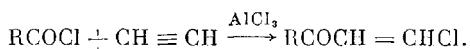


СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ

A. H. Несмиянов, M. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский

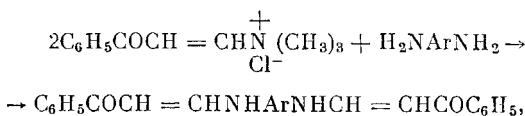
Быстро развивающиеся запросы техники, нуждающейся в новых материалах, обладающих повышенной теплостойкостью и специфическими электрическими и магнитными свойствами, послужили толчком для синтеза и изучения полимерных молекул с сопряженной системой двойных связей в основной цепи [1—3] и кleşневидных полимеров [4].

Мы предприняли синтез полимеров на основе легко доступных и давно изучаемых нами совместно с Кочетковым соединений β -хлорвинилкетонов, которые получаются из хлористых ацилов и ацетилена в присутствии хлористого алюминия [5, 6]:



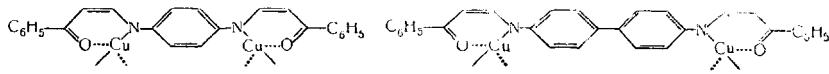
На основе β -хлорвинилкетонов мы разработали синтез кleşневидных (внутрикомплексных) полимеров.

При взаимодействии ароматических диаминов: *n*-фенилендиамина и бензидина с хлористым (β -бензоилвинил)триметиламмонием, получающимся обработкой фенил- β -хлорвинилкетона триметиламином, образуются N, N'-ди-(β -бензоилвинил)диамины по схеме:



где —Ar — обозначает *n*-C₆H₄ — т. разл. 258—260°, выход 90% или n-C₆H₄ — C₆H₄ — т. разл. 304—309°, выход 84,7%.

Нужно отметить, что непосредственное кетовинилирование диаминов β -хлорвинилкетонами приводит в основном кmono-N-замещенному продукту. Полученные N,N'-ди-(β -бензоилвинил)диамины с ацетатом меди дают кleşневидные полимеры



Гип I

Гип II

Эти полимеры получаются в виде мелкодисперсных порошков при полимеризации в растворе в диметилформамиде и в виде блестящих коричневых чешуек при полимеризации на грани двух сред хлорбензол — вода при длительном нагревании в течение 30 суток. Они не растворяются в органических растворителях, но незначительная растворимость наблюдается при использовании расплавленных конденсированных ароматических углеводородов (нафталина, фенантрена и др).

Вследствие этого не удается определить их молекулярный вес, хотя можно предположить, что он не велик. Полимеры при медленном нагре-

вания устойчивы к действию высоких температур (тип I до 400°; тип II до 350°).

Данные элементарного анализа хорошо совпадают с вычисленными:

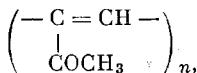
Тип I: $C_{23}H_{18}O_2N_2Cu$	Найдено %: C 66,69; H 4,29; N 6,62. Вычислено %: C 66,97; H 4,17; N 6,51.
Тип II: $C_{30}H_{22}O_2N_2Cu$	Найдено %: C 71,46; H 4,63; N 5,72. Вычислено %: C 71,20; H 4,35; N 5,53.

По данным рентгеноструктурного анализа полимер типа II имеет микрокристаллическое строение со своеобразными дефектами упорядоченности. Его магнитная восприимчивость оказалась положительной и убывающей при возрастании магнитного поля, что свидетельствует о появлении насыщения (см. таблицу).

Поскольку этот полимер прессуется, то удалось измерить температурную зависимость удельного электрического сопротивления. Оказалось, что удельное сопротивление быстро убывает при нагревании со значений, больших 10^{-13} ом·см, при 200°, до $1,4 \cdot 10^{-11}$ ом·см при 247°. Вычисленные энергии активации и ширина зоны оказались равными соответственно 1,5 и 3 eV.

Интересно отметить, что в результате самопроизвольной поликонденсации метил- β -хлорвинилкетона с выделением хлористого водорода при комнатной температуре в течение 20—30 суток и после соответствующей обработки, предпринятой с целью наиболее полного удаления хлористого водорода, получается полимер, представляющий собой неплавкий черного цвета с характерным блеском крупнозернистый очень твердый не прессующийся порошок. При нагревании в пламени горелки до красного каления он не горит, но по данным элементарного анализа медленно изменяется в сторону увеличения относительного содержания углерода.

Положительная йодоформенная реакция свидетельствует о наличии ацетильных групп. ИК-спектры содержат две полосы поглощения в областях 1590 и 1675 cm^{-1} , что соответствует сопряженным двойной связи и карбонильной группе. Возможно, что этот полимер имеет строение



однако это требует дополнительного исследования. Спектр ЭПР (узкий симметричный синглет) указывает на наличие большого количества неспаренных делокализованных электронов (для разных образцов 3,4— $4,1 \cdot 10^{18}$ в 1 г вещества). По данным рентгеноструктурного исследования этот полимер полностью аморфен.

Измерения магнитной восприимчивости показали, что полимер парамагнитен ($\chi = 0,14 \cdot 10^{-6}$ при 20° и $0,04 \cdot 10^{-6}$ при 160°), но с увеличением напряженности магнитного поля величина восприимчивости, так же как и в случае клемневидного полимера, несколько убывает.

Интересно отметить, что полимер катализирует процесс окисления спиртов воздухом ($\text{CH}_3\text{OH} - 250^\circ$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 170-250^\circ$) и дегидрогенизацию этилового спирта (350—400°). Каталитические процессы, идущие на этом полимере, изучаются нами далее. Таким образом, исследование описанных выше полимеров ясно показывает необычность их магнитных и электрических свойств, а также ставит ряд сложных принципиальных и методических вопросов в области изучения и применения нерастворимых, неплавких, непрессуемых и очень мелкодисперсных новых материалов.

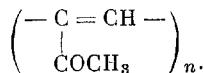
Зависимость уд. магнитной восприимчивости полимера типа II от напряженности магнитного поля

Напряженность магн. поля, эрстеды	Магн. восприимчивость при 20°, $\times 10^6$
3500	2,36
4000	2,15
4500	2,02

Авторы выражают глубокую благодарность за физические исследования, выполненные в лабораториях ИНЭСО, ИОХ и ИХФ АН СССР, руководимых И. В. Обреимовым (ИК-спектры), А. И. Китайгородским (рентгено-структурные исследования), А. М. Рубинштейном (электрические и магнитные измерения) и Л. А. Блюменфельдом (спектры ЭПР).

Выводы

1. На основе β -хлорвинилкетонов разработан синтез клемневидных полимеров и полимеров с возможным строением



2. Полученные полимеры довольно устойчивы к действию высоких температур, неплавки и нерастворимы.

3. Спектры ЭПР, измерения магнитной восприимчивости и электрического сопротивления показали, что эти полимеры обладают необычными магнитными и электрическими свойствами.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

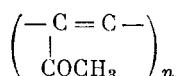
1. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. высш. уч. заведений, Химия и хим. технол., 4, 122, 1958.
2. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашина, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
3. А. В. Топчиев, М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
4. K. V. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 233, 1958.
5. А. Н. Несмейанов, Н. К. Кошетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, 1950, 350.
6. Н. К. Кошетков, А. Я. Хорлин, М. Я. Карпейский, Ж. общей химии, 26, 595, 1956.

SYNTHESIS OF POLYMERS ON THE BASIS OF β -CHLOROVINYLKETONES

A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, G. L. Slonimskii

S u m m a r y

A method of synthesizing chelate polymers and polymers of the possible structure



on the basis of β -chlorovinylketones has been developed. The polymers formed are rather stable towards the action of high temperatures, non-melting and insoluble. ER spectra, magnetic susceptibility and specific resistance measurements have shown them to possess unusual magnetic and electrical properties.