

Kopolimerizacija substituiranih acetilenov

Copolymerization of Substituted Acetylenes

Stanko Leben, *Kemijski Inštitut, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana*

Anton Šebenik, *FNT, Kemija in kemijska tehnologija, Aškerčeva 5, 61000 Ljubljana*

2-etinilpiridin smo kopolimerizirali s fenilacetenom in 1-halo-2-fenilacetenom s katalizatorji prehodnih kovin. Z NMR, IR, UV-Vis spektroskopijami, rentgensko difrakcijo in meritvami upornosti smo študirali vpliv vrste substituenta, monomera in katalizatorjev na potek kopolimerizacije, strukturo, konjugacijo in električne lastnosti. Uporabljeni katalizatorji niso imeli vpliva na strukturo kopolimerov. Glavna veriga v kopolimerih je bila zvita. Kopolimeri so bili amorfni in imeli so značaj polprevodnikov.

Ključne besede: kopolimerizacija, 2-etinilpiridin, fenilaceten, 1-halo-2-fenilaceten, struktura, prevodnost.

2-ethynylpyridine with phenylacetylene and 1-halo-2-phenylacetylenes was copolymerized by transition metal catalysts. The influence of the type of substituent, monomer and catalysts on the course of copolymerization, on the structure, conjugation and electrical properties of copolymers, using NMR, IR, UV-Vis spectroscopies, X-ray diffraction and resistivity measurements, were studied. The type of the catalyst has no significant influence on the structure of copolymers regardless to the used catalyst and cocatalyst combinations. The main chain of the studied copolymers is considerably twisted. All the copolymers were amorphous and of semiconducting character.

Key words: copolymerization, 2-ethynylpyridine, phenylacetylene, 1-halo-2-phenylacetylenes, structure, conductivity.

1 Uvod

Električna prevodnost je bila do nedavnega specifična lastnost kovin, organski materiali pa so bili tipični predstavniki izolatorjev. V zadnjih letih so prišli do spoznanja, da lahko izboljšamo prevodnost polimerov z izbiro primerne polimerne verige, porazdelitvijo nabojev na monomernih enotah, gibljivostjo elektronov, urejenostjo verig, itd. Prevodnost polimerov je posledica visoke konjugacije v polimerni verigi. Poliaceten (PA) je tipičen predstavnik takih polimerov. Možnosti kombiniranja kovinskih in polprevodnih lastnosti, preprosto pridobivanje, majhna gostota, nizka cena in dobre mehanske lastnosti so vzbudile veliko zanimanje na različnih področjih znanosti in tehnologije. Žal pa se je pokazalo, da je poliaceten netopen v topilih in neobstoje v zraku, kar je onemogočilo njegovo uporabo.

Polimeri, sintetizirani iz substituiranih acetilenov, imajo konjugirane dvojne vezi v glavni verigi in različne skupine na stranskih verigah. V nasprotju s poliacetenom so substituirani poliacetileni stabilni na zraku in topni v organskih topilih. Katalizatorji, ki temeljijo na 5 in 6

skupini prehodnih kovin (Nb, Ta, Mo, W), so se izkazali uspešni za njihovo sintezo¹⁻⁷. Mnoge halo-fenil-, fenil-, haloalkil- in alkilacetilene so polimerizirali s temi katalizatorji.

2 Eksperimentalno delo

1-kloro-2-fenilaceten (KFA), 1-bromo-2-fenilaceten (BFA) in 1-jodo-2-fenilaceten (JFA) smo sintetizirali iz fenilacetilena^{8,9} (FA) (Fluka, 97%), 2-etinilpiridin (2EP) pa iz 2-vinilpiridina¹⁰ (Aldrich, 97%). Pred kopolimerizacijo smo monomere osušili in vakuumsko predestilirali. Koordinativne katalizatorje MoCl₅ (Merck) in WCl₆ (Aldrich), v kombinaciji s kokatalizatorji Ph₃Sn (Merck), Me₄Sn (Aldrich), Bu₃Sn (Aldrich), Et₃SiH (Aldrich), Ph₃Sb (Fluka), Ph₃Bi (Fluka) in katalizatorja Mo(CO)₆ (Merck) in W(CO)₆ (Merck) smo uporabljali brez čiščenja. Topila in inertni plin smo pred uporabo temeljito očistili.

Kopolimerizirali smo v Schlenkovi bučki ali kvarčnem reaktorju pri temperaturi od 0-60°C v toluenu ali CCl₄, pri koncentraciji monomerov 1,0 M, v molskem razmerju monomerov 1:1, koncentraciji katalizatorja 10-60 mM, ko smo

Tabela 1: Eksperimentalni podatki kopolimerizacije 2EP s FA
Table 1: Experimental data for the copolymerization of 2EP with PA

Številka	Katalizator	Temperatura (°C)	Čas (h)	Topilo (%)	Izkoristek (%)
1	WCl ₆ .Ph ₄ Sn	60	24	toluen	64
2	WCl ₆ .Bu ₄ Sn	60	24	toluen	51
3	WCl ₆ .Me ₄ Sn	60	24	toluen	51
4	MoCl ₅ .Ph ₄ Sn	60	24	toluen	36
5	WCl ₆ .Et ₃ SiH	60	24	toluen	53
6	WCl ₆ .Ph ₃ Bi	60	24	toluen	50
7	WCl ₆ .Ph ₃ Sb	60	24	toluen	50
8	W(CO) ₆ .h v	60	23	CCl ₄	42
9	WCl ₆ .Ph ₄ Sn	30	24	CCl ₄	32
10	WCl ₆ .Ph ₄ Sn	30	4	toluen	18
11	WCl ₆ .Ph ₄ Sn	30	4	CCl ₄	20

Koncentracija katalizatorja WCl₆ = MoCl₅ = 40 mM, W(CO)₆ = 10 mM.

uporabljali kokatalizator v molskem razmerju 1:1 in trajanju kopolimerizacije do 72 ur. Katalizatorje iz kovinskih karbonilov smo pripravili z UV obsevanjem katalizatorja v CCl₄ s 125 W živosrebrno žarnico 1 uro, na oddaljenosti 5 cm in temperaturi 60°C. Kopolimere smo topili v metanolu ali DMSO in obarjali v etru, filtrirali in posušili do konstantne teže.

NMR spektre smo posneli na Varian VXR 300 MHz spektrometru, IR na FTIR-FTIS 15/80 Biorad Digilab Division in Perkin Elmer 1420 spektrofotometru. UV-Vis meritve smo izvršili na DMS 80 spektrometru, rentgensko difrakcijo pa na Philips PV-1710 Cu-K α difraktometru. Izmerili smo tudi upornost kopolimernih tabletk z megahmetrom Iskra MA 2075.

3 Rezultati in diskusija

S koordinativnimi katalizatorji (WCl₆, MoCl₅ v kombinaciji z organokovinskimi kokatalizatorji in W(CO)₆, Mo(CO)₆) smo kopolimerizirali 2-etinilpiridin s fenilacetilenom (2EP s FA), 2-etinilpiridin z 1-kloro-2-fenilacetilenom (2EP z KFA), 2-etinilpiridin z 1-bromo-2-fenilacetilenom (2EP z BFA) in 2-etinilpiridin z 1-jodo-2-fenilacetilenom (2EP z JFA). S katalizatorji na osnovi Mo in W kloridov smo dobili višje izkoristke kot pa s katalizatorji na osnovi Mo in W karbonilov. Najučinkovitejši kokatalizator je bil Ph₄Sn (Tabela 1). S časom in naraščajočo temperaturo kopolimerizacije je naraščal izkoristek.

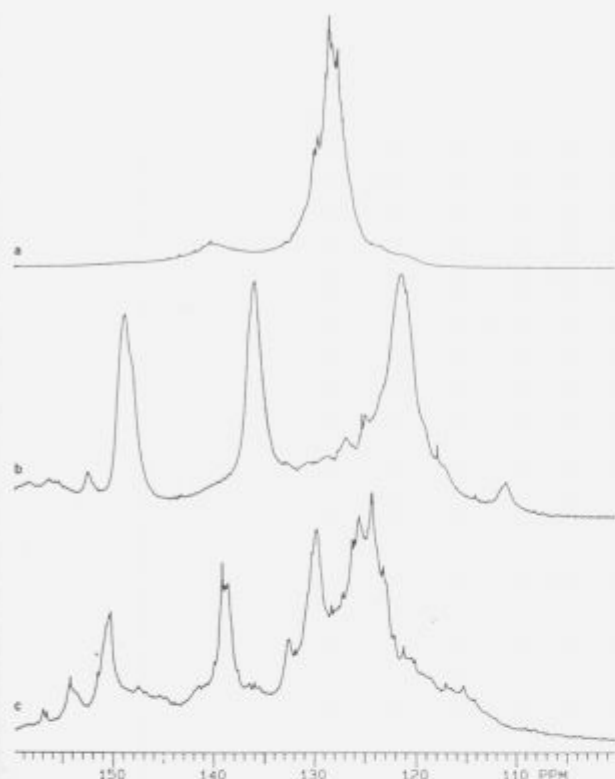
Prišli smo do pomembne ugotovitve pri poteku kopolimerizacije. Katalizatorji na osnovi W uspešno homopolimerizirajo 2EP in FA, so pa neuspešni pri homopolimerizaciji halofenilacetilenov⁶. Obratno pa katalizatorji na osnovi Mo manj uspešno homopolimerizirajo 2EP in FA, a so zelo uspešni pri homopolimerizaciji halofenilacetilenov. Pri homopolimerizaciji z Mo katalizatorji so halofenilacetileni reagirali hitreje kot pa 2EP in FA. Pri kopolimerizaciji pa je v večini zreagiral 2EP in nekaj ostalega monomera (FA, KFA, BFA, JFA). 2EP je reagiral na podoben način kot v homopolimerizaciji. Reaktivnost mono-

merov lahko koreliramo s steričnimi vplivi mono-mera, kot sta velikost in število substituent. Te ugotovitve kažejo, da so sterično bolj ovirani acetileni manj reaktivni pri kopolimerizaciji, ne glede na njihovo zelo dobro reaktivnost pri homopolimerizaciji. Manj reaktivni monomer je naključno porazdeljen v P2EP verigi. Čeprav smo uporabili le nekaj katalizatorjev iz W in Mo vrst, lahko pričakujemo na osnovi rezultatov, da zgornja značilnost velja za vse W in Mo katalizatorje.

Slika 1 prikazuje ¹³C NMR spektre homopolimerov poli-1-bromo-2-fenilacetilena (PBFA) in poli-2-etinilpiridina (P2EP) in kopolimerov poli-2-etinilpiridina z poli-1-bromo-2-fenilacetilenom (P2EP z PBFA). NMR spektri kopolimerov so si podobni, kar kaže na podobno strukturo kopolimerov ne glede na vrsto katalizatorja in kombinacijo monomerov. Iz ¹³C NMR spektrov lahko zaključimo, da je prišlo do kopolimerizacije. Določitve signalov so podane v tabeli 2. V ¹H NMR spektrih kopolimerov je prisoten le širok signal od 6,5 do 9,5 ppm, ki pripada protonom fenilnega in piridinskega obroča in protonom v polimerni verigi.

IR spektri kopolimerov kažejo aromatske = C–H vibracije pri 3060 cm⁻¹ in prisotnost konjugiranih C=C dvojnih vezi (1650–1550 cm⁻¹) in odsotnost C≡C trojnih vezi (2200–2100 cm⁻¹).

Substituente (fenilni, piridinski obroč in halogeni) vezane na konjugirano verigo kopolimerov so imele enak vpliv na strukturo in električne lastnosti kot pri homopolimerizaciji. Spektroskopski rezultati potrjujejo konjugirano poliensko strukturo: (CX=CY)_n, kjer je X=H, Cl, Br, J in Y=fenil, 2-piridil. Sintetizirani kopolimeri imajo polprevodne lastnosti. Prevodnost kopolimerov je bila od 10⁻⁹ do 10⁻¹¹ S/cm, energijska razlika pa od 1,6 do 2,2 eV. Konjugacija v kopolimerih je bila manjša od konjugacije poliacetilena¹¹ in večja od konjugacije poli(halo)fenilacetilenov⁷. Vsi zgoraj omenjeni kopolimeri so bili amorfni.



Slika 1: ^{13}C NMR spektri homopolimerov a) PBFA, b) P2EP in kopolimera c) P2EP z PBFA.

Figure 1: ^{13}C NMR spectra of homopolymers a) PBFA, b) P2EP and of copolymer c) P2EP with PBFA.

Substitucija vodikovih atomov acetilena s skupinami, na katere se lahko razširi konjugacija, povzroča deformacijo verige. Posledica tega je zmanjšanje konjugacije med dvojnimi vezmi v verigi, ki je konjugacija s substituentami ne more nadomestiti. To povzroča povečanje energijske razlike za prehod iz valentnega v prevodni nivo in

zmanjšanje električne prevodnosti. V primerjavi s poliacetilenom so bili vsi kopolimeri obstojnejši na zraku.

4 Zaključki

V kopolimerizaciji 2-etinilpiridina s fenilacetenom in 1-halo-2-fenilacileni smo dobili boljše izkoristke, ko smo uporabljali volframove in molibdenove kloride v primerjavi z volframovimi in molibdenovimi karbonili. Reaktivnost monomerov v kopolimerizaciji lahko koreliramo s steričnimi vplivi monomerov. Vrsta katalizatorja ni vplivala na strukturo kopolimerov. Kopolimeri so bili amorfni s polprevodnimi značilnostmi.

5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije.

6 Literatura

1. T. Masuda, K. Yamamoto, T. Higashimura, *Polymer*, 23, 1663 (1982).
2. T. Masuda, T. Yoshimura, K. Tamura, T. Higashimura, *Macromolecules*, 20, 1734 (1987).
3. T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, 17, 51 (1984).
4. T. Masuda, M. Yamagata, T. Higashimura, *Macromolecules*, 17, 126 (1984).
5. M. Yamagata, T. Masuda, T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 2275 (1984).
6. T. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, 81, 121 (1986).
7. A. Janevski, S. Leben, A. Šebenik, U. Osredkar, *Polym. Bull.*, 26, 473 (1991).
8. L. Brandsma and H. D. Verkruijsse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, Vol. 8, Ch. 3, p. 67.
9. L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevi-

Tabela 2: ^{13}C NMR asignacije ogljikovih atomov homopolimerov PBFA, P2EP in kopolimera P2EP z PBFA

Table 2: ^{13}C NMR assignments for carbon atoms of homopolymers PBFA, P2EP and of copolymer P2EP with PBFA

Homopolimera PBFA P2EP	kemijski premik (ppm)	Kopolimer P2EP z PBFA	kemijski premik (ppm)
$\text{C}_{\beta}^{\text{Pi}}$	111	$\text{C}_{\beta}^{\text{Pi}}$	112-118
$\text{C}_{3,5}^{\text{Pi}}$	118-125	$\text{C}_{3,5}^{\text{Pi}}$	118-126
$\text{C}_{\beta}^{\text{Fe}}$	121-126	$\text{C}_{\beta}^{\text{Fe}}$	124-129
$\text{C}_{\beta\epsilon}^{\text{Pi}}$	126,5	$\text{C}_{\beta\epsilon}^{\text{Pi}}$	125-127,5
$\text{C}_{2,6}^{\text{Fe}}$	126-132,5	$\text{C}_{2,6}^{\text{Fe}}$	128-132,5
C_4^{Pi}	136	C_4^{Pi}	137,5-140,5
$(\text{C}_1, \text{C}_\alpha)^{\text{Fe}}$	137-142,5	$(\text{C}_1, \text{C}_\alpha)^{\text{Fe}}$	136-143
C_6^{Pi}	148,5	C_6^{Pi}	149-152
$(\text{C}_{2\epsilon}, \text{C}_{2\theta}, \text{C}_{\alpha\epsilon}, \text{C}_{\alpha\theta})^{\text{Pi}}$	151,5-159,5	$(\text{C}_{2\epsilon}, \text{C}_{2\theta}, \text{C}_{\alpha\epsilon}, \text{C}_{\alpha\theta})^{\text{Pi}}$	152,5-158,5

Pi - Piridin

Fe - Fenil

er, Amsterdam, 1971, Ch. 5, p. 99.

¹⁰ L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1971, Ch. 6, p. 117.

¹¹ H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, Makromol. Chem., 179, 1565 (1978).