

ЦИКЛОЛИНЕЙНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. АКОПЯН, Г. В. АМБАРЦУМЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и Э. В. ОВАКИМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Исследованы закономерности совместной полимеризации моно- и диацетиленовых мономеров в присутствии хлористого палладия. Изучены некоторые свойства полученных циклолинейных полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее было показано, что 1,6- и 1,8-диацетилены в среде пиридина или ДМФА под действием хлористого палладия подвергаются циклополимеризации с образованием растворимых полисопряженных циклополимеров [1—4]. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей совместной полимеризации моно- и диацетиленовых мономеров.

Были выбраны две пары—дипропаргиланилин-пропаргильный спирт и дипропаргилмалоновый эфир-диэтилпропаргиламин. Сополимеризацию ацетиленовых соединений в суммарном количестве 0,03 моля проводили в 20 мл ДМФА в присутствии 0,0009 моля хлористого палладия при 150°. Сополимеры выделяли и очищали 2-кратным осаждением из раствора в ДМФА водой и сушили при 54° и $1,6 \cdot 10^3$ Па.

Дипропаргиланилин-пропаргильный спирт. Дипропаргиланилин в принятых условиях полимеризуется по циклическому механизму с образованием исключительно растворимого циклополимера [5]. Пропаргильный спирт в аналогичных условиях приводит к нерастворимому полимеру [6]. Как показали исследования (табл. 1), при совместной по-

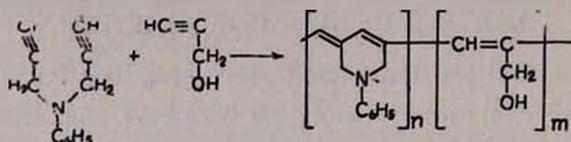
Таблица 1

Совместная циклолинейная полимеризация дипропаргиланилина (ДПА) и пропаргильного спирта (ПС). Приведены данные по растворимым фракциям

Молярное соотношение ДПА : ПС	Общий выход, %	Выход растворимой фракции, %	Содержание азота, %	Содержание ДПА, мол. %	Содержание ПС, мол. %	$[\eta]$ в ДМФА при 20°	M_n
1 : 9	95,3	19,2	3,22	17,4	82,6	0,210	5830
3 : 7	93,0	72,9	5,10	34,9	65,1	0,140	3890
5 : 5	91,0	81,9	6,34	52,0	48,0	0,094	2280
7 : 3	91,0	86,9	7,26	70,4	29,6	0,072	1460
9 : 1	92,2	89,1	8,10	93,8	6,2	0,064	880

лимеризации дипропаргиланилина и пропаргильного спирта при всех соотношениях мономеров образуются как растворимые, так и не растворимые в ДМФА фракции сополимеров, суммарный выход которых

превышает 90%. Увеличение молярной доли дипропаргиланилина в исходной смеси приводит к резкому возрастанию количества растворимой фракции. Молекулярные массы растворимых фракций закономерно



растут с увеличением доли пропаргилового спирта в сополимере. Как было отмечено выше, гомополимер пропаргилового спирта нерастворим, что не позволяет определить его молекулярную массу. Нами была найдена корреляция между логарифмом среднечисловой молекулярной массы растворимых фракций и их составом. Прямолинейная зависимость между указанными параметрами позволяет ориентировочно оценить молекулярную массу полипропаргилового спирта (рис.). Экстраполяция прямой до 100% содержания пропаргилового спирта в полимере дает для молекулярной массы гомополимера пропаргилового спирта значение 9100.

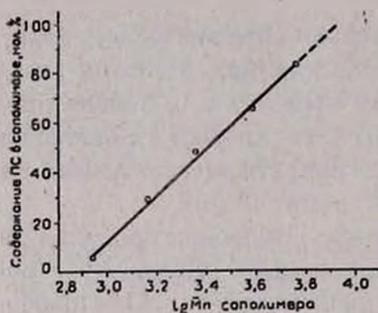
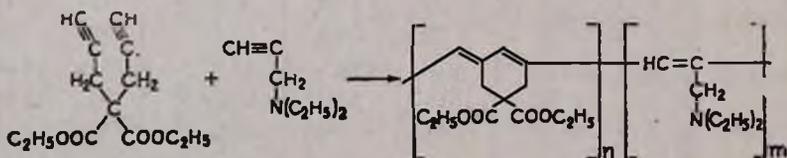


Рис. Зависимость между логарифмом среднечисловой молекулярной массы растворимых фракций сополимеров дипропаргиланилина и пропаргилового спирта и их составом.

Дипропаргилмалоновый эфир-диэтилпропаргиламин. Дипропаргилмалоновый эфир отдельно полимеризуется по циклическому механизму с образованием растворимого полимера [3]. К растворимому полимеру приводит также полимеризация диэтилпропаргиламина, однако при этом выходы полимера не превышают 10% [5]—диэтилпропаргиламин в принятых условиях проявляет себя как пасивный ацетиленовый мономер. Естественно, совместная циклолинейная полимеризация дипропаргилмалонового эфира с диэтилпропаргиламином приводит к растворимым полимерам, при этом выходы сополимеров закономерно умень-



шаются по ходу увеличения доли диэтилпропаргиламина в исходной смеси (табл. 2).

С увеличением доли диэтилпропаргиламина растут молекулярные массы сополимеров (судя по вязкостям). Несмотря на то, что диэтил-

пропаргиламин полимеризуется плохо, однако легче вовлекается в совместную циклолинейную полимеризацию, причем тем больше, чем меньше его доля в исходной мономерной смеси. Так, степень превращения диэтилпропаргиламина растет от 6,5 до 95,9% по мере уменьшения его доли от 90 до 10 мол. % в исходной смеси.

Таблица 2

Совместная циклолинейная полимеризация дипропаргилмалонового эфира (ДПМЭ) и диэтилпропаргиламина (ДЭПА)

Молярное соотношение ДПМЭ : ДЭПА	Выход сополимера, %	Содержание азота, %	Содержание ДЭПА, мол. %	$[\eta]$ в ДМФА при 20°	% превращения ДЭПА
1:9	18,5	3,59	45,0	0,093	6,5
3:7	25,8	3,35	43,5	0,081	13,1
5:5	64,3	2,87	38,6	0,072	45,8
7:3	85,2	1,60	23,6	0,065	64,5
9:1	92,5	0,65	10,4	0,062	95,9

Все полученные циклолинейные сополимеры представляют собой темноокрашенные порошки. В их ИК спектрах полностью отсутствуют поглощения $C \equiv CH$ групп, что свидетельствует о том, что исследованные изолированные диацетилены участвуют в сополимеризации по циклическому механизму, иначе надо было бы ожидать образование трехмерных нерастворимых сополимеров. В пользу истинной сополимеризации говорят также полученные закономерности. Кроме того, для этих двух пар отдельные образцы среднего состава были растворены в подкисленной воде и осаждены водным аммиаком, и при этом содержание азота в них не менялось. В случае смеси гомополимеров это привело бы к разделению азотсодержащего гомополимера и, следовательно, к повышению содержания азота в переосажденном образце.

Благодаря полисопряженной системе полученные циклолинейные сополимеры парамагнитны и дают сигнал ЭПР с $g \approx 2$; концентрация неспаренных электронов $10^{15} - 10^{17}$ спин/г, ширина сигнала 4,5—7,7 Э. Электропроводность сополимеров ($< 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) ниже ожидаемых величин. По-видимому, на электропроводность полисопряженных систем отрицательно сказывается разноразность полимерной цепи.

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼԱԳԾԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Լ Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ

Հետազոտված են մոնո- և դիացետիլենային մոնոմերների երկու զույգի՝ դիպրոպարգիլանիլին-պրոպարգիլային սպիրտ և դիպրոպարգիլմալոնային և թեր-դիէթիլպրոպարգիլամին, ցիկլագծային համապոլիմերման օրինաչափությունները: Պոլիմերումն իրականացված է պալադիումի քլորիդի ներկայությամբ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում 150°-ում:

Առաջին զույգի համար գտնված է ուղղագծային կախվածություն համապուրիմերի միջին թվային մոլեկուլային մասսայի լոգարիթմի և կազմության միջև, որը հնարավորություն է տվել գնահատել պրոպարգիլային սպիրտի պուրիմերի մոլեկուլային մասսան, որը հայտնի չէր վերջինիս անլուծելիության պատճառով:

Յույց է տրված, որ դիէթիլպրոպարգիլամինը՝ շնայած պասիվ մոնոմեր է, սակայն հեշտությամբ ենթարկվում է համապուրիմերման:

Ուսումնասիրված են ստացված համապուրիմերների որոշ հատկությունները:

THE CYCLOLINEAR COPOLYMERIZATION OF ACETYLENIC COMPOUNDS

L. A. AKOPIAN, G. V. AMBARTSUMIAN, S. B. GUEVORKIAN
and E. V. OVAKIMIAN

The cyclolinear copolymerization of two pairs of mono and diacetylenic monomers, i. e. dipropargylaniline — propargylic alcohol and dipropargylmalonate — diethylpropargylamine in the presence of palladium chloride in DMF has been investigated. A direct relation between the logarithm of the mean value and copolymer composition has been found in the case of the first pair.

This has rendered possible to estimate the molecular weight of the propargyl alcohol polymer, recently unknown because of its insolubility. It has been shown that diethylpropargylamine undergoes copolymerization readily though it is known to be a passive monomer.

Certain properties of the copolymers thus obtained have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, ВМС, 19А, 271 (1977).
2. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацоян, ВМС, 19А, 1068 (1977).
3. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, М. С. Мацоян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 30, 771 (1977).
4. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 31, 510 (1978).
5. Г. В. Амбарцумян, С. Б. Геворкян, В. Г. Харатян, В. Б. Гавалян, А. А. Саакян, С. Г. Григорян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 36, (1983).
6. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, ВМС, 17А, 2517 (1975).