

ՊՈԼԻԷԴՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ
VII. ԱԶԱԴԱՄԱՆՏԱՆՆԵՐԻ ՕՂԱԿԻ ԲԱՑՈՒՄ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԿԱՌՆ ԱՆՀԻԴՐՈԻԴՆԵՐՈՎ

Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Գ. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարբոնաթթուների և մեթիլածխաթթվի կամ մրջնաթթվի և քացախաթթվի խառն անհիդրիդների ազդեցության տակ տեղի ունի 1,3-դի-, 1,3,5-տրի- և 1,3,5,7-տետրաազաադամանտանների օղակի բացում 3,7-դի-, 1,3,7-տրի- և 1,3,5,7-տետրաազաբիցիկլո[3.3.1] նոնանների և հեքսահիդրո-սիմ-տրիազինի ածանցյալների առաջացմամբ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF POLYHEDRAL COMPOUNDS

VII. RING OPENING OF AZAADAMANTANES BY MEANS OF MIXED ANHYDRIDES

Ts. Ye. AGAJANIAN, G. L. ARUTYUNIAN, G. G. MINASSIAN
and R. A. MOVSESSIAN

It has been shown that ring opening of 1,3-di-, 1,3,5-tri- and 1,3,5,7-tetraazaadamantanes takes place by the action of mixed carboxylic and methylcarbonic or formic and acetic acid anhydrides with the formation of 3,7-di-, 1,3,7-tri- and 1,3,5,9-tetraazabicyclo-(3,3,1)nonanes and hexahydro-symn-triazine derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Շ. Ե. Ագաջանյան, Բ. Ա. Մովսեսյան, Արմ. քիմ. ժ., 35, 398 (1982).
2. S. Chiavarelli, G. Settlemj, Gazz. Chim. Ital., 88, 1234 (1958).
3. E. B. Hodge, J. Org. Chem., 37, 329 (1972).
4. M. Dominikiewicz, Arch. Chem. Farm., 2, 78 (1935); C. A., 30, 1029 (1936).
5. Շ. Ե. Ագաջանյան, Գ. Գ. Մինասյան, Արմ. քիմ. ժ., 35, 315 (1982).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 672—675 (1983 г.)

УДК 66.095.264 : 547.316.4

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. Г. ГРИГОРЯН, В. М. КОБРЯНСКИЙ, А. М. АРЗУМАНЯН
и А. А. МАТНИШЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 XI 1982

Исследована катионная полимеризация винилацетиленов в присутствии серной, полифосфорной и льняных (SnCl₄, TiCl₄, SbF₅) кислот. Показано, что реакция осуществляется преимущественно в положениях 1,4 с дальнейшей прототропной изомеризацией полимера в полиен. Получены новые органические полупроводники.

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

Радикальная полимеризация винилацетилена (ВА) и его производных осуществляется в сравнительно мягких условиях [1]. Поэтому описанная в работе [2] катионная полимеризация винилацетиленовых соединений, осуществленная при сравнительно высоких температурах, осложнена радикальными процессами. Лестничная полициклическая структура, предложенная авторами, не объясняет ряда особенностей этих полимеров [2, 3].

Нами исследовалась катионная полимеризация ВА в условиях, исключающих протекание радикальных процессов. Полимеризация ВА осуществлялась в цельнопаянной дегазированной системе при $-70 \div +20^\circ$ со специально очищенными реагентами. Выход полимера ВА в присутствии серной кислоты больше, чем в присутствии полифосфорной (ПФК) и повышается в ряду применяемых льюисовых кислот: SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5 , причем пятифтористая сурьма способна вести полимеризацию ВА с достаточной скоростью уже при -70° .

В случае применения H_2SO_4 и ПФК реакцию проводили на границе раздела фаз с ароматическим углеводородом (бензол, толуол), в котором растворялся мономер. Реакция осуществлялась в диффузионной области и поэтому скорость ее зависит от интенсивности перемешивания (табл.).

Таблица

Катионная полимеризация ВА

Катализатор	Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	Время, ч	Выход полимера, %	Цвет	Растворитель
ПФК	5 20	5 5	6 10	темно-коричн.	т. р. т. р.
H_2SO_4	5 5	5 5	31* 91**	черный черный	р. в ацетоне р. в ДМФА, спирте
TiCl_4	5 5	5 15	54 90***	черный коричневый	н. р. н. р.
SnCl_4	5	20	5	коричневый	т. р.
SbF_5	5 -70	5 5	100 60	коричневый коричневый	н. р. н. р.

* Без перемешивания. ** С перемешиванием. *** Ступенчатое добавление катализатора.

Комплексообразованием полимера ВА с TiCl_4 можно объяснить ингибирование полимеризации при достижении 50% конверсии в присутствии даже 100 мол. % катализатора. Однако выход полимера можно довести до 90% ступенчатым добавлением TiCl_4 после удаления полимера из реакционной смеси (рис.).

По данным элементного анализа, образующиеся полимерные комплексы имеют состав: $(\text{C}_4\text{H}_4)_{0,88} [\text{TiCl}(\text{OH})_2]_{0,12}$.

Кислоты, как правило, образуя с полимерной фазой комплексы, являются одновременно допирующими агентами. Особенно интересны до-

пированные серной кислотой и пятифтористой сурьмой полимеры ВА, обладающие высокими значениями удельной электропроводности ($\sigma = 10^{-2} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Цвет полимеров в зависимости от степени допирования и структуры меняется от желтого до черного.

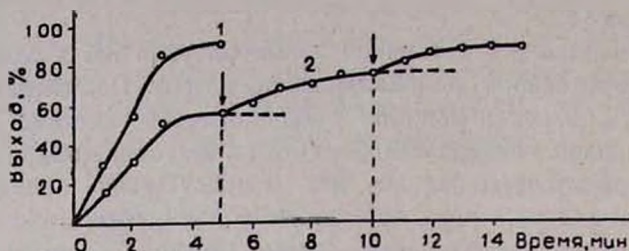
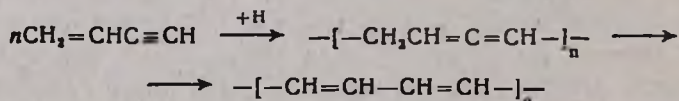


Рис. Зависимость выхода полимера ВА от времени полимеризации: 1 — H_2SO_4 , 2 — TiCl_4 , ↓ — добавление 4.56 мол. % TiCl_4 в фильтрат.

Полимеры ВА, полученные в присутствии TiCl_4 и SbF_5 , не растворимы в органических растворителях, в отличие от продуктов, полученных на SnCl_4 и ПФК, быстро теряющих растворимость после выделения. В то же время полимеры ВА, полученные под действием H_2SO_4 , стабильны как в растворе, так и в твердой фазе и после удаления допирующего агента газообразным аммиаком, при этом первоначальный черный цвет меняется на коричневый, причем, как правило, не удастся полностью удалить допирующий агент.

Полученные полимеры парамагнитны и дают узкие сигналы ЭПР с шириной 7—8 Э, соответствующие концентрациям ПМЦ $10^{16} - 10^{19} \text{ спин/г}$.

В ИК спектрах всех полимеров присутствует широкая полоса поглощения в области $1610 - 1670 \text{ см}^{-1}$ с размытым максимумом, характерная для сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей, и отсутствуют полосы поглощения ацетиленовой группы в области 3300 см^{-1} . Следует указать, что допированные полимеры ВА характеризуются повышенным фоном поглощения. Отсутствие полос поглощения группы CH_2 в ИК спектрах полимеров ВА и присутствие четкой полосы поглощения аллена в области 1950 см^{-1} в случае SnCl_4 , а также TiCl_4 , позволяют предположить, что ениновая система в ВА раскрывается в условиях катионной полимеризации преимущественно в положениях 1,4 с дальнейшей прототропной изомеризацией в полиен, особенно легко протекающей под действием больших количеств кислот.



Экспериментальная часть

ВА очищали пропусканием через последовательно соединенные колонки, заполненные КОН, P_2O_5 и активированным углем с дальнейшей многократной перегонкой и дегазацией в вакууме (10^{-4} мм).

SbF_5 и SnCl_4 очищали дегазацией и перемораживанием в вакууме (10^{-4} мм). Полифосфорную кислоту фирмы «Merk», содержащую 84% P_2O_5 марки «ос.ч.» и серную кислоту марки «ос.ч.», использовали после дегазации.

ИК спектры образцов снимали на спектрометре «Specord UR-75» в таблетках с KBr, спектры ЭПР—на спектрометре «РЯ-06», эталон ДФПГ.

Полимеризация 0,1 моля ВА проводилась в цельнопаянной установке при температуре от -70 до $+20^\circ$ в 20 мл бензола (в случае SbF_5 в массе) в присутствии 100 мол. % катализатора. Система предварительно дважды заполнялась очищенным от кислорода аргоном и откачивалась в вакууме 10^{-3} мм. Содержание кислорода в реакционной среде не превышало 0,01%.

Полимеры, полученные в присутствии ПФК и H_2SO_4 , выделяли осаждением и тщательной промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции. Продукт, полученный в присутствии серной кислоты, дополнительно очищали переосаждением из раствора в диоксане гексаном; $[\eta] = 0,046$ дл/г в ДМФА при 25° .

Продукты, полученные в присутствии TiCl_4 и SnCl_4 , промывали конц. соляной кислотой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полимер ВА, полученный в присутствии SbF_5 , промывали 10% раствором KF, конц. соляной кислотой, дистиллированной водой, 20% раствором KOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полимеры сушили при 20° в вакууме 10^{-4} мм.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԿՈՐԲԱՆՍԿԻ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ Ե Զ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետիլենի կատիոնային պոլիմերացումը ծծմբական, պոլիֆոսֆորական և Լյուիսի թթուների (SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5) ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այն ընթանում է առավելապես 1,4-ուղղությամբ, հետագա պրոտոտրոպային իզոմերացումով մինչև պոլիեն:

CATIONIC POLYMERIZATION OF VINYLACETYLENE

S. G. GRIGORIAN, V. M. KOBRIANSKY, A. M. ARZUMANIAN
and A. A. MATNISHIAN

The cationic polymerization of vinylacetylene in the presence of sulfuric, polyphosphoric and Lewis acids (SnCl_4 , TiCl_4 , SbF_5) has been investigated and it has been shown to proceed preferably at 1,4 position followed by a prototropic isomerization to polyene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Моцоян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
2. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихан, ВМС, Б13, 569 (1971).
3. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 626 (1980).