

УДК 541.64; 547.31.

© 1991 г.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ДИАЦЕТИЛЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ НИТРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Грассо Р. П., Ландо Дж. В.

Синтезирован ряд диацетиленов с концевыми нитрильными группами общей формулы $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ и проведена их фотохимическая и термическая полимеризация. Показано, что полимеризация протекает топохимически по диацетиленовому типу, не затрагивая $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы. Найдено, что облученный образец с $n=8$ термохромен; предложена молекулярная интерпретация этого явления. Предполагается, что напряжения, возникающие в образце при твердофазной полимеризации, являются причиной низкой молекулярной массы и невысокого выхода полидиацетиленов.

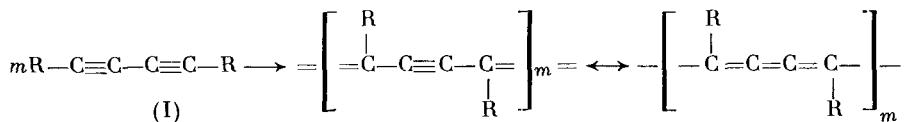
Библиография – 72 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1406
II. Синтез нитрильных диацетиленов	1409
III. Полимеризация нитрильных диацетиленов	1410
IV. Обсуждение результатов	1410

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация диацетиленов привлекла повышенный интерес прежде всего необычностью условий протекания – в твердой фазе [1–5]. Для инициирования ее было вполне достаточно просто подвергнуть кристаллы диацетиленового мономера высокоэнергетическому облучению (УФ, рентгеновскому, γ -лучами) или выдержать их при температуре ниже температуры плавления. Получающиеся таким образом полимеры высоко кристалличны, так как молекулы диацетиленовых мономеров во время полимеризации испытывают относительно малые перемещения. В результате образуются полностью вытянутые сопряженные основные цепи, что приводит к появлению глубокой окраски полимера



В последние годы стало известно о необычных свойствах полидиацетиленов, таких как электрическая проводимость, ферромагнетизм, термо/сольватохромизм, нелинейные оптические свойства [6–11]. Полимеризации ацетиленов также уделяется большое внимание – главным образом, благодаря относительно высокой электропроводности окисленных или восстановленных форм, полученных при этом органических материалов [12–14].

Наши предшествующие работы были посвящены полимерам семейства диацетиленов общей формулы $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$. Полимеры, полученные из этого класса мономерных диацетиленов, интересны не только с точки зрения полимерной физики и кристаллографии, но и

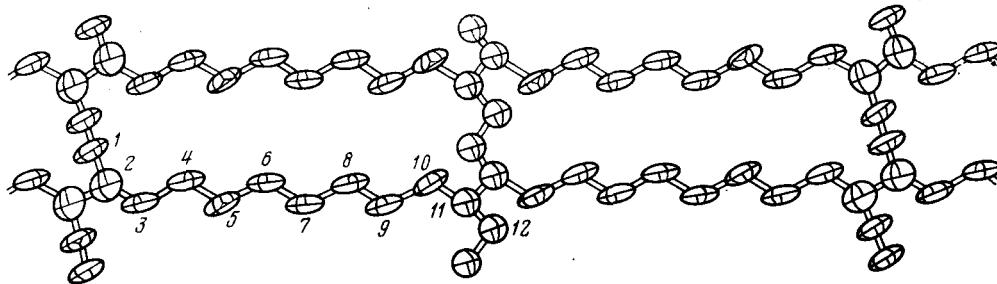
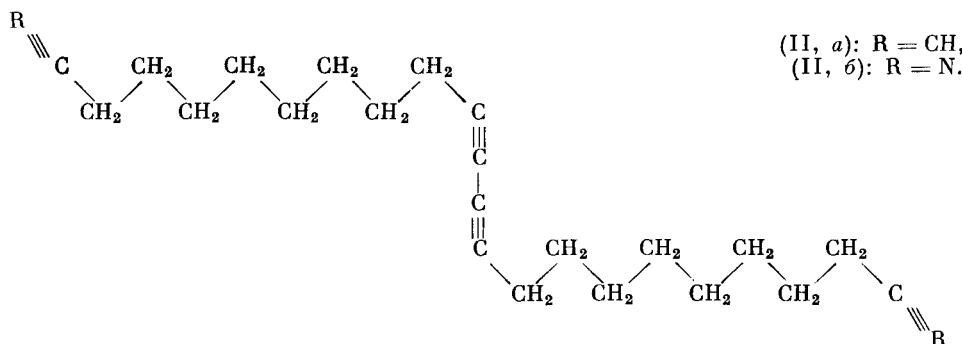


Рис. 1. Проекция на плоскость *ac* структуры заполимеризованного димера додекадиена-1,11. Обозначения: 1, 2 – атомы углерода ПДА-цепи; 11, 12 – атомы углерода ПА-цепи; 3–10 – атомы углерода CH_2 -групп

тем, что обладают рядом интересных свойств – электрической и оптической проводимостью [15–17].



В кристаллическом полимеризующемся димере додекадиена-1,11 (II, *a*) помимо полидиацетиленовой цепи возникает еще одна цепь – за счет полимеризации ацетиленовых групп соседних молекул по типу «голова к голове». Конечная структура состоит из слоев двумерных сеток полиацетиленовых (ПА) и полидиацетиленовых (ПДА) цепей, соединенных между собой мостиками из восьми метиленовых групп (рис. 1) [18]. Соседние слои сдвинуты друг относительно друга на половину параметра решетки вдоль оси «*a*», в результате чего образуется трехмерная структура, в которой полиацетиленовая цепь заключена между двумя полидиацетиленовыми цепями, и наоборот. Одно из возможных объяснений высокой электропроводности ($\sim 10^{-3}$ См/см) таких материалов при комнатной температуре основывается на результатах расчетов частичного заряда на атомах С и учете π -электронного перекрывания, что позволяет предложить механизм межслоевого «самодопирования» [16].

При работе с симметричными димерами типа (II, *a*) необходимо учитывать, что эти соединения относятся к алифатическим и не содержат полярных функциональных групп, вследствие чего предшествующая твердофазной полимеризации кристаллизация этих мономеров затруднена. Поэтому был разработан многоступенчатый путь синтеза таких димеров с целью получения химически чистых образцов, которые кристаллизуются легче, чем олигомерные смеси, полученные ранее в результате реакции конденсации в контролируемых условиях [17]. Однако способность к кристаллизации таких диацетиленов возросла незначительно, и требуемых для ряда исследований больших монокристаллов получить не удалось.

Рассмотрим теперь систему, аналогичную (II, a), в которой терминальные ацетиленовые группы заменены на нитрильные (II, б). Большая полярность нитрильных групп по сравнению с ацетиленовыми позволяет надеяться на возможность получения крупных монокристаллов этих полимеризующихся мономеров. Действительно, можно предположить, что по аналогии с димером *бис*-ацетилен (II, a) диацетиленовый димер (II, б) также будет полимеризоваться по механизму 1,4-присоединения, так как два димера (II, a) и (II, б) различаются лишь концевыми группами, которые существенно удалены от диацетиленовой группировки.

Цианогруппа была заполимеризована под действием катионных, анионных, радикальных и координационных катализаторов [19–23]. Интерес к таким нитрильным полимерам был вызван их возможным использованием в качестве электропроводных материалов. Однако измеренные значения электропроводности различных полинитрилов оказались не столь велики, как предполагалось (всего 10^{-8} – 10^{-6} См/см). Отчасти это результат низкой степени кристалличности образцов (следствие избытка степени свободы), что заложено в условиях полимеризации (в растворе или блоке).

Изучение радиационной химии CN-группы показало, что как и для ацетиленовой группы, основной реакцией в этом случае является присоединение по тройной связи. Большая часть работ в этой области была проведена на примере ацетонитрила (в твердофазном и жидкофазном вариантах). Хотя степень полимеризации нитрильных мономеров ниже, чем ацетиленовых, основным продуктом реакции является все же твердый полимер. Данные УФ- и ИК-спектроскопии полиацетонитрила согласуются с наличием в нем сопряженной $-\text{C}=\text{N}-$ -цепи [24, 25].

Пожалуй, наиболее интересным примером полимеризации CN-групп являются их превращения в полиакрилонитриле (ПАН) при 250 – 300°C . Первоначально было показано, что реакции CN-групп в ПАН и сополимерах акрилонитрила ответственны за изменение цвета этих полимеров при термообработке. Конечный материал (иногда называемый «черный орлон»), как правило, включал структуры, образовавшиеся в результате последовательных реакций 5–10 CN-групп.

Процесс окрашивания изучался с помощью разнообразных методов. Термический анализ показал, что в диапазоне 250 – 350°C наблюдается экзотермическая реакция [27, 28]. В то же время по данным термогравиметрического анализа полимер теряет 10% массы при 270°C . Спектрально установлено, что главными компонентами продуктов распада являются HCN и NH_3 . По-видимому, водород выделяется при более высокой температуре (450 – 700°C). В серии работ Колемана и сотр. [29–31] для исследования термоинициированной реакции использованы преимущества FTIR-спектроскопии. Было найдено, что интенсивность поглощения CN-групп непрерывно уменьшается со временем термодеструкции. Одновременно появляется ряд полос, отвечающих функциональным группам, образующимся по механизму, предложенному в [21].

Электропроводность пиролизованного в вакууме ПАН изучена Лернером [32]. С помощью FTIR-спектроскопии показано, что пиролизованный ПАН не поглощает иод до тех пор, пока число циклизованных сегментов не превысит пороговое значение 18, после чего иод адсорбируется полимером при комнатной температуре до содержания примерно двух атомов на цикл. Наибольшая проводимость пиролизованного ПАН, додированного иодом, достигала 10^{-2} См/см. Температурные измерения проводимости позволили определить энергию активации, которая оказалась равной 0,59 эВ. Рассчитанная при 20°C подвижность носителей заряда имела порядок $\sim 10^{-5}$ см 2 /(В·с), т. е. тот же, что и для других полимерных проводников, в частности слабо, додированного полиацетилене [33, 34].

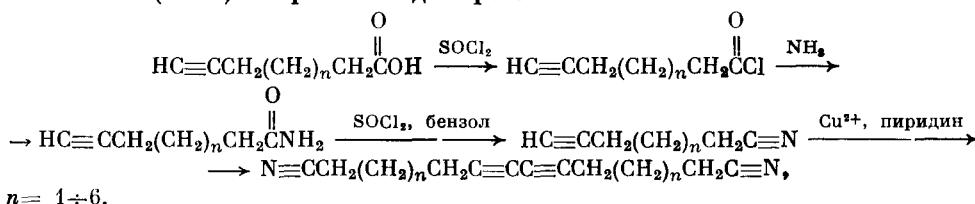
Предполагается, что проводимость пиролизованного ПАН, допированного иодом, имеет прыжковый механизм.

Все изложенное выше послужило основанием для постановки исследований полимеризации и свойств нитрильных производных диацетиленового ряда. При этом расчет делался на полярность и способность к полимеризации CN-группы, электрические свойства образующихся нитрильных полимеров и предположение о полном отсутствии взаимодействия между диацетиленовыми и нитрильными группами.

II. СИНТЕЗ НИТРИЛЬНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВ

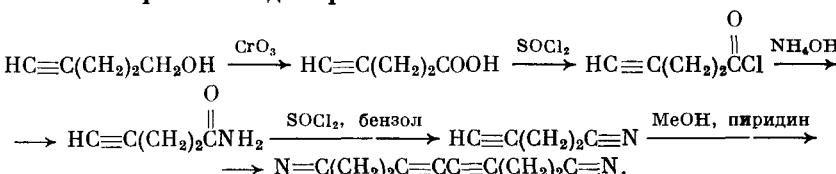
Для проведения более полного исследования желательно было иметь все члены семейства нитрилов диацетиленового ряда с числом метиленовых групп от 0 до 8. Соединения с числом метиленовых групп меньше 2 вследствие их повышенной реакционной способности синтезировали особым способом. Детальное изложение методов синтеза, использованных в настоящей работе, можно найти в [35]. Для рассматриваемых соединений было принято название «*n*-нитрильный димер», где *n* — число метиленовых групп между диацетиленовой и нитрильной группами.

Синтез (3—8)-нитрильных димеров.



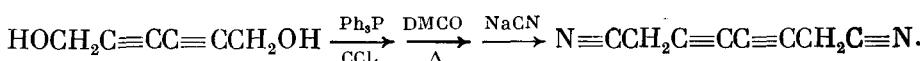
Амиды ацетиленовой кислоты получали по методу Бишопа [36]. Дегидратация амида в нитрил проводилась по методу Криницкого и Кархарта [37]. Выходы продуктов реакций — ~80 %. Ацетиленовый нитрил подвергался окислительной димеризации до целевого димера по модифицированной реакции Глязера [38]. Все вещества очищали хроматографически на колонках.

Синтез 2-нитрильного димера.



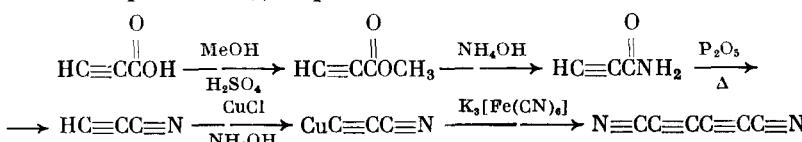
Окисление пентин-4-ола-1 в пентин-4-карбоновую кислоту проводили по методике Хейлброна и сотр. [39]. Кислоту была переведена в целевой продукт по схеме, описанной выше.

Синтез 1-нитрильного димера.



Диацетиленовый диол — гексадиин-2,4-диол-1,6 — непосредственно переводили в целевой динитрил замещением оксигруппы на нитрильную по способу, описанному Бреттом и сотр. [40].

Синтез 0-нитрильного димера.



Цианоацетилен, недоступный из коммерческих источников, был синтезирован по методу Мюре и Бонгранда [41]. Окислительная димеризация цианоацетиленов проведена по Брокману [42] с использованием промежуточно полученного медного ацетиленида.

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРИЛЬНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВ

Приготовление образцов. Проведены многочисленные попытки заполимеризовать синтезированные соединения по диацетиленовой и нитрильной функциональным группам. Образцы для твердофазной полимеризации готовились тремя способами и представляли собой либо макроскопические кристаллы, либо тонкую и толстую пленку микроскопических кристаллов. Спектральные исследования проводились на спектрометре Perkin-Elmer L9 в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра. Термические процессы регистрировались с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC-7, снабженного компьютером. Дифракция рентгеновских лучей измерялась на дифрактометре Philips (модель APD 3520) с использованием излучения $\text{Cu}K\alpha$ с Ni-фильтром.

УФ-полимеризация. УФ-облучение проводилось в атмосфере сверхчистого аргона на длине волны 254 нм с интенсивностью 1600 мкВт/см² и экспозицией 5, 10, 20 и 45 мин. Малая толщина образца обеспечивала минимальное влияние поверхностного поглощения УФ-света окрашенными продуктами реакции.

γ-Полимеризация. Для γ-облучения использовалась установка Gammacell 220 с ^{60}Co -источником. Интенсивность облучения в месте помещения образца составляла 48,2 крад/ч. Перед помещением в установку образец продувался сверхчистым аргоном и запаивался в стеклянную ампулу. Температура образца могла контролироваться внутри и снаружи.

Термическая полимеризация. Полимеризация при повышенной температуре проводилась в вакуум-печи. Перед нагреванием печь несколько раз продували сверхчистым аргоном и вакуумировали. Температура термообработки составляла 225, 250 и 300° С, а время 5, 15 и 30 ч.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

0-Нитрильный димер оказался нестабильным в условиях наших экспериментов и потому данные, характеризующие его способность к полимеризации, отсутствуют.

Хорошо известно, что и полидиацетилены, и полинитрилы сильно окрашены вследствие сопряжения в основной цепи. Поэтому отсутствие окрашенных продуктов после различных воздействий на 1-, 2-, 3- и 4-нитрильные димеры с большой вероятностью свидетельствует о том, что полимеризация в этих случаях не происходит. Кроме того, в этих случаях внешний вид диацетиленов до и после опытов одинаков. Это же подтверждается и идентичностью ИК-спектров мономера и облученных образцов во всем изученном диапазоне (3600–450 см⁻¹). Возможное объяснение полученных результатов будет дано позже. Основные результаты по полимеризации остальных кристаллических нитрилов диацетиленового ряда (с $n > 4$) приведены в таблице.

В общем, все использованные нами методы не привели к исчерпывающей полимеризации диацетиленовых и нитрильных групп.

В результате УФ-облучения кристаллических нитрильных димеров при пониженной температуре получены продукты, имеющие синий цвет в отраженном свете. При повышении температуры до комнатной наблюдался переход окраски от синей к красновато-оранжевой. При этом кристалл рассыпался на оранжевые частицы того же вида, что и выпадающие из кристаллизационного раствора димера или образующиеся при его плавлении (в зависимости от способа приготовления образца).

Опыты по полимеризации нитрильных димеров (II, б) с $n > 4$ и основные наблюдения

Обработка	Внешний вид образца после обработки	Физические характеристики продукта реакции	Спектроскопические данные для продукта реакции
УФ	Синий \rightarrow оранжевый (20° С)	Плавится, растворим	Нет связей $-\text{C}=\text{N}-$
γ -лучи	То же	То же	То же
УФ/ γ -лучи	»	»	»
Нагревание	Плавление/испарение	—	—
УФ/ γ -лучи/нагревание	Синий \rightarrow оранжевый \rightarrow черный	Нерастворим, аморфный	Нет связей $-\text{C}=\text{N}$ и $-\text{C}=\text{N}-$
<i>n</i> -Бутиллитий	Вязкая желтая жидкость	Не растворим в бензоле	Нет связей $-\text{C}\equiv\text{N}$

Окрашенный продукт был выделен с низким (2–3%) выходом и обладал достаточной растворимостью в обычных растворителях (например, в ацетоне, хлористом метилене, CCl_4 , ТГФ). Образцы для ИК-спектроскопии готовились нанесением пленок из раствора на пластиинки КВг. Полученные ИК-спектры не дали никаких свидетельств в пользу полимеризации по $-\text{C}\equiv\text{N}-$ -связи. Действительно, интенсивность полосы $-\text{C}\equiv\text{N}-$ -колебаний (2240 см^{-1}) относительно полосы колебаний алифатических С–Н-связей не изменялась во все время облучения. Кроме того, отсутствовали полосы поглощения, характерные для полинитрильной цепи (например, для сопряженных $-\text{C}=\text{N}-$ -групп при 1570 см^{-1} , для С=N-связей при 1640 – 1610 см^{-1} или для простых С–Н-связей при 1220 и 1145 см^{-1}) [28, 43].

В связи с тем, что окрашенный олигомерный продукт был растворим в ТГФ, удобным методом изучения полимеризационных процессов в ди-ацетиленнитрильных димерах оказалась гель-проникающая хроматография (ГПХ). Зависимость объем элюирования—молекулярная масса была откалибрована по стандартам на основе монодисперсного полистирола с использованием ТГФ в качестве растворителя. Максимальная степень полимеризации оказалась невысокой. Например, для 8-нитрильного димера она не превышала 12, если, конечно, калибровка данных ГПХ была проведена корректно в этой низкомолекулярной области.

Результаты, во многих отношениях аналогичные рассмотренным, были получены и при инициировании полимеризации γ -лучами. Синий образец, синтезированный при пониженной температуре, превращался в оранжевый при нагревании до комнатной температуры. По данным ИК-спектроскопии С≡N-группы заметно не изменялись. По растворимости и максимальной молекулярной массе олигомеры, полученные при УФ- и γ -облучении, не отличались друг от друга. Интересно отметить, что выход окрашенного продукта (во всех случаях низкий) был приблизительно одинаков при УФ- и γ -облучении для однотипных образцов, т. е. тип облучения не влиял на выход окрашенных продуктов. Однако во всех случаях выходы окрашенных продуктов при облучении тонких пленок были выше, чем при использовании толстых пленок или кристаллов. Так как главные различия этих образцов заключаются в величине удельной поверхности (поверхность на единицу объема), которая больше для тонких образцов, этот факт связан, по-видимому, с поверхностными свойствами. Конечно, он не может быть объяснен эффектом поверхностного поглощения облучения, так как проникающая способность γ -лучей намного больше, чем УФ-света. Однако связь с удельной поверхностью здесь несомненна, и это будет предметом дальнейшего обсуждения.

Для того чтобы заполимеризовать $C\equiv N$ -группы и повысить молекулярную массу и выход олигомеров, были использованы другие, более сложные методы твердофазной полимеризации. Сочетание УФ-облучения с последующим облучением γ -лучами при низкой температуре не вносит ничего нового по сравнению с каждым индивидуальным способом инициирования. Вопреки ожиданиям, термообработка нитрильных димеров в вакууме, аналогичная используемой для циклизации в ПАН, приводит к плавкому, без остатка возгоняющемуся материалу. УФ-облучение димеров с последующими γ -облучением и термообработкой дает черный продукт, который по данным дифрактометрии, является аморфным. Из-за нерастворимости этого продукта образцы для ИКС готовились в виде таблетки с КBr. Анализ ИК-спектров не подтверждает образования связей $-C\equiv N-$, хотя полоса поглощения $C\equiv N$ -группы при 2240 cm^{-1} отсутствует. Наличие широкой полосы с максимумом при 1636 cm^{-1} свидетельствует, по-видимому, о протекании реакции дегидроциклизации [26], приводящей к появлению $C=C$ -связей. В дальнейшем по этим ненасыщенным группам может проходить спшивание, вызываемое радикалами, которые, вероятно, образуются при повышенной температуре.

1. Термохромизм

Способность вещества к сдвигу максимума поглощения в УФ/видимой области с изменением температуры называется термохромизмом. Этот эффект обнаружен у большого числа полидиацетиленов (ПДА). Первоначально эти цветовые изменения в ПДА приписывали проявлению электронного перехода в основной цепи полимера [44]. Наглядно это можно было бы себе представить как мезомерное изменение структуры от ацетиленовой к бутатриеновой. Недавно было экспериментально доказано, что цветовой переход в облученных кристаллических диацетиленовых образцах имеет конформационную природу и связан с уменьшением эффективной длины сопряжения в основной цепи ПДА [45–47]. Это уменьшение сопряжения может быть следствием либо перехода кристалл–кристалл [48], либо разупорядочения гибких боковых групп [49]. Следует отметить, что переход «порядок–беспорядок» может быть вызван не только термической «раскристаллизацией» боковых групп, но и другими причинами, приводящими к увеличению энтропии или дезорганизации этих групп. В качестве примера рассмотрим случай, когда ПДА растворим. С уменьшением сольватирующей способности растворителя при прибавлении смещающегося с ним нерастворителя внутримолекулярные взаимодействия в полимере начинают преобладать над межмолекулярными (сольватацией), и основные цепи ПДА вновь становятся вытянутыми. При этом увеличивается эффективная длина цепи сопряжения и наблюдается батохромный (красный) сдвиг пика поглощения полимера в видимой области. Это обратимое изменение конформации ПДА, вызываемое растворителем, обычно обозначаемое как переход «клубок – стержень» [50], в большой степени зависит от природы цепи ПДА в растворе. Легкость обратимости этого перехода связана с наличием функциональных групп (например, уретановых, сложно-эфирных и т. п.), способных к внутримолекулярному взаимодействию. Хотя имеется много работ, в которых дается такое объяснение цветовому переходу, существуют работы, где это явление объясняют с других позиций – как результат превращений в изолированной цепи [51–54] или агрегации цепных молекул [55, 56].

Для ПДА наблюдались и необратимые цветовые переходы [57], например, в условиях полимеризации. Установлено, что твердофазная поли-

меризация ДА протекает с одновременным поворотом и трансляционным перемещением ДА-стержней [58]. Движение этих групп атомов в каждой реагирующей мономерной единице приводит к появлению больших напряжений в кристаллах некоторых ДА. Предполагается, что эти напряжения снимаются в процессе кристаллографических фазовых изменений и/или перехода порядок–беспорядок. Разупорядочение боковых групп может вызывать конформационное изменение основной цепи ПДА. Это приводит к уменьшению существующей длины цепи сопряжения и к цветовому переходу.

Нами установлено, что все диацетиленнитрильные соединения, способные к полимеризации, обладают подобными термохромными характеристиками. Далее будут рассмотрены результаты, полученные для наиболее удобного объекта – 8-нитрильного димера; во всех возможных случаях они будут обобщены и на другие соединения.

Как уже упоминалось, диацетиленнитрильные соединения, твердофазно заполимеризованные при пониженной температуре, имеют синюю окраску в отраженном свете. Нагревание полимера до комнатной температуры приводит к разрушению кристалла и переходу к продукту красновато-оранжевого цвета. Этот продукт выделяли и из раствора и наносили на кварцевую пластинку. По спектральным данным для красновато-оранжевого 8-нитрильного олигомера наименьшая энергия оптического перехода наблюдалась при 528 нм (18 900 см⁻¹).

Так как синяя фаза стабильна только при пониженной температуре, ее изотермический спектр не был получен из-за экспериментальных трудностей. Однако для синей фазы было записано несколько спектров с использованием быстрого сканирования в узком интервале. Объединение таких спектров, перекрывающих диапазон от 300 до 700 нм, позволило определить, что наименьшая энергия оптического перехода для синей фазы соответствует 628 нм (15 900 см⁻¹). Эти данные находятся в хорошем соответствии с тем, что сообщено для ПДА-кристаллов или пленок, обладающих цветовым переходом [59–62].

В ряде недавних исследований установлено, что оптический переход сопровождается потерей планарности основной цепи полимера [45, 59, 63]. Например, по данным ИКС в поли-ЗВСМИ (I, R=(CH₂)₃OCONHC··H₂COOC₄H₉) (см. с. 1406) происходит разрыв водородных связей и возникают «свободные» NH-группы. По данным ЯМР ¹³C пост-переходные изменения объясняются уменьшением степени делокализации π-электронов и цепи сопряжения [63].

Исследования, проведенные на оптическом микроскопе, снабженном нагревательным столиком, дополненные данными ДСК, показали, что температура цветового перехода (синий→красный) коррелирует с температурой плавления исходного димера. По-видимому, расплавленный димер может рассматриваться как растворитель для боковых групп полимера. Как будет видно из дальнейшего обсуждения, полимеризация приводит к появлению большого числа напряжений в образце. В какой-то момент эти напряжения «разряжаются» за счет разупорядочения боковых цепей, что, в свою очередь, уменьшает длину цепи сопряжения в ПДА. Однако структура исходного ДА (до полимеризации) не может быть восстановлена, вследствие чего переход красный→синий не реализуется.

Следует отметить, что в диацетиленнитрильных олигомерах наблюдается еще один цветовой переход – от красновато-оранжевого к желтому. Такой переход имеет место как в твердой фазе (термохромизм), так и в растворе (сольватохромизм). Более того, в отличие от рассмотренного выше перехода синий→красный, он обратим. Подобный переход зафиксирован в целом ряде ПДА, например в поли-ЗВСМИ, поли-4ВСМИ (I, R=(CH₂)₄OCONHCH₂COOC₄H₉), полимерах димеров α, ω-алкадиинов

[59, 62, 64, 65]. Предполагается, что низкотемпературный переход (синий \rightarrow красный) связан с «плавлением» боковых групп, в то время как высокотемпературный переход (красный \rightarrow желтый) вызван нарушением упорядоченности главной цепи ПДА.

2. Структурные исследования

Для понимания на молекулярном уровне причин столь невысоких выходов и молекулярных масс олигомеров нитрильных диацетиленов полезно было бы провести анализ молекулярных структур незаполимеризованного димера, твердых растворов в нем синей полимерной и красновато-оранжевой фаз, взяв в качестве модельного соединения 8-нитрильный димер.

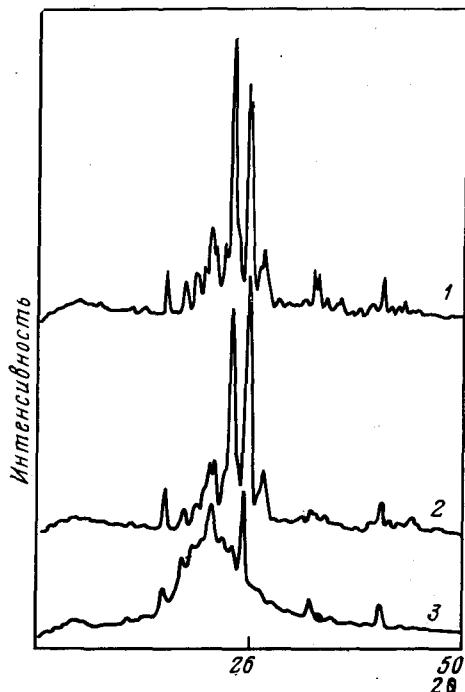


Рис. 2. Дифрактограммы незаполимеризованного 8-нитрильного димера (1) и его синей (2) и оранжевой (3) полимерных фаз

И незаполимеризованный димер, и частично полимеризованная синяя фаза претерпевают переход при нагревании их до комнатной температуры. Поскольку многочисленные попытки исследовать эти монокристаллы при пониженной температуре не удалось, нам пришлось ограничиться данными низкотемпературной дифрактометрии для поликристаллов. Красновато-оранжевая фаза возникала при нагревании синей фазы до комнатной температуры. Этот фазовый переход в полимере сопровождался плавлением димера (преобладающего компонента в образце). Заметим, что все образцы отличались довольно большим содержанием незаполимеризованного димера.

Результаты дифрактометрии представлены на рис. 2. Все три спектра количественно сопоставимы, так как для съемки были использованы примерно равные навески. Рефлексы на кривых 1 и 2 (для незаполимеризованного димера и синей фазы) по положению почти совпадают, но

для полимерной фазы они немного сдвинуты в сторону больших углов отражения, что свидетельствует о некотором уменьшении параметров решетки в облученном образце. Такое смещение обычно для твердофазной полимеризации ненасыщенных соединений. Для оранжевого образца, в отличие от первых двух, дифрактограмма содержит широкое аморфное гало с признаками тонкой структуры (рис. 2, кривая 3). Аморфная составляющая в основном относится к расплавленному димеру, присутствующему в образце, рефлексы соответствуют примерно тем же углам отражения, что и в синей фазе. Следует отметить некоторое увеличение межплоскостного расстояния d , что может быть связано с ослаблением структурных ограничений.

Нами были измерены расстояния d и определены параметры ячейки для исходного незаполимеризованного кристаллического 8-нитрильного димера:

$$a=26,03 \text{ \AA}, \quad \alpha=90,0^\circ$$

$$b=8,10 \text{ \AA}, \quad \beta=92,8^\circ$$

$$c=5,33 \text{ \AA}, \quad \gamma=90,0^\circ$$

Объем ячейки $1122,4 \text{ \AA}^3$.

Плотность $0,960 \text{ г/см}^3$.

Расчет рентгеновской плотности позволили определить, что в ячейку входят две молекулы димера. С использованием стандартных длин связей и углов были сконструированы шаровая и стержневая модели молекулы и на их основе построена элементарная ячейка. В каждом углу ячейки располагается по одной молекуле, центрированной по диацетиленовому фрагменту. Вторая независимая молекула может находиться в узле $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, или $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, или $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (в настоящее время невозможно более точно определить ее положение). Размеры ячейки допускают некоторое перекрывание нитрильных групп соседних молекул — либо вдоль оси c , либо вдоль оси b (рис. 3). В первом случае сильные полярные взаимодействия соседних CN-групп, по-видимому, стабилизируют структуру. Кроме того, надо учитывать, что межмолекулярные расстояния и ориентация диацетиленовых «стержней» в направлении полимеризации должны отвечать критериям Богмена [58] для твердофазной полимеризации ДА. Во втором случае также обеспечиваются стабилизирующие структуру полярные взаимодействия CN-групп, но для того чтобы эти группы заняли требуемые положения, необходимо повернуть ДА-стержни относительно оси c на больший угол, чем в предыдущем случае. Качественная оценка величины этого угла дает значение $\sim 57^\circ$, что исключает возможность полимеризации ДА в соответствии с критериями Богмена [58]. Между тем, экспериментально установлено, что 8-нитрильный димер полимеризуется, поэтому более предпочтительна первая модель.

Теперь можно перейти к выяснению причины столь низкой степени полимеризации нитрильных димеров. Из сравнения размеров кристаллов и скорости кристаллизации нитрильных димеров и их терминальных ацетиленовых аналогов следует, что полярные CN-группы сильно взаимодействуют друг с другом. Сила этого взаимодействия достаточно велика, чтобы рассматривать сближенные CN-группы как нековалентные «точки связывания». Полимеризация ДА-групп, начавшись, протекает с их вращением и трансляционным перемещением, но до определенного момента — из-за напряжений, которые возрастают по мере присоединения каждой новой молекулы к растущей цепи (несовместимость димера и полимера в матрице). Можно считать, что уменьшение свободной энергии, связанное с полимеризацией ДА-групп (и их необходимым движением), недостаточно для преодоления внутримолекулярного электростатического притяжения соседних CN-групп, что приводит к уменьшению подвижности молекул. Это является одной из причин прекращения процесса полимеризации, что объясняет низкий выход и невысокую молекулярную

массу продуктов реакции. Так как полимеризация ДА является топохимическим процессом, инициирование ее должно проходить гомогенно по всей кристаллической матрице [66]. В этом случае можно ожидать, что выходы полимеров при одной и той же массе мономера будут примерно одинаковы, независимо от удельной поверхности образца. Поскольку это не так, остается принять, что напряжения «снимаются» в углах и на гранях кристалла при релаксации полимера.

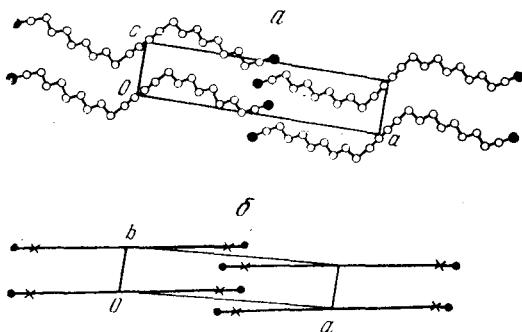


Рис. 3. Проекции структуры незаполимеризованного 8-нитрильного димера, иллюстрирующие взаимодействие CN-групп, вдоль осей *c* (а) и *b* (б). Атомы водорода для простоты не обозначены: ● – атомы азота

Изменение цвета полимеров от синего к красному может быть объяснено переходом кристалл/кристалл и порядок/беспорядок. Из расчетов выхода полимера следует, что синяя фаза растворена в кристаллической матрице димера. При повышении температуры димер плавится и может в определенном смысле сольватировать боковые группы полимера. Беспорядок, возникающий в структуре этих боковых групп, может ковалентно передаваться на основную цепь ПДА, что и проявляется в изменении цвета. Кристаллические пики на дифрактограмме оранжевой фазы свидетельствуют о наличии в ней некоторого порядка. Этот факт подтверждает, что именно в полимере происходит изменение кристаллической фазы, когда при плавлении мономера снимаются структурные ограничения. Кристаллографические фазовые изменения, вызывающие цветовые переходы, наблюдались и для других ПДА [48, 67]. Полученные результаты логичнее всего рассматривать с точки зрения комбинированного действия всех эффектов. В настоящее время нельзя дать более конкретного объяснения цветового перехода.

В экспериментальной работе и при обсуждении результатов основное внимание нами уделялось 8-нитрильному димеру просто потому, что по выходу полимера и величине его молекулярной массы он превосходил другие димеры. Из рассмотрения реакции циклизации в ПАН следовало, что CN-группы в облученном 8-нитрильном димере не способны к полимеризации из-за их неблагоприятного расположения вследствие большой гибкости длинных метиленовых цепей. Предполагалось, что в заполимеризованных по ДА-типу димерах с $n < 8$ (n – число CH_2 -групп) можно вызвать полимеризацию CN-групп термическим, а в ряде случаев и фотохимическим путем. Однако при увеличении содержания CN-групп в единице объема по мере уменьшения длины метиленовой цепи, начиная с определенного момента, сильные электростатические взаимодействия CN-групп полностью исключают возможность ДА-полимеризации.

3. Дальнейшие исследования

Предприняты и другие попытки получения димеров с сопряженными полидиацетиленовыми и полинитрильными цепями. Один из методов заключался в изменении условий кристаллизации (растворители, скорость кристаллизации), так как всегда существовала возможность полиморфиз-

ма в ДА, причем одни фазы могли быть более реакционноспособными, чем другие [68, 69]. Однако никаких новых фаз получено не было.

Описано одновременное протекание кристаллизации и полимеризации ДА при γ -облучении их растворов [70, 71]. Перенесение этой процедуры на структурно-аналогичные нитрильные димеры не привело к образованию полимеров — вплоть до начала радиационной деструкции. Показана возможность электрохимической полимеризации CN-групп в растворе (на примере ацетонитрила [72]), а также и непосредственно на электроде (на примере ПАН, осажденного на электроде [43]). Известно, что полярные группы, такие как нитрильные, ориентируются электрическим полем, что способствует протеканию полимеризационного процесса. Однако попытки заполимеризовать нитрильные димеры различными электрохимическими и химическими методами не привели к желаемым результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polydiacetylenes/Ed. H. J. Cantow // Advances in Polymer Science. V. 63. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
2. Wegner G. Molecular Metals/Ed. W. E. Hatfield. N. Y.: Plenum Press, 1979. P. 209.
3. Wegner G. Chemistry and Physics of One Dimensional Metals/Ed. H. J. Keller. N. Y.: Plenum Press, 1976. P. 297.
4. Bloor D. Developments in Crystalline Polymers. V. 1./Ed. D. C. Bassett L.: Appl. Sci. Publ., 1982. P. 151.
5. Baughman R. H. // Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 1511.
6. Shand M. L., Chance R. R. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1983. V. 233. P. 187.
7. Carter G. M., Chen Y. J., Tripathy S. K. // Ibid. 1983. V. 233. P. 213.
8. Korshak Y. V., Medvedeva T. V., Ovchinnikov A. A., Spector V. N. // Nature. 1987. V. 326. P. 370.
9. Butera R. J., Grasso R. P., Thakur M. K., Lando J. B. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1987. V. 337. P. 25.
10. Butera R. J., Lando J. B., Simic-GLavaski B. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1722.
11. Thakur M. K., Lando J. B. // Isr. J. Chem. 1985. V. 25. P. 293.
12. Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 1098.
13. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G. et al. // J. Chem. Soc. Lett. 1977. P. 578.
14. Park Y. W., Heager A. J., Drury M. A., MacDiarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 946.
15. Grasso R. P., Thakur M. K., Lando J. B. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 118. P. 377.
16. Thakur M., Lando J. B. // Isr. J. Chem. 1985. V. 25. P. 293.
17. Al-Jishi R., Worrell G. A., Taylor P. L. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 7281.
18. Lando J. B., Thakur M. K. // Synthetic Metals. 1984. V. 9. P. 317.
19. Woehrle D. // Adv. Polym. Sci. 1972. V. 10. P. 35.
20. Kabanov V. A., Zubov V. P., Kovaleva V. P., Kargin V. A. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 4. P. 1009.
21. Padias A. B., Hall H. K., Jr. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. P. 1675.
22. Liepins R., Campbell D., Walker C. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. P. 3059.
23. Liepins R. // Makromol. Chem. 1968. B. 118. S. 36.
24. Bradley D. B., Wilkinson J. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 531.
25. Ayscough P. B., Drawe H., Kohler P. // Radiat. Res. 1968. V. 33. P. 268.
26. Peebles L. H. Jr. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Suppl. Vol. 1/Eds H. F. Mark, N. M. Bikales. N. Y.: Wiley, 1976. P. 1.
27. Hay J. N. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. P. 2127.
28. Grassie N., McGuchan R. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. P. 1277.
29. Coleman M. M., Petcavich R. J. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 821.
30. Petcavich R. J., Painter P. C., Coleman M. M. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 165.
31. Coleman M. M., Sivy G. T. // Carbon. 1981. V. 19. P. 123.
32. Yoo C. S., Nicol M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 6732.
33. Chien J. C. W., Carlini C. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1383.
34. Matsumura K., Tsukamoto J., Takahashi A. // Ibid. 1984. V. 22. P. 1551.
35. Grasso R. P. Ph. D. Thesis. Case Western Reserve Univ. 1989.
36. Bishop W. S. // Organic Syntheses. N. Y. etc.: John Wiley, 1945. V. 25. P. 71.
37. Kryniotsky J. A., Carhart H. W. // Ibid. 1952. V. 32. P. 65.
38. Campbell I. D., Eglinton G. // Ibid. 1965. V. 45. P. 39; Campbell I. D., Galbraith A. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 182. P. 889.

39. *Heilbron J., Jones E., Sondheimer F.* // *J. Chem. Soc.* 1949. P. 604.
40. *Brett D., Downie I. M., Lee J. B.* // *J. Org. Chem.* 1967. V. 32. P. 855.
41. *Moureu C., Bongrand J. C.* // *Ann. Chem.* 1920. B. 14. S. 47; S. 5.
42. *Brockman F. J.* // *Can. J. Chem.* 1955. V. 33. P. 507.
43. *Garg B. K., Raff R. A. V., Subramanian R. V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1978. V. 22. P. 65.
44. *Iqbal Z., Chance R. R., Baughman R. H.* // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 5520.
45. *Patel G. N.* // *Polym. Preprints: Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1978. V. 20. P. 452.
46. *Day D. R.*, Ph. D. Thesis. Case Western Reserve Univ., 1980.
47. *Lieser G., Tieke B., Wegner G.* // *Thin Solid Films.* 1980. V. 68. P. 77.
48. *Kanetake T., Tokura Y., Koda T.* // *Solid State Communs.* 1985. V. 56. P. 803.
49. *Patel G. N.* // *Polym. Preprints: Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1978. V. 19. P. 154.
50. *Patel G. N., Chance R. R., Witt J. D.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 4387.
51. *Shand M. L., Chance R. R., LePostollec M., Schott M.* // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 25. P. 4431.
52. *Lim K. C., Fincher C. R., Heeger A. J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50. P. 1934.
53. *Lim K. C., Kapitulnik A., Zacher R., Heeger A. J.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 82. P. 516.
54. *Lim K. C., Kapitulnik A., Zacher R., Heeger A. J.* // *Ibid.* 1986. V. 84. P. 4058.
55. *Muller M., Schmidt M., Wegner G.* // *Makromol. Chem. Rapid Communs.* 1984. V. 5. P. 83.
56. *Schmidt M., Wegner G.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 1057.
57. *Chance R. R., Baughman R. H.* // *Ibid.* 1977. V. 67. P. 3616.
58. *Baughman R. H.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1974. V. 12. P. 1511.
59. *Chance R. R., Patel G. N., Witt J. D.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 206.
60. *Plachetta C., Rau N. O., Hauck A., Schulz R. C.* // *Makromol. Chem. Rapid Communs.* 1982. V. 3. P. 249.
61. *Plachetta C., Rau N. O., Schulz R. C.* // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 1983. V. 96. P. 141.
62. *Walsh S. P.* M. S. Thesis. Case Western Reserve Univ., 1988.
63. *Tanaka H., Thakur M., Gomez M. A., Tonelli A. E.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. P. 3094.
64. *Chance R. R.* // *Ibid.* 1980. V. 43. P. 396.
65. *Patel G. N., Khanna Y. P.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1980. V. 18. P. 2209.
66. *Kaiser J., Wegner G., Fisher E. W.* // *Isr. J. Chem.* 1972. V. 10. P. 157.
67. *Bredas J. L., Chance R. R., Baughman R. H., Silbey R.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. P. 3673.
68. *Wegner G.* // *Makromol. Chem.* 1972. V. 154. P. 35.
69. *Wegner G.* // *Z. Naturforsch. B.* 1969. B. 24. S. 824.
70. *Thakur M. K., Lando J. B.* // *Polymer.* 1986. V. 27. P. 1963.
71. *Thakur M. K.* Ph. D. Thesis. Case Western Reserve Univ., 1983.
72. *Tourillon G., Lacaze P.-C., Dubois J.-E.* // *J. Electroanal. Chem.* 1979. V. 100. P. 247.

Исследовательский центр
корпорации Геркулес,
Уилмингтон, США