

УДК 678+541.6+547.62

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, В. А. СЕРГЕЕВ,
В. К. ШИТИКОВ, М. Е. ВОЛЬШИН, И. С. КОЛОМНИКОВ

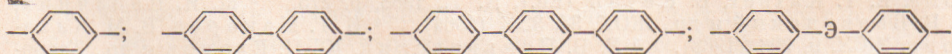
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ — НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Основным способом получения полимеров, содержащих ароматические группировки в основной цепи, является применение мономеров, содержащих в своей молекуле в готовом виде различные ароматические циклы. Таким образом были получены многочисленные полиэферы, полиамиды, полигетероарилены, полифенилены и другие классы полимеров ⁽¹⁾.

Для получения полифенилена применялись различные способы ⁽²⁾. Так, полифенилены получали путем поликонденсации дихлорбензола со сплавом металлических натрия и калия ⁽³⁾, с металлическим натрием ⁽⁴⁾, а также с порошком меди или с магнием и хлоридами тяжелых металлов ⁽⁵⁾. Кроме того, полифенилены получали путем разложения бисдиазосоединений ^(6, 7), а также окислительной дегидрополиконденсацией бензола ⁽⁸⁾ или каталитическим хлорированием бензола ⁽⁹⁾.

Гораздо менее многочисленными являются способы синтеза, основанные на использовании таких реакций, в процессе протекания которых возникают ароматические группировки. К числу подобных исследований относится работа Марвела ⁽¹⁰⁾, который получил полифенилен путем циклополимеризации 1,3-циклогексадиена и последующего дегидрирования образующегося полициклогексана с помощью хлоранила. Были сделаны также попытки получения ароматических полимеров и при помощи реакции Дильса — Альдера ⁽¹¹⁾.

С целью изыскания новых путей получения ароматических полимеров, мы обратились к реакции тримеризации ацетиленовых соединений, приводящей к образованию бензольных циклов ⁽¹²⁾. Давно известно, что сам ацетилен при нагревании превращается в бензол и его гомологи ⁽¹³⁾. Монозамещенные ацетилены в результате тримеризации образуют симметричные и несимметричные тризамещенные производные бензола ⁽¹⁴⁾. Недавно было показано, что тримеризация фенилацетилена и его гомологов легко протекает в присутствии различных комплексных катализаторов ⁽¹⁵⁾, включая катализаторы Циглера ⁽¹⁶⁾. Однако до последнего времени не было работ по тримеризации диэтинильных соединений с целью получения ароматических полимеров. Поэтому мы исследовали тримеризацию диэтинилбензола и ряда других диэтинильных соединений общей формулы: $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{Ar} - \text{C} \equiv \text{CH}$, где Ar:



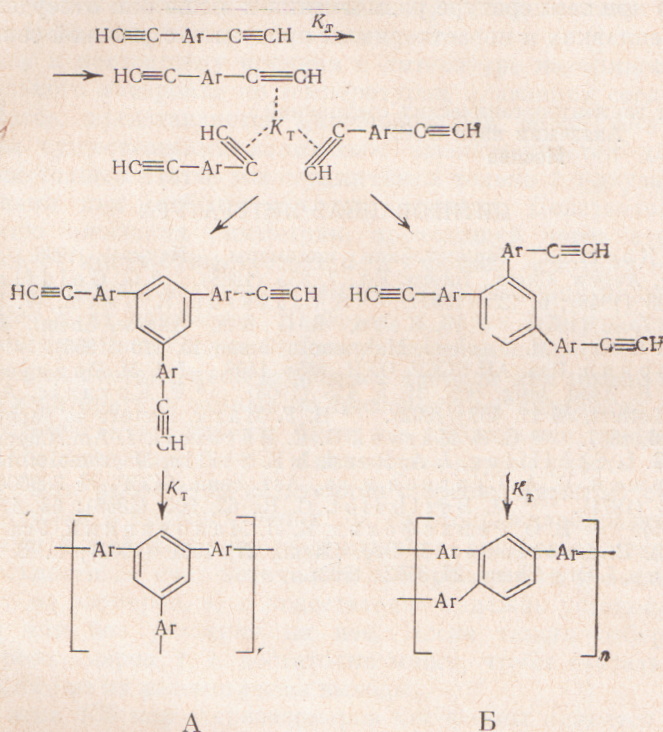
в последнем случае Э — это атом таких элементов, как кислород, сера и некоторые другие. В результате этого исследования мы нашли новый способ синтеза полифениленов, названный нами полициклотримеризацией.

Полициклотримеризация диэтинильных производных происходит в блоке или в растворе бензола, спирта и других растворителей, или в их смесях, в присутствии комплексных катализаторов. В качестве катализаторов были использованы различные комплексы кобальта и других переходных металлов, способные катализировать циклизацию ацетиленов в бензол и его производные.

Исследование и-к. спектров в процессе реакции показало, что имеет место падение интенсивности, соответствующей частоте, характерной для валентных колебаний СН у тройной связи (область 3300 см^{-1}). Исследование изменения спектра ядерного магнитного резонанса показало, что в ходе реакции полициклотримеризации происходит почти полное исчезновение частот водорода, стоящего у ацетиленовой связи, и усиление частот водорода, связанного с бензольным кольцом.

Молекулярный вес полимеров, полученных с помощью полициклотримеризации, зависит от условий реакции: продолжительности процесса, температуры, природы растворителя и концентрации раствора, а также от природы и количества катализатора.

Общую схему реакции полициклотримеризации диэтинильных соединений можно рассматривать как последовательную тримеризацию ацетиленовых групп, приводящую к росту, разветвлению и сшивке цепи*.

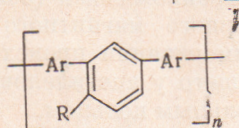
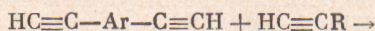


Образование 1,3,5- или 1,2,4-замещенных бензолов (А и В) при полициклотримеризации во многом зависит от природы металла катализатора и лиганда. Так, для катализатора типа $[(C_2H_5O)_3P]_4CoBr$ специальными опытами с фенилацетиленом было показано преимущественное (на 98%) образование 1,2,4-трифенилбензола. В связи с этим можно предполагать, что в процессе полициклотримеризации диэтинилбензола и его гомологов на этом катализаторе преимущественно образуются полимеры, содержащие 1,2,4-замещенные бензольные кольца (В).

Дальнейшее исследование реакций полициклотримеризации показало, что применение в качестве исходного продукта смеси диэтинильных производных с моноэтинильными позволяет регулировать разветвленность образующихся полимеров. В общем процесс совместной реакции полицикло-

* На схеме для наглядности условно изображен промежуточный комплекс трех этинильных групп с молекулой катализатора, хотя механизм реакции может включать иные промежуточные стадии.

тримеризации можно представить следующим уравнением:



Полифенилены, получаемые в результате проведения реакции полициклотримеризации, представляют собой окрашенные в коричневый цвет твердые вещества. Они размягчаются при температуре, лежащей в интервале 90—200°. С ростом молекулярного веса температура размягчения возрастает.

Интересной и важной особенностью полученных полифениленов является то, что при температуре размягчения и выше они отвердевают с образованием неплавких и нерастворимых продуктов с высокой термо- и теплоустойчивостью.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969. ² W. Reaol, D. Freitag, Angew. Chem., Intern. Ed., 7, 835 (1968). ³ G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93 (1949); 6, 125 (1951). ⁴ S. Claesson, R. Gehm, W. Kern, Makromol. Chem., 7, 46 (1951). ⁵ W. Kern, R. Gehm, Angew. Chem., 62, 337 (1950); W. Kern, R. Gehm, M. Seibel, Makromol. Chem., 15, 170 (1955). ⁶ В. П. Парини, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1499. ⁷ J. M. Panajotov, N. Kasabova, C. R. Acad. bulg. Sci., 21, 5, 455 (1968). ⁸ P. Kovacic, A. Kyriakis, Tetrahedron Letters, № 11, 467 (1962). ⁹ H. F. Mark, Lecture at Farbwerke Hoechst AG on Oct. 26, 1967. ¹⁰ C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., 81, 448 (1959). ¹¹ G. L. Schilling, J. A. Reed, J. K. Stille, Macromolecules, 2, 85 (1969). ¹² В. В. Коршак, В. А. Сепреев и др., Авт. свид. СССР, № 309606, 1968; Бюлл. изобр., № 22 (1971). ¹³ M. Berthelot, C. R., 62, 905 (1866); 63, 479, 515 (1866); 140, 910 (1905). ¹⁴ В. О. Рейхсфельд, Р. Л. Маковецкий, Усп. хим., 35, 1204 (1966). ¹⁵ L. B. Luttinger, J. Org. Chem., 27, 1591 (1962); L. B. Luttinger, E. C. Colthup, J. Org. Chem., 27, 3752 (1962).