

1. Г. Т. Мартirosян, А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, С. М. Миракян, Промышл. Ар-
менин, 1981, № 1, 51.
2. G. H. Posner, Angew. Chem., 90, 527 (1978)
3. G. Bram, T. Fillebeen-Khan, Chem. Comm., 1979, 522.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 601—607 (1982 г.)

УДК 541.64+547.362/365

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1981

Изучена полимеризация ряда пропаргиловых, бутинильных и бромэтинильных соединений в присутствии хлористого палладия в диметилформамиде. Показано, что влияние индукционного эффекта, вносимого функциональными группами, находящимися в β-положении по отношению к тройной связи, весьма ощутимо и свидетельствует о зависимости полимеризационной способности ацетиленового соединения от степени поляризации тройной связи. Приведены результаты изучения спектров ЭПР и электропроводности полученных полимеров.

Табл. 3, библиографических ссылок 16.

Ранее было показано, что склонность пропаргиловых соединений ($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$) к полимеризации в присутствии PdCl_2 в среде пиридина зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей (X). Учитывая, что этим же фактором обусловлена подвижность ацетиленового водорода, предпочтение отдавалось этинилгидридному механизму полимеризации или механизму, включающему внутрикомплексное полиприсоединение $\equiv\text{CH}$ к $\text{C}\equiv\text{C}$ координированных вокруг палладия пропаргиловых соединений [1]. Для проверки сделанного предположения необходимо было изучить катализированную PdCl_2 полимеризацию дизамещенных ацетиленовых соединений, не содержащих ацетиленового водорода.

Предварительные опыты показали, что полимеризацию дизамещенных ацетиленовых соединений в присутствии каталитических количеств хлористого палладия удобно проводить, в частности, с точки зрения конверсии, в среде кипящего диметилформамида (ДМФА). Поскольку в [1] полимеризация терминальных ацетиленовых соединений проводилась в среде пиридина, мы сочли нужным изучить полимеризацию тех же терминальных ацетиленов в растворе ДМФА (для исключения влияния фактора растворителя). Опыты показали, что та же закономерность наблюдается и при проведении полимеризации в среде ДМФА: большей склонностью к полимеризации обладают ацетиленовые соединения, имеющие акцепторные заместители. Следует отметить, что в среде ДМФА единственными продуктами каталитического превращения исследованных терминальных ацетиленов являются линейные полимеры без

образования продуктов циклолигомеризации (циклотримеры и циклотетрамеры). Результаты полимеризации терминальных ацетиленовых соединений в присутствии хлористого палладия в среде ДМФА приведены в табл. 1.

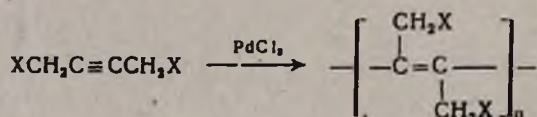
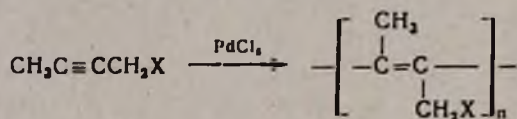
Таблица 1

Полимеризация пропаргиловых соединений $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ (мономера 0,09 моля, ДМФА 25 мл, хлористого палладия 0,00028 моля, 150°)

X	Выход полимера, %	$\eta_{\text{вн}}^{20}$, $\text{дл.}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-17}$, спин^2	ΔH , Э	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	гетероат.	С	Н	гетероат.
OCH_3^*	1,6	—	4,7	10,0	66,33	5,32	—	68,54	8,63	—
OC_2H_5	23,3	$1,3 \cdot 10^{-14}$	5,8	8,8	80,90	6,40	—	81,89	6,10	—
OSOC_2H_5	44,3	$< 10^{-14}$	8,7	10,0	73,85	5,24	—	74,49	5,09	—
OSOC_2H_3	47,7	$< 10^{-14}$	4,4	10,0	62,10	5,41	—	61,22	6,16	—
$\text{OSOC}_2\text{H}_4\text{NO}_2$	52,0	$4,0 \cdot 10^{-14}$	3,2	7,4	—	—	8,00	—	—	7,90
ОН	93,0	$3,2 \cdot 10^{-11}$	3,2	8,1	65,60	6,74	—	64,27	7,19	—
Br	96,2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,0	6,6	—	—	65,70	—	—	67,17

* Температура полимеризации 140°.

В качестве дизамещенных ацетиленовых соединений нами выбраны 2-бутин-1-ол, 2-бутин-1,4-диол и их производные. Опыты показали, что хлористый палладий в ДМФА с одинаковым успехом катализирует также полимеризацию названных ацетиленов.



При этом замена ацетиленового водорода в $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ на CH_3 или CH_2X группы не нарушает наблюдаемую закономерность—полимеризация способствуют заместители акцепторного характера (табл. 2).

Таким образом, способность акцепторных заместителей активировать ацетиленовые мономеры и повышать их склонность к полимеризации необязательно объяснять подвижностью ацетиленового водорода, поскольку наблюдаемая закономерность одинаково характерна как для терминальных, так и для двузамещенных ацетиленов. Роль акцепторных заместителей, очевидно, сводится к поляризации тройной связи (не только к уменьшению плотности ее электронного облака). В пользу такого вывода говорит сравнение результатов полимеризации в одинаковых условиях $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSOC}_2\text{H}_3$ и $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSOC}_2\text{H}_3$. Несимметричный ацетат 2-бутин-1-ола с одной акцепторной группой

имеет большую склонность к полимеризации, чем симметричный диацетат 2-бути-1,4-диола с двумя акцепторными группами. При анионной полимеризации ацетиленовых соединений, наоборот, важнее общее понижение электронной плотности тройной связи, чем ее поляризованность, которая у несимметричных ацетиленов должна быть больше; при этом ацетилены с двумя симметрично расположенными акцепторными группами более активны, чем с одной группой [2].

Таблица 2

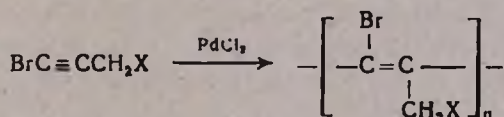
Полимеризация дизамещенных ацетиленовых соединений (м. момера 0.09 моля, ДМФА 25 мл, хлористого палладия 0.00028 моля: $\sim 150^\circ$)

X	Выход полимера, %	$[\eta]_{0.1/2}$	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$						
$\text{OC}_2\text{H}_4\text{NO}_2^*$	80,1	0,085	—	6,84	—	7,33
OSOC_2H_5	72,1	0,052	71,27	6,04	75,84	5,79
Br	65,4	—	34,29	6,20	36,12	3,79
OSOCCH_3	53,8	0,058	67,19	7,36	64,27	7,19
OH	51,4	0,070	72,09	7,81	68,54	8,63
OCH_3	16,1	0,055	69,71	9,00	71,39	9,53
$\text{XCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{X}$						
OH	45,5	0,090	60,34	6,69	55,82	7,05
OSOCCH_3	18,7	0,067	59,07	5,62	56,47	5,92
OCH_3	6,3	0,07	60,26	6,72	63,26	8,83

* Анализ азота.

Следует отметить, что в продуктах полимеризации дизамещенных ацетиленов отсутствуют продукты циклизации (производные бензола или циклооктатетраена).

Роль поляризации тройной связи в объяснении полимеризационной способности ацетиленовых соединений наглядно видна на примерах бромэтинильных соединений.



В этом ряду, как и следовало ожидать, наблюдается обратная закономерность: бромэтинильные соединения с донорными заместителями имеют большую склонность к полимеризации, чем таковые с акцепторными группами (табл. 3). Аналогично пропаргиловому спирту, бромэтинилкарбинол благодаря возможности дополнительной связи с катализатором за счет водородных связей держится особняком и полимеризуется с наибольшим выходом. По той же причине бромэтинил-

карбинол полимеризуется лучше, чем соответствующий третичный карбинол.

Полученные замещенные поливинилбромиды представляют собой темно-окрашенные (от темно-коричневого до черного) порошки. В их ИК спектрах имеются частоты поглощения в области $1625\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, характерные для полисопряженных систем линейного строения. Благодаря полисопряжению поливинилбромиды имеют электропроводности, лежащие в области, характерной для органических полимерных полупроводников. Изучение температурной зависимости сопротивления полимера диметилбромэтинилкарбинола показало, что он типичный полупроводник—имеет отрицательный температурный коэффициент $\alpha = -6,56\%/^\circ\text{К}$ и энергию активации проводимости $\Delta E = 0,47\text{ эВ}$. Поливинилбромиды парамагнитны и дают ЭПР сигнал с $g \approx 2$. Интенсивность (J) ЭПР поглощения и ширина сигнала (ΔH) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полимеризация бромэтинильных соединений $\text{BrC}\equiv\text{CX}$ (мономера 0,09 моля, ДМФА 25 мл, хлористого палладия 0,00028 моля, $\sim 130^\circ$)

X	Выход полимера, %	$[\eta]$, дЛ/г	σ_{20} , ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$1\cdot 10^{-17}$, спин/г	ΔH , Э	Br, %	
						найде-но	вычис-лено
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	30,5	0,078	$2,1\cdot 10^{-13}$	4,5	6,3	36,88	31,21
$\text{CH}_3\text{OCONH}_2$	32,4	—	$3,7\cdot 10^{-6}$	5,9	7,5	43,47	45,15
CH_3Br	32,7	—	$2,6\cdot 10^{-6}$	5,3	7,5	77,20	80,77
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	39,3	—	$1,3\cdot 10^{-6}$	2,7	7,0	45,26	49,02
CH_3SCH_3	54,5	0,110	$2,3\cdot 10^{-7}$	3,0	7,7	55,17	53,63
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	81,4	0,062	$< 10^{-14}$	1,0	7,3	37,67	37,86
CH_3OH	97,3	—	$1,9\cdot 10^{-6}$	5,0	7,5	56,61	59,25

Поскольку полибромвинилены получены впервые, представлялось интересным изучение их термогравиметрического поведения. Характерно, что для большинства полибромвиниленов начало термического разложения (судя по резкому падению веса) лежит в одинаковой температурной области ($\sim 200^\circ$). В табл. 4 приведены потери веса полибромвиниленов при одинаковых температуре (при 350°) и содержании брома в полибромвиниле до и после термодеструкции.

Полученные результаты позволяют сделать предположение, что в полибромвиниленах термолабильными участками являются атомы брома.

Зависимость склонности к полимеризации ацетиленовых соединений от степени поляризации тройной связи хорошо согласуется с σ -виниловым механизмом полимеризации.

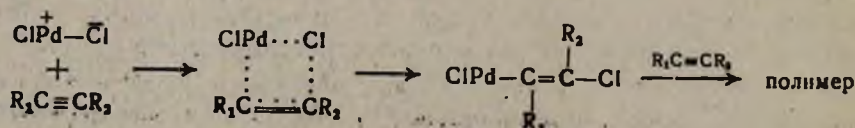


Таблица 4

Содержание брома в полибромвиниленах и потеря их веса при повышении температуры со скоростью 5°/мин

Полибромвинилены	Содержание брома в исходном полимере, %	Потеря веса при 350°, %	Содержание брома в термозолированном полимере, %
---CBr=C--- $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	31,21	33,0	25,50
---CBr=C--- $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	37,86	40,5	13,22
---CBr=C--- $\text{CH}_2\text{OSOCCH}_3$	45,15	50,0	12,07
---CBr=C--- CH_2OCH_3	53,63	49,0	10,98
---CBr=C--- CH_2OH	59,25	57,5	11,82
---CBr=C--- CH_2Br	80,77	61,0	30,14

Экспериментальная часть

Пропаргиловый спирт (т. кип. 111°/680 мм, n_D^{20} 1,4305) и бутиндиол-1,4 (т. кип. 143°/12 мм, т. пл. 58°) использовали после соответствующей очистки и перегонки. Метилловый [3], фениловый [4], *n*-нитрофениловый [1] эфиры, ацетат [5] и бензоат [4] пропаргилового спирта, бромистый пропаргил [6], 2-бутин-1-ол [7], метилловый эфир [7], ацетат [7] и бензоат [7] 2-бутин-2-ола, 1-бром-2-бутин [8], метилловый эфир [9], ацетат [10] 2-бутин-1,4-диола, 1,4-дибром-2-бутин [11], бромэтинилкарбинол [12], метилловый эфир бромэтинилкарбинола [13], бромдиметилэтинилкарбинол [14] получили по известным методикам.

Фениловый эфир 2-бутин-1-ола синтезировали по аналогии с фениловым эфиром пропаргилового спирта; выход 70%, т. кип. 117°/16,5 мм, n_D^{20} 1,5380; по литературным данным, т. кип. 124—126,5°/25 мм, n_D^{20} 1,5372 [15].

n-Нитрофениловый эфир 2-бутин-1-ола синтезировали по аналогии с *n*-нитрофениловым эфиром пропаргилового спирта; выход 30,3%, т. пл. 120—121° (из *n*-гексана). Найдено %: N 7,35. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3$. Вычислено %: N 7,33.

Ацетат бромэтинилкарбинола получали по аналогии с ацетатом пропаргилового спирта; выход 79,05%, т. кип. 43,5°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4785, d_4^{20} 1,5386. Найдено: MR_D 32,60; % C 34,30; H 2,75; Br 55,11. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Вычислено: MR_D 32,70; % C 51,21; H 3,4; Br 37,86.

n-Нитрофениловый эфир бромэтинилкарбинола получали по аналогии с *n*-нитрофениловым эфиром пропаргилового спирта; выход

62,19%, т. пл. 153°. Найдено %: С 42,35; Н 2,35; Br 32,38; N 6,39. $C_9H_6O_2NB$. Вычислено %: С 42,21; Н 2,36; Br 31,21; N 5,47.

1,3-Дибромпропин получали по аналогии с пропаргилбромидом; выход 51%, т. кип. 53—54°/10 мм, n_D^{20} 1,5669; по литературным данным, т. кип. 53—54°/10 мм, n_D^{20} 1,5690 [16].

Электропроводность (σ_{20}) полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм, под давлением 500 кг/см² с помощью прибора МОМ-3М. Толщина полимерных таблеток 0,5—0,7 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 фирмы «Varian»; эталон служил дифенилпикрилгидразил.

Термогравиметрический анализ полибромвиниленов осуществляли на дериватографе «Паулик-Паулик и Эрдей», при скорости нагрева 5°/мин.

Полимеризация. Раствор ацетиленового соединения и катализатора в ДМФА кипятили при температуре бани 150° в течение 5 ч. Количество компонентов и полученных полимеров приведены в табл. 1—3. Полимеры на основе пропаргилловых соединений, производных 2-бутин-1,4-диола (кроме диметилового эфира) и бромэтинильных соединений выделяли осаждением из реакционной смеси эфиром, а полимеры на основе 2-бутинильных соединений и диметиловый эфир 2-бутин-1,4-ола — отгонкой растворителя и непрореагировавших мономеров и очищали осаждением из раствора в ДМФА водой. Полимеры сушили в вакууме (12 мм) при 54°.

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ PdCl₂-Ի ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐԻԱՆ, Ս. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք պրոպարգիլային, բուտինիլային և բրոմ-էթինիլային միացությունների պոլիմերացումը PdCl₂-ի ազդեցությամբ դի-մեթիլֆորմամիդում, ծույց է տրված, որ եռակի կապի նկատմամբ β-դիրքում գտնվող ֆունկցիոնալ խմբերով պայմանավորված ինդուկցիոն էֆեկտի ազ-դեցությունը բավականին զգալի է և դրանով է բացատրվում ացետիլենային միացությունների պոլիմերացման ընդունակության կախվածությունը եռակի կապի պոլյարացման աստիճանից: Ստացված պոլիմերները բնութագրված են էՊԻ սպեկտրների տվյալներով և էլեկտրոհաղորդականություններով:

POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED ACETYLENIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF PALLADIUM CHLORIDE

L. A. AKOPIAN, I. S. TSATURIAN, S. B. GUEVORKIAN and S. G. MATSOYAN

The polymerization of certain propargylic, butynylic and bromo-ethynylic compounds in the presence of PdCl₂ in dimethylformamide has been studied. The influence of the inductive effect conditioned by the functional groups in β-position in regard to the triple bond has been found to be very effective. The dependence of the polymerization ability of the acetylenic compounds upon the polarization degree of the triple bond may be explained by this fact. The polymers obtained have been characterised by EPR and electroconductivity data.

1. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкоян, С. Г. Мацюян, ВМС, А17, 2517 (1975).
2. Н. М. Соболева, Т. Ф. Карпенко, Г. Ф. Дворко, ДАН УССР, Б6, 542 (1973).
3. J. M. Hellbron, E. R. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946. 28.
4. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, ВМС, 8, 1642 (1964).
5. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, ОХН 1980, 693.
6. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 212.
7. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 79 (1947).
8. K. E. Schulte, K. P. Reiss, Chem. Ber., 87, 964 (1954).
9. G. F. Hennion, Floyd P. Kupletski, J. Org. Chem., 18, 101 (1953).
10. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, ЖОХ, 27, 2629 (1957).
11. A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1009.
12. L. F. Hatch, W. E. Blankenstein, Shih Hsi Chu, J. Org. Chem., 23, 397 (1958).
13. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 1068 (1977).
14. И. Н. Назаров, Г. А. Швахгеймер, ЖОХ, 29, 457 (1959).
15. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 3, 259 (1948).
16. L. F. Hatch, L. E. Kidwell, J. Am. Chem. Soc., 76, 289 (1954).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, 607—610 (1982 г.)

УДК 54.541.64/678+547.58:586.1.5.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНГИДРИДОВ ИЗОМЕРНЫХ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, В. Б. ГАВАЛЯН,
Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VI 1981

Проведена полимеризация ангидридов изомерных винилбензойных кислот (АВБК), а также сополимеризация АВБК со стиролом. Показано, что как при полимеризации, так и при сополимеризации образуются исключительно нерастворимые термостойкие полимеры.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 2.

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают вопросы, связанные с изучением закономерностей трехмерной полимеризации дивинилных соединений ароматического ряда и свойств образующихся при этом полимеров. Высокая термостабильность, неплавкость, стойкость к действию различных агрессивных сред делают этот тип полимеров весьма интересным.

В продолжение исследований в области синтеза и полимеризации производных стирола представлялось интересным осуществить синтез ангидридов изомерных винилбензойных кислот (АВБК), изучить их радикальную полимеризацию и некоторые свойства образующихся при этом полимеров.

Синтез указанных ангидридов осуществляли взаимодействием хлорангидридов винилбензойных кислот с соответствующими кислотами в эфирном растворе в присутствии пиридина [1].