

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИНДИОЛА-1,4 И ЕГО ДИАЦЕТАТА
 В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
 СОЛЕЙ МЕДИ

Л. А. АКОПЯН, И. С. ЦАТУРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

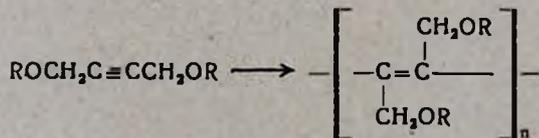
Поступило 24 II 1973

Полимеризацией бутиндиола-1,4 и его диацетата в присутствии пиридиновых комплексов однохлористой или уксуснокислой меди синтезированы полисопряженные полимеры. Изучены их электрофизические и парамагнитные свойства.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Одним из методов получения полимеров, содержащих систему сопряженных двойных связей и обладающих полупроводниковыми и парамагнитными свойствами, является полимеризация ацетиленовых соединений. Полимеризации подвергнуты в основном монозамещенные ацетилены [1], и в литературе нет данных о полимеризации такого доступного промышленного продукта, как бутиндиол-1,4 или его эфирных производных.

Настоящая статья посвящена синтезу полисопряженных полимеров на основе бутиндиола-1,4 и его диацетата в условиях гомогенного катализа. Для вовлечения указанных ацетиленовых соединений в реакцию полимеризации нами были изучены различные иницирующие и каталитические системы. Было найдено, что эффективной каталитической системой являются аминные комплексы солей одно- и двухвалентной меди $[Cu_2Cl_2, Cu(OCOCH_3)_2]$.



Аминные комплексы солей меди в качестве катализаторов полимеризации ацетиленовых соединений применяются нами впервые. Полимеризация лучше протекает в пиридине, служащем одновременно как лигандом, так и растворителем, при этом выход замещенных поливиниленов достигает 80%. Вместо пиридина могут быть использованы также третичные амины, например, триэтиламин. В условиях гомогенного катализа соли меди легко образуют π -комплексы с ацетиленовыми соединениями, разрыхляют тройную связь, облегчая ее раскрытие. Этим, по-

видимому, можно объяснить способность аминных комплексов солей меди катализировать полимеризацию ацетиленовых соединений.

Полученные полимеры представляют собой твердые порошкообразные вещества черного цвета, нерастворимые в органических растворителях и неразмягчающиеся до 300°.

Содержание углерода в полученных полимерах больше теоретически ожидаемого. В случае бутиндиола-1,4 это можно объяснить дальнейшим уплотнением макромолекул с выделением воды за счет гидроксильных групп; в литературе имеется указание об аналогичной дегидратации при полимеризации пропаргилового спирта [2]. В случае же диацетата бутиндиола-1,4 специальными опытами показано, что в процессе полимеризации происходит частичное отщепление ацетатных групп с выделением уксусного ангидрида. Выделение воды и уксусного ангидрида может протекать либо внутримолекулярно, либо межмолекулярно. Во втором случае это приводит к образованию поперечных связей и структурированию, чем, главным образом, можно объяснить нерастворимость полученных полимеров.

Таблица

Свойства полимеров на основе бутиндиола-1,4 (БД) и его диацетата (ДАБД)

Полимер	Катализатор	Выход, %	Электропроводность при 20°С, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Концентрация неспаренных электронов, $эл/г$	Ширина ЭПР сигнала, эрст	Анализ, %			
						С		Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
Поли-БД	Cu_2Cl_2	53,6	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{17}$	7,0	58,45	55,82	6,92	7,05
"	$Cu(OCOCH_3)_2$	83,0	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{17}$	7,0	62,15	55,82	6,12	7,05
Поли-ДАБД	Cu_2Cl_2	51,4	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	6,0	65,10	56,47	5,13	5,92
"	$Cu(OCOCH_3)_2$	61,2	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	6,0	65,27	56,47	5,10	5,92

Структура синтезированных полимеров подтверждается ИК спектрами, в которых имеется четкая полоса поглощения в области 1620—1610 $см^{-1}$, характерная для сопряженной двойной связи. Как и следовало ожидать, полученные полимеры парамагнитны; дают узкий сигнал ЭПР с g фактором, близким к значению для свободного электрона ($g \approx 2,0$). Судя по электропроводности, эти полимеры являются также полупроводниками. В таблице приведены выходы, удельные электропроводности, количественные характеристики ЭПР поглощения—концентрация неспаренных электронов и ширина линии, а также данные элементного анализа полученных полимеров.

С целью удаления остатков катализатора полимеры обрабатывали разбавленной соляной кислотой. По данным эмиссионного анализа содержание меди (в виде следов катализатора) не превышает 0,01%. Известно, что примеси солей и окислов металлов в небольших количествах (десятые доли процента) мало влияют на электрофизические свой-

ства полимерных полупроводников, а при больших добавках снижают электропроводность на 5—10%. Следовательно, измеренные значения электропроводности существенно не искажены и характеризуют синтезированные полимеры.

В присутствии аминных комплексов солей меди могут быть полимеризованы и другие дизамещенные ацетиленовые соединения со стерически доступной тройной связью, а также монозамещенные ацетилены.

Экспериментальная часть

Электропроводность измеряли при 20° на таблетированных образцах полимеров диаметром 20 мм и толщиной 1—2 мм, приготовленных методом прессования (манометрическое давление 100 кг/см²); для улучшения контактов на поверхности таблеток вакуум-напылением наносили тонкий слой меди. Измерения проводили на мегомметре МОМ-3М,

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПР-2; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Полимеризация. В 50 мл сухого пиридина последовательно растворяли 0,5 г однохлористой или 0,9 г уксуснокислой меди, 5 г бутиндиола-1,4 (т. пл. 58°) или его диацетата (т. кип. 103°/3 мм, n_D^{20} 1,4535 [3]) и кипятили при 130° в течение 30 час. Реакционную смесь разбавляли эфиром, отфильтровывали полимер, тщательно обрабатывали разбавленной (1:10) соляной кислотой и сушили под вакуумом (12 мм) при 54°.

ԲՈՒՏԻՆԴԻՈՂ -1,4-ի եվ նրա ԴԻԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊԴՆՁԻ ԱՂԵՐԻ ՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Ա. ՀԱՈՐՑԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Պղնձի մոնոքլորիդի կամ ացետատի պիրիդինային կոմպլեքսների ներկայությամբ բուտինդիոլ-1,4-ի և նրա դիացետատի պոլիմերացմամբ սինթեզված են կիսահաղորդչային և պարամագնիսական հատկություններով բազմալուծորդիված պոլիմերներ: Ուսումնասիրված են սինթեզված պոլիմերների էլեկտրաֆիզիկական և պարամագնիսական հատկությունները:

THE POLYMERIZATION OF BUTYNEDIOL-1,4 AND ITS DIACETATE IN THE PRESENCE OF PYRIDINE COMPLEXES OF COPPER SALTS

L. A. HAKOPIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

Polyconjugated polymers with semiconducting properties have been synthesised by polymerizing butynediol-1,4 and its diacetate in the presence of pyridine complexes of cupric chloride or acetate. Their electrical and magnetic properties have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, Изд. Химия, М., 1971, стр. 47; Химия полисопряженных систем, Изд. Химия, М., 1972, стр. 50.
2. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, Высокомол. соед., 4, 486 (1962).
3. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 27, 2629 (1957).