

Армянский химический журнал, т. 41, № 9, стр. 587—590 (1988 г.)

УДК 678.685.284

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА НА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАХ МОЛИБДЕНИЛА, ВАНАДИЛА И ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ И В ОТСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ

Н. А. ДУРГАРЯН, Е. В. ВАРЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 X 1986

В последние десятилетия сильно возрос интерес к полисопряженным полимерам в связи с их применением в качестве полупроводниковых и термостойких материалов, стабилизаторов, в спецтехнике и т. д. При этом особое внимание уделяется линейно растворимым полисопряженным полимерным системам.

Ряд работ посвящен полимеризации пропаргилового спирта (ПС). Описана полимеризация ПС в присутствии солей переходных металлов и их комплексов с фосфинами, например, $Ni(CO)_2 \cdot 2PR_3$ [1] или $NiVg_2 \cdot 2Pv_3$ и др. [2], в органических растворителях, в присутствии и в отсутствие восстановителей, под давлением и без него. В результате получены нерастворимые полимеры, либо их смеси с циклическими тримерами с невысокими выходами. Образование нерастворимого полимера наблюдалось также при полимеризации ПС над пятихлористым молибденом, нанесенным на лигнин или каолин [3]. Изучена полимеризация ПС в условиях гомогенного катализа в пиридине и ДМФА в присутствии хелатов никеля [4] с образованием полисопряженных полимеров. Установлено, что полимеризация прекращается на глубинах превращения 40%, что объяснено ингибирующим действием полученного полимера, образующего комплекс с катализатором. Высокие выходы полипропаргилового спирта получены при полимеризации ПС при 120—140 над хлористым палладием в пиридине, играющем роль как лиганда, так и растворителя [5]. Полученный полимер после выделения из раствора структурируется, что делает невозможным его применение.

Образование растворимых полимеров ПС в присутствии серной кислоты, гидроокисей и алкоголятов щелочных металлов описано в работах [6, 7]. В работе [8] указывается на образование в случае щелочных катализаторов при 80—100° гребневидных полимеров (выход 11—61%) с эфирными связями путем полиприсоединения гидроксильных групп по тройной связи.

Учитывая большой интерес, проявляемый к полисопряженному полимеру ПС, представлялось интересным изыскание новых, более эффективных катализаторов для полимеризации ПС.

Настоящая работа посвящена изучению поведения ПС в присутствии ацетилацетонатов молибдена (ААМ), ванадила (ААВ) и железа (ААЖ), их смесей с трифенил- и трибутилфосфинами, а также в присутствии фосфинов.

Проведенные исследования показали, что в процессе полимеризации образуются растворимые и нерастворимые полимеры с системой сопряженных двойных связей. В ИК спектрах этих полимеров присутствует широкая полоса поглощения при $1580-1640\text{ см}^{-1}$, характерная для полисопряженных систем.

Таблица

Полимеризация ПС на ацетилацетонатах в присутствии и в отсутствие третичных фосфинов (время полимеризации 18 ч)

№ пп	Катализатор, количество по мономеру, мол. %		Температура, °C	Выход, %		Электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
	ацетилацетонат	фосфин		растворимый	нерастворимый	до допирования	после допирования
1	4,5 MoO_2 (асас) ₂		-10	—	—		
2	4,5 "		28	—	—		
3	4,5 "		55	25,5	53,6	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
4	4,5 "		94	6,5	84,5	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
5 ^a	4,5 "		55	3	—		
6 ^b	4,5 "		55	30	—	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
7 ^b	4,5 "		55	58	27		
8	2,0 "		94	—	68,2	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
9	4,5 "	2,5 Ph_3P	55	35,4			
10	4,5 "	2,5 Ph_3P	94	50	41		
11	4,5 "	3,1 Bu_3P	94	27,3	50		
12	4,5 "	2,8 Bu_3P	55	31	—	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
13	3,5 VO (асас) ₂		94				
14	3,5 "	2,5 Bu_3P	94	9	—		
15	5,1 "	2,5 Bu_3P	55	13,7	—		
16	5,1 "	2,5 Ph_3P	94	18	—		
17	3,5 "	2,5 Ph_3P	55	12,7	—		
18	3,5 "	2,5 Ph_3P	94	18,2	—		
19	3,7 Fe (асас) ₃		94	—	—		
20	3,5 "	2,5 Ph_3P	94	25,4	—		
21	3,5 "	2,5 Bu_3P	55	24,5	—		

* $\eta=0,1$ (ДМФА, 25°). ** $\eta=0,05$ (ДМФА, 25°)

а — ДМФА — 5 мл, б — бензол — 5 мл, в — этанол — 4 мл.

В таблице приведены результаты полимеризации ПС над указанными катализаторами при различных температурах в присутствии и в отсутствие растворителей.

Как видно из полученных данных, из примененных катализаторов наибольшей активностью обладает ААМ в количестве 4,5 мол. % от ПС. Оптимальная температура при этой концентрации катализатора—94°. Выход полимера в этих условиях составляет 91%, из них 6,5% растворимого и 84,5% нерастворимого полимера. С понижением температуры до 55° общий выход полимера понижается до 79,1%, однако доля растворимого полимера увеличивается до 25,5%. Дальнейшее понижение температуры приводит к сильному уменьшению выхода продукта. Наибольший выход растворимого полимера (58%) получается при проведении полимеризации при 55° в растворе этанола (количество нерастворимого полимера при этом—27%). Использование в качестве растворителя бензола приводит к образованию исключительно растворимого полимера с выходом 30%. В ДМФА образуется лишь незначительное количество полимера (3%). Добавка трифенилфосфина при 94° увеличивает выход растворимого полимера от 6,5 до 50% без изменений общего его выхода. В случае трибутилфосфина общий выход снижается до 77,3%.

При проведении полимеризации при 55° фосфин сильно понижает выход, приводя к исключительному образованию растворимого полимера.

В случае ААВ и ААЖ фосфиновые добавки, наоборот, способствуют полимеризации. На ацетилацетонатах этих металлов в отсутствие фосфинов полимеризация не протекает.

Исследования показали, что трибутил- и трифенилфосфины в отдельности не катализируют полимеризацию ПС.

Полученные полимеры представляют собой темно-коричневые порошки. Они обладают электропроводностью, характерной для полимерных полупроводников. Электропроводность полимеров ПС лежит в пределах 10^{-8} — 10^{-10} ом⁻¹.см⁻¹, а полимеров, допированных йодом, в пределах 10^{-6} — 10^{-7} ом⁻¹.см⁻¹.

По ИК спектроскопическим данным, в полимере имеются полосы поглощения при 1589—1640, 3250—3540, 2870—2930, 830, 1030—1060 см⁻¹, соответственно, характерные для сопряженной двойной связи ОН, -СН₂-, тризамещенной двойной связи, С—О-групп. В ИК спектрах нерастворимого полимера появляется полоса малой интенсивности в области 1150—1170 см⁻¹, которая дает возможность предположить, что сшивание в полимере происходит по С—О—С связям.

Экспериментальная часть

Для полимеризации использовали высушенный над MgSO₄ свежеперегнанный в атмосфере аргона ПС (т. кип. 111°/680 Торр, чистоту определяли ГЖХ). Электропроводность полимеров измеряли в специальной ячейке с радиусом 0,3 см, где создавали давление 500 кг/см², с помощью прибора тераомметр Е6—13. Толщина полимерных таблеток 0,11 см. ИК спектры снимали на приборе «Specord-75 IR» в вазелиновом масле, пленки из ДМФА и хлороформа. Ацетилацетонаты получали по методикам [9—11].

Полимеризация. Раствор ПС, катализатора и растворителя нагревали 18 ч в атмосфере аргона. Количества компонентов, температура процесса и выходы полимеров приведены в таблице. Полученные полимеры выделяли осаждением из реакционной смеси эфиром, очищали повторным осаждением из раствора ДМФА, а также промыванием водным раствором соляной кислоты (3 мл 33% раствора HCl и 13 мл воды). Полимеры сушили под вакуумом при 94°/2Торр до постоянного веса.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 3405110 (1968). США/Hecht, Otto F., Castaldi, Arthur P. — С. А., 1969, № 70, с. 4806.
2. Daniels W E. — J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2936.
3. Юсупбеков А. Х., Абдурахмедов Ш. Т., Арисланов С. С. — Сб. научн. тр. Ташкент. политех. ин-та, 1981, № 17, с. 326.
4. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Егурджян Ш. Т., Мацоян С. Г. — ВМС, 1975, № 17А, с. 1072.
5. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Жамкочян Г. А., Мацоян С. Г. — ВМС, 1975, № 17А, с. 2517.
6. Авт. свид. 798116 (1978), СССР/Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Мардоян М. К., Матевосян Р. О. — Бюлл. изобр. 1981, № 3.
7. Авт. свид. 554269 (1975), СССР/Акопян Л. А., Григорян С. Г., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1977, № 14.
8. Матнишян А. А., Григорян С. Т., Мкртчян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 584.
9. Bellst, № 1, p. 783.
10. Bellst, I, № 1, p. 782.
11. Bellst, II, № 1, p. 836.