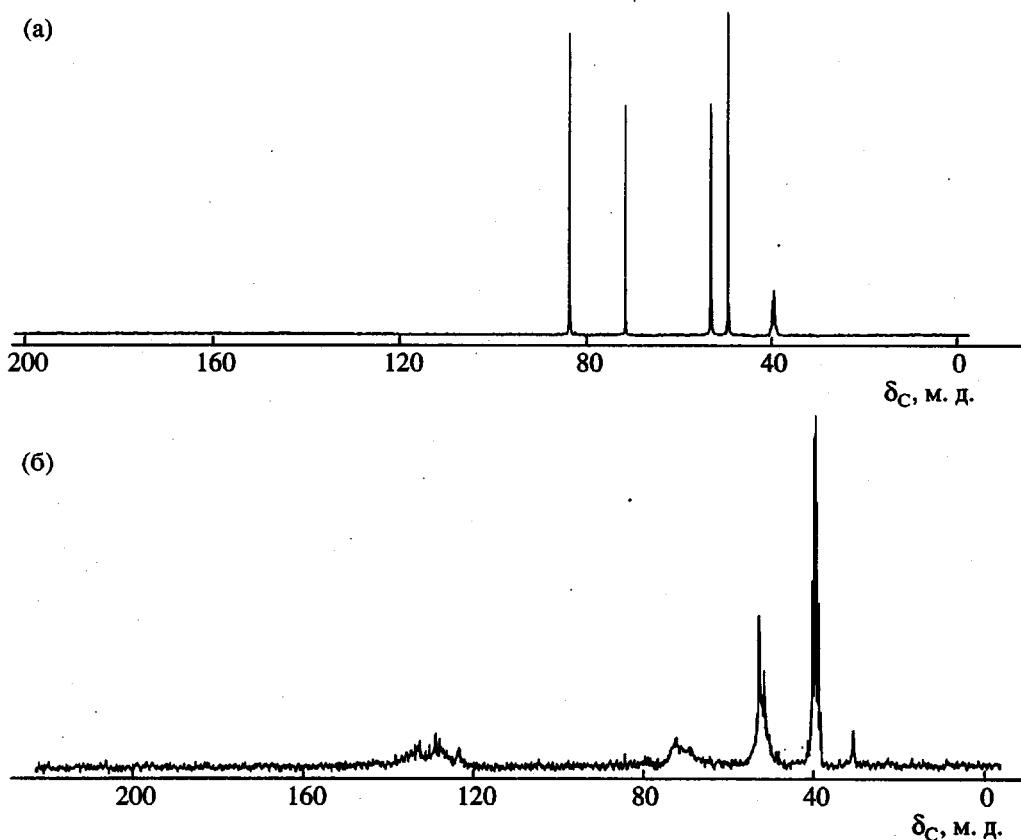


Рис. 1. Спектры ЯМР ¹³C диметилдипропаргиламмоний бромида (а) и полимера (б), полученного на катализаторе Pd(OAc)₂. Растворитель ДМСО-д₆, 250 МГц, 25°C.

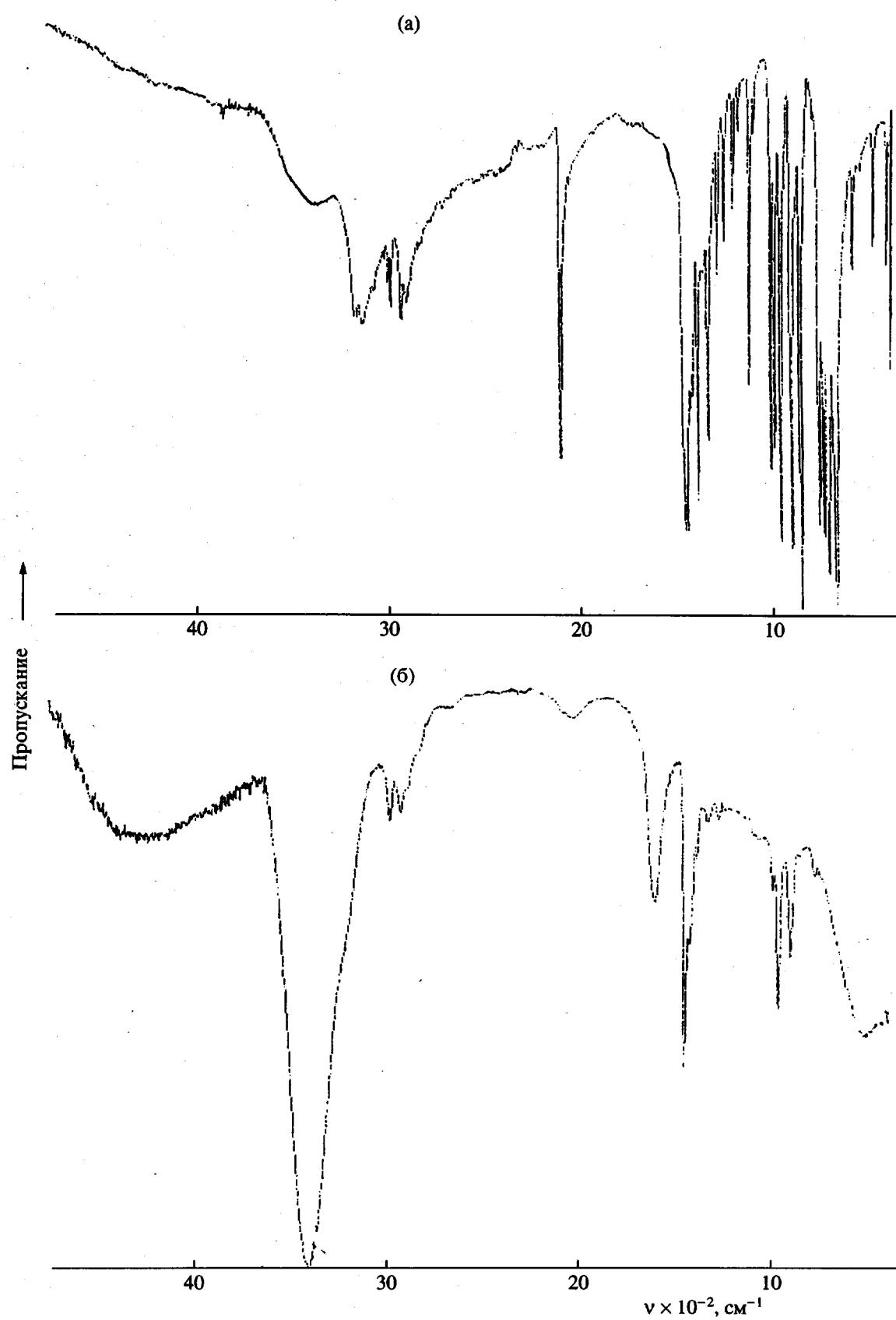


Рис. 2. ИК-спектры диметилдипропиламмоний бромида (а) и полимера (б), полученного на катализаторе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

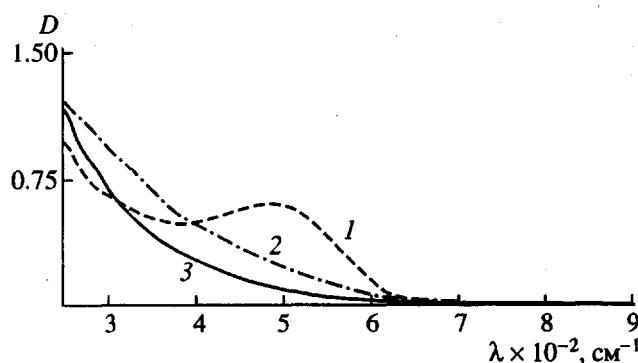


Рис. 3. УФ-спектры полимеров в ДМСО, полученных на катализаторах $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1), $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (2) и $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (3).

полимера. Широкое и интенсивное поглощение при 3400 см^{-1} в спектре полимера, очевидно, указывает на присутствие в полимере координационно-связанной (ассоциированной воды).

УФ-спектр полимера (рис. 3), синтезированного в присутствии в качестве катализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, имеет широкую полосу поглощения в видимой области от 400 до 620 нм с максимумом 487.8 нм, что соответствует высокосопряженному полимеру [7]. УФ-спектры полимеров, полученных при использовании $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ и $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, характеризуются широкой полосой поглощения в видимой области вплоть до 620 нм без максимума.

По данным рентгеновских спектров полученные полимеры независимо от природы используемого катализатора практически аморфны.

Результаты элементного анализа согласуются с предполагаемой структурой полимера

Найдено, %: C 47.15; H 5.89; N 6.68; Br 39.25.

Вычислено, %: C 47.55; H 5.94; N 6.93; Br 39.57.

Электропроводность недопированных образцов полимера достаточно низкая и соответствует $\sim 10^{-9} \text{ С/см}$. После допирования йодом проводимость поли(диметилдипропаргиламмоний бромида) возрастает до $10^{-4} - 10^{-5} \text{ С/см}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I получали по реакции между диметилпропаргиламином (11.2 г, 0.135 моля) и пропаргилбромидом (16.2 г, 0.145 моля) в сухом метаноле при кипячении в течение 15 ч. Полученный мономер очищали от примесей перекристаллизацией из горячего изопропанола. Выход соединения I составлял 85 - 90%, $T_{\text{пл}} = 151^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 47.35; H 5.86; N 6.33; Br 39.38.

Для $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NBr}$

вычислено, %: C 47.55; H 5.94; N 6.93; Br 39.57.

Спектры ЯМР (^1H и ^{13}C) получены в дейтеродиметилсульфоксиде на спектрометре "Bruker AM-300", ИК- и УФ-спектры мономера и полимеров сняты на приборах "NICOLET 510P FT-IR" с использованием KBr и "Shimadzu UV-260". Приведенную вязкость полимеров определяли в ДМСО при 25°C (концентрация полимера в растворе 0.5 г на 100 мл).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Conductive Polymers / Ed. by Skotheim. Basel: Dekker, 1989.
2. Chiang C.K., Druy M.A., Gau S.C., Heeger A.J., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Park Y.W., Shirikawa H. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 1. P. 1013.
3. Subramanyam S., Blumstein A. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1991. V. 12. № 1. P. 23.
4. Subramanyam S., Blumstein A. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2668.
5. Subramanyam S., Blumstein A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 2065.
6. Subramanyam S., Blumstein A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4058.
7. Kang K.L., Kim S.H., Cho H.N., Choi K.Y., Choi S.K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 6. P. 4539.
8. Tlenkopatchev M.A., Sanchez S., Navarro J., Escudero R., Ogawa T. International Symposium on Polymers "POLYMEX-93". Cancun, 1993. P. 158.

Synthesis of Water-Soluble Ionic Polyacetylene by Cyclopolymerization of Dimethyldipropargylammonium Bromide

M. A. Tlenkopatchev, J. Navarro, C. Sanchez, M. A. Canseco, and T. Ogawa

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
Apartado Postal 70-360, Coyoacan, Mexico DF 04510, Mexico

Abstract – The catalytic cyclopolymerization of dimethyldipropargylammonium bromide in the presence of PD- and RU-containing compounds active in polar solvents was studied. The polyacetylene obtained was soluble in water and organic solvents such as methanol and dimethylsulfoxide.