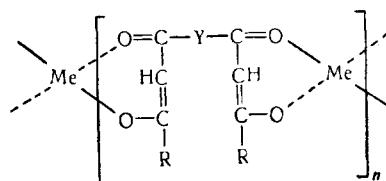


ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

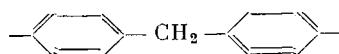
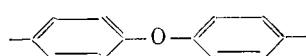
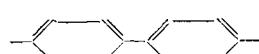
IV. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
бис-(β -ДИКЕТОНОВ) С МЕТАЛЛАМИ*B. B. Коршак, E. C. Кронгауз, B. E. Шеина*

В опубликованной нами ранее статье [1] описано получение и свойства ряда координационно-цепных полимеров на основе некоторых *бис*-(β -дикетонов). Все полученные полимерные соединения, кроме полимера на основе тетраацетилпропана, представляли собой нерастворимые в обычных органических растворителях окрашенные порошки, с температурой плавления выше их температуры разложения. В дальнейшей работе в этом направлении мы применили другие *бис*-(β -дикетоны) с целью получения новых данных о зависимости свойств полимеров от их строения. С этой целью нами был синтезирован ряд *бис*-(β -дикетонов), отличающихся по своему строению от синтезированных ранее.

В настоящей работе описывается получение *бис*-(β -дикетонов), содержащих в своей молекуле два бензольных ядра, непосредственно связанных между собой [*4,4'-бис*-(ацетоацетил)дифенил] и разделенных кислородом [*4,4'-бис*-(ацетоацетил)дифенилоксид] или метиленовой группой [*4,4'-бис*-(ацетоацетил)дифенилметан], тетракетона с одним бензольным ядром и разветвленной структурой (β , β , β' , β' -тетраацетилэтилбензол) и изофталилдиацетофенона, изомерного полученному ранее терефталилдиацетофенону. На их основе получены координационные полимеры общей формулы:



где R = $-C_6H_5$; $-CH_3$ Y = , $-CH_2-$ $-CH_2-$,

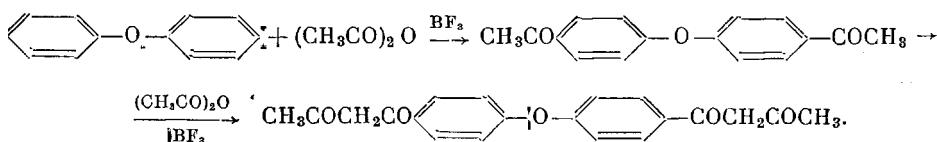


и изучены их свойства. Сравнение свойств полимеров, полученных в

настоящем исследовании, с описанными ранее, позволило установить некоторую зависимость между строением исходных *бис*-(β -дикетонов) и свойствами полученных на их основе координационных полимеров.

Изофталилдиацетофенон был получен при помощи реакции Кляйзена из диметилизофталата и ацетофеона в присутствии амида натрия в качестве конденсирующего агента по методу, описанному ранее для синтеза терефталилдиацетофенона [1]. 4,4'-*бис*-(Ацетоацетил)дифенил, дифенилметан и дифенилоксид также были синтезированы при помощи реакции Кляйзена из *n*, *n'*-диацетильных производных дифенила, дифенилметана и дифенилоксида соответственно, и этилацетата в присутствии металлического натрия. Необходимые *n*, *n'*-диацетильные производные получали по реакции Фриделя-Крафтса. Так как конденсация Кляйзена обычно сопровождается рядом конкурирующих реакций, *бис*-(β -дикетоны) получались с очень низкими выходами (не более 5 %, считая на взятое в реакцию диацетильное соединение) и всегда были загрязнены побочными продуктами, очистка от которых была весьма затруднительна. Поэтому трудности, которые мы встретили при проведении этой реакции и при выделении конечных продуктов, заставили нас предпринять поиски другого пути синтеза *бис*-(β -дикетонов), которые привели к разработке более простого и удобного метода получения *бис*-(β -дикетонов).

На основании литературных данных [2], согласно которым при действии уксусного ангидрида на некоторые производные бензола (толуол, анизол, мезитилен) в присутствии BF_3 образуются β -дикетоны, мы попытались применить этот же метод ацетоацетилирования к ароматическим соединениям с двумя бензольными ядрами, рассматривая их как замещенные бензола, содержащие в качестве заместителей бензольные ядра. В результате проведенных экспериментов нам удалось разработать метод получения *бис*-(β -дикетонов) прямым ацетоацетилированием ароматических соединений с двумя бензольными ядрами уксусным ангидридом в присутствии BF_3 [3]. Разработанный нами метод, по сравнению с реакцией Кляйзена, имеет следующие преимущества: он является одностадийным, не требует применения растворителей и металлического натрия, прост и удобен в исполнении, дает более высокие выходы более чистых *бис*-(β -дикетонов) (до 20%). На примере дифенилоксида реакция может быть выражена следующими суммарными уравнениями:



По-видимому, первым этапом данной реакции является образование диацетильных соединений по реакции Фриделя-Крафтса, которые дальше способны ацетилироваться до образования *бис*-(β -дикетонов). Правильность высказанного предположения была подтверждена нами синтезом *бис*-(β -дикетонов) из диацетильных производных ароматических соединений (дифенилоксида, дифенилметана, бензола) и уксусного ангидрида в присутствии BF_3 . Присутствие диацетильных соединений, наряду с *бис*-(β -дикетонами), в конечных продуктах реакции также является косвенным доказательством протекания реакции через эту промежуточную стадию.

Прямым ацетилированием были синтезированы 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)-дифенилоксид и 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилметан. 4,4'-*бис*-(Ацетоацетил)дифенил этим путем синтезировать не удалось. Оказалось, что при ацетоацетилировании дифенила земещение происходит только в одно ядро дифенила, в результате чего с выходом ~30 % был получен продукт, который по температуре плавления (158—159°), элементарному анализу и

химическому поведению соответствует неописанному β -дикетону дифенила (). Изменение условий проведения реакции (температурного режима, продолжительности реакции, введение растворителя) не привели к получению желаемого *бис*- β -(дикетона). Очевидно, в процессе реакции происходит пассивирование второго бензольного кольца, что препятствует его ацетоацетилированию. β , β , β' , β '-Тетра-ацетилдиэтилбензол был получен взаимодействием ксилилендибромида с ацетилацетонатом натрия.

Получение координационно-цепных полимеров осуществлялось двумя путями: 1) взаимодействием спиртовых растворов уксуснокислых солей двухвалентных металлов и *бис*-(β -дикетонов) и 2) нагреванием стехиометрических количеств *бис*-(β -дикетонов) с ацетилацетонатами соответствующего металла в вакууме при 200—250° в течение трех часов. Нами были синтезированы полимеры со следующими металлами: Be, Cu, Ni, Co, Zn, Cd и Mn. Таким образом был получен ряд полимеров, свойства которых приведены в табл. 1—6.

Таблица 1

Характеристика полимеров, полученных на основе терефталилдиацетофенона

Металл	Цвет	Температура разложения, °C	Элементарный состав полимеров, %						Коэффициент гомополимеризации	
			С		Н		Ме			
			Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено		
Cu	Темно-зеленый	400	66,75	66,21	3,71	3,92	14,72	13,39	6	
Cu * ¹	То же	370	66,75	65,44	3,71	3,99	14,72	13,91	10	
Be	Желтый	400	76,40	74,02	4,24	4,47	2,40	2,75		
Ni	Светло-зеленый	350	67,51	63,04	3,75	4,30	13,75	12,26	7	
Co	Желто-красный	350	67,47	66,20	3,74	3,96	13,80	13,30	9	
Co *	То же	340	67,47	62,40	3,74	4,38	13,80	11,15	4	
Zn *	Желтый	350	66,47	67,16	3,69	4,05	15,08	14,16	10	
Zn	То же	350	66,47	61,04	3,69	4,44	15,08	13,12	6	
Mn *	» »	240	68,12	65,18	3,78	4,74	12,98	9,05	2	
Cd	» »	210	59,97	56,98	3,33	4,29	23,38	21,56	9	

¹ В табл. 1, 3—6 звездочками отмечены металлы, которые применяли в виде уксуснокислых солей для получения полимеров.

Таблица 2

Характеристика полимеров, полученных на основе изофталилдиацетофенона

Металл	Цвет	Температура разложения, °C	Элементарный состав полимеров, %						Коэффициент полимеризации	
			С		Н		Ме			
			Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено		
Cu	Темно-зеленый	380	66,75	66,46	3,71	3,75	14,72	13,02	6	
Be	Желтый	350	76,40	74,0	4,24	4,41	2,40	2,92		
Ni	Желто-зеленый	350	67,51	62,31	3,75	4,43	13,75	12,22	7	
Co	Желто-красный	330	67,47	63,57	3,74	4,12	13,80	13,22	11	

Таблица 3

Характеристика полимеров, полученных на основе 4,4'-*bis*-(ацетоацетил)дифенилоксида

Металл	Цвет	Температура разложения, °C	Растворимость в органических растворителях	Элементарный состав полимеров, %						Изопропиленоксид и пентанофеноид	
				С		Н		Ме			
				Вычис- лено	Найдено	Вычис- лено	Найдено	Вычис- лено	Найдено		
Cu*	Бирюзовый	300	Нерастворим	60,06	59,21	4,01	4,14	15,91	15,83		
Cu	Серо-зеленый	300, почернел	То же	60,06	59,87	4,01	4,23	15,91	15,05	14	
Be	Желтый	280—290, плавится	В диметилформамиде, бромбензоле, дихлорэтане, хлороформе	69,56	67,60	4,64	4,77	2,61	2,93	—	
Ni	Зеленый	300 — желтый 350 — черный	Частично в диметилформамиде	60,81	53,31	4,05	4,92	14,87	12,41	4	
Ni	Золено-золотистый	То же	То же	60,81	55,23	4,05	4,90	14,87	11,22	3	
Co	Бордо	260—300	Частично в диметилформамиде	60,76	54,0	4,04	5,10	14,94	13,98	13	
Co *	Красно-розовый	260, посерел	В диметилформамиде	60,76	54,65	4,04	5,14	14,94	13,28	7	
Zn *	Белый	до 230, спекается	То же	59,79	56,29	3,99	4,54	16,29	15,07	10	
Hg *	То же	200—205	Нерастворим	44,72	37,67	2,98	2,77	37,38	42,18	—	
Mn *	Желтый	230, спекается	В диметилформамиде	61,38	58,30	4,09	5,36	14,07	13,08	11	

Таблица 4

Характеристика полимеров, полученных на основе 4,4'-*bis*-(ацетоацетил)-дифенилметана

Металл	Цвет	Температура плавления или разложения, °С	Растворимость в органических растворителях	Элементарный состав полимеров, %						Коэффициент полимеризации	
				С		Н		Me			
				Вычисле-но	Найдено	Вычисле-но	Найдено	Вычисле-но	Найдено		
Cu	Зеленый	280—290	Нерастворим	63,40	63,91	4,53	4,69	15,97	16,03	—	
Cu*	То же	295—300	То же	63,40	60,64	4,53	4,53	15,97	16,37	—	
Be	Желтый	280	В диметилформамиде	73,48	72,72	5,24	5,65	2,63	2,023	3	
Ni	Светло-зеленый	240—250	Нерастворим	64,19	62,52	4,58	5,25	14,94	11,5	3	
Co	Желтый	260—270	То же	64,15	59,14	4,58	5,09	14,99	17,52	—	
Zn	То же	200—210	» »	63,12	61,16	4,50	5,49	16,36	15,15	10	
Mn	Розовый	240—250	» »	64,81	63,37	4,62	4,87	14,12	14,61	—	
Cd	Желтый	120	» »	56,47	62,15	4,03	4,97	25,17	13,49	—	

Таблица 5

Характеристика полимеров, полученных на основе 4,4'-*bis*-(ацетоацетил)дифенила

Металл	Цвет	Температура плавления или разложения, °С	Растворимость в органических растворителях	Элементарный состав полимеров, %						Коэффициент полимеризации	
				С		Н		Me			
				Вычисле-но	Найдено	Вычисле-но	Найдено	Вычисле-но	Найдено		
Cu	Темно-зелено-коричнев.	350	Нерастворим	62,56	59,52	4,17	4,24	16,58	19,06	—	
Cu *	Зеленый	300—330	То же	62,56	61,64	4,17	4,29	16,58	16,17	52	
Be	Желтый	Выше 330	В диметилформамиде, хлороформе и бромбензоле	72,95	71,53	4,86	5,27	2,74	2,79	—	
Ni	Желто-коричневый	То же	Нерастворим	63,37	63,33	4,23	4,63	15,56	14,27	20	
Co	Красно-коричневый	» »	То же	63,34	57,0	4,22	4,64	15,54	13,88	7	
Co *	Желтый	До 300	» »	63,34	56,03	4,22	5,15	15,54	14,38	23	
Zn *	Бело-желтый	260	» »	62,27	60,23	4,15	4,65	16,96	15,26	7	

Обсуждение результатов

Из данных, проведенных в табл. 1—6, видно, что все полученные полимеры представляют собой окрашенные порошки. Полимеры из изофталилдиацетофенона и из терефталилдиацетофенона не растворяются в обычных органических растворителях (спирте, хлороформе, CCl_4 , бензоле, хлорбензоле, крезоле, дихлорэтане, диметилформамиде) и, как видно из табл. 1 и 2, имеют наиболее высокие температуры разложения. Так, например, полимер, полученный из терефталилдиацетофенона с Be, не изменяется при нагревании до 400° , а выше 400° — разлагается.

Таблица 6

Характеристика полимеров, полученных на основе β , β , β' , β' -тетраацетилюдиэтилбензола

Металл	Температура плавления или разложения, °C	Цвет	Режим	Растворимость в органических растворителях	Элементарный состав полимеров, %						Коэффициент полимеризации	
					С		Н		Ме			
					Вычис- лено	Найдено	Вычис- лено	Найдено	Вычис- лено	Найдено		
Cu	300	Черно-коричневый	Вакуум, 2 часа, 200—205°	Частично в диметилформамиде	59,41	54,17	5,50	4,94	17,49	26,25		
Cu *	300	Темно-коричневый		Нерастворим	59,41	59,43	5,50	5,60	17,49	15,81	7	
Be	210—217, плавится	Желтый	Вакуум, 3 часа, 200—205°	В диметилформамиде, хлороформе, дихлорэтане	69,90	69,38	6,47	6,48	2,91	2,66	10	
Ni	То же	Зеленый	Вакуум, 1 час, 200—205°	Частично в диметилформамиде	60,21	54,46	5,57	5,57	16,39	16,9		
Co	220, полуплав	Красно-коричневый	Вакуум, 2 часа, 200—205°	Частично в диметилформамиде	60,18	54,70	5,57	5,93	16,41	16,3		

Координационные полимеры *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида*, *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилметана* и *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенила* с Ве оказались растворимыми в диметилформамиде, хлороформе и бромбензоле, а полимер *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида* растворяется, кроме того, в дихлорэтане (см. табл. 3, 4, 5). Полимеры *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида* с металлами Co, Ni, Zn, Mn оказались частично растворимыми в диметилформамиде, а производное с Ве плавилось. Полимеры,

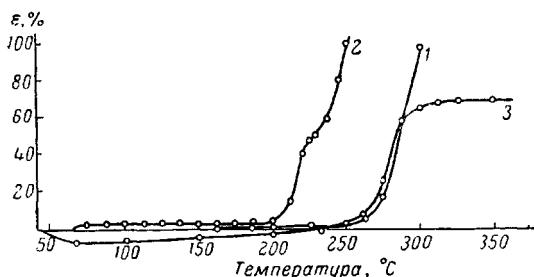


Рис. 1. Термомеханические кривые полимеров, полученных из *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида*:

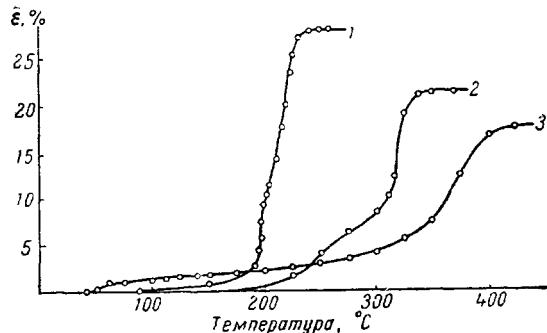
1 — полимер, содержащий Ве; 2 — содержащий Zn; 3 — содержащий Mn

содержащие Zn и Mn, при нагревании выше 250° спекались. Для них были определены температуры плавления и сняты термомеханические кривые (рис. 1). Термомеханическая кривая полимера *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида* с Ве имеет вид, характерный для кривых кристаллических полимеров. Пленка, полученная из него при 300° и давлении 50 атм, была очень хрупкой, что можно отнести за счет его низкого молекулярного веса. Из термомеханических кривых полимеров с Zn и Mn видно, что имеется температурный интервал (220—230°), в котором вещество разлагается (см. рис. 1, табл. 3).

Полимер β , β , β' , β' -тетраацетилдиэтилбензола с Ве также растворялся в диметилформамиде, хлороформе и дихлорэтане и плавился при 210—217°, а полимеры с Ni и Co при нагревании спекались. Прозрачная пленка, полученная из него, также оказалась очень хрупкой (см. табл.

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров, полученных из β , β , β' , β' -тетраацетилдиэтилбензола:

1 — полимер, содержащий Ве; 2 — содержащий Co; 3 — содержащий



6, рис. 2). Для всех растворимых полимеров были определены молекулярные веса методом дифференциальной эбулиоскопии в хлороформе; они оказались равными 1000—2000. Для нерастворимых полимеров коэффициент полимеризации определяли методом приближенного расчета [1].

Как ранее нами было показано, термостойкость координационных полимеров, полученных на основе *бис-(β-дикетонов)*, имеющих в составе молекулы фенильные группы, зависит от количества последних. Так, наибольшую термическую устойчивость из исследованных полимеров, проявляют полимеры, полученные из изо-и терефталил диацетофенононов, содержащих три фенильные группы, разделенные тремя атомами углерода, причем изомерия в положении кетонных групп не оказывает заметного влияния на свойства полимера. Наименьшую термостойкость

имеют полимеры на основе β , β , β' , β' -тетраацетилдиэтилбензола, содержащего одну фенильную группу и разветвленную цепь углеродных, атомов. Полимеры бис-(β -дикетонов), имеющих два бензольных ядра, занимают промежуточное положение.

Аналогичную зависимость можно наблюдать у этих же соединений в отношении их растворимости, однако при этом играет роль не только количество бензольных ядер, но и характер связи между ними. Полимеры на основе изо- и терефталилдиацетофенона совершенно не растворимы; некоторые полимеры, полученные из 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенила, дифенилметана и дифенилоксида, растворимы (в частности, полимеры с Ве), причем наилучшей растворимостью обладают производные 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида; полимеры из разветвленного бис-(β -дикетона) β , β , β' , β' -тетраацетилдиэтилбензола — частично растворимы в диметилформамиде (за исключением производных с Ве, которые растворяются также в хлороформе, дихлорэтане, бромбензоле).

Рассмотренные свойства полимеров, по-видимому, должны обуславливаться следующими факторами: гибкостью самой полимерной цепи макромолекулы, силами взаимодействия между полимерными цепями и плотностью упаковки макромолекул. С этой точки зрения может быть объяснено различие в их свойствах. Так, наименее гибкую цепь и наибольшую плотность упаковки, по-видимому, должны иметь производные изо- и терефталилдиацетофенона, так как их цепи построены из регулярно чередующихся бензольных колец. Разделяющие бензольные кольца кетонные группы жестко связаны ионами металлов, что затрудняет возможность свободного вращения вокруг связей и придает полимерным молекулам повышенную жесткость. Поликоординационные полимеры, полученные на основе бис-(β -дикетонов), содержащих в своей молекуле два бензольных кольца (связанных между собой непосредственно, а также через кислород или метиленовую группу), обладают большей гибкостью, благодаря наличию связей, допускающих свободное вращение, что приводит к появлению растворимости и плавкости у некоторых полиметаллических производных. Разветвленная цепь β , β , β' , β' -тетраацетилдиэтилбензола еще в большей степени должна затруднять взаимодействие между полимерными цепями, а также препятствовать образованию плотной упаковки макромолекул, что обусловливает наименее упорядоченную структуру полимера, а это в свою очередь способствует их лучшей растворимости и плавкости.

Здесь следует отметить, что на силу межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей, а также на плотность упаковки макромолекул, большое влияние оказывает ионный радиус металла, принимающего участие в образовании полимерной цепи. Если его размер сильно отличается от размеров других атомов, образующих цепь, это также приводит к нарушению упорядоченности структуры и ослаблению сил межцепевого взаимодействия. С этой точки зрения можно объяснить наилучшую растворимость и плавкость почти всех полимерных соединений, содержащих Ве, и наименьшую — соединений, содержащих медь.

Термостабильность исследованных полимеров, в зависимости от входящего в их состав металла, уменьшается в следующем порядке: Cu > Be > Ni > Co > Zn > Mn > Cd.

Экспериментальная часть

I. Синтез бис-(β -дикетонов). Изофталидиацетофенон. Изофталидиацетофенон получали по методу, описанному для получения терефталилдиацетофенона [1]. Выход 3% от теории, считая на взятый в реакцию диметилизофталат. После трехкратной перекристаллизации из метанола т. пл. 151—152°. По литературным данным т. пл. 153—154° [4].

Найдено %: C 77,76; 77,67; H 4,97; 4,85.
 $C_{24}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 77,82; H 4,86.

4,4'-б и с-(Ацетоацетил)дифенилоксид. В четырехгорную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и вводом для BF_3 , помещали смесь из 0,5 моля дифенилоксида и 4 молей уксусного ангидрида. При 50—60° и интенсивном перемешивании в реакционную смесь пропускали газообразный BF_3 (со скоростью 1—2 пузырька в минуту) в течение 3 час., после чего перемешивание реакционной массы продолжали еще 2 часа. Затем реакционную массу медленно выливали в водный раствор ацетата натрия (взятого в количестве 2 молей на 1 моль введенного в реакцию уксусного ангидрида) и кипятили с обратным холодильником 2 часа для разложения комплексов фтористого бора. Образовавшийся при этом желтый осадок отфильтровывали и кристаллизацией осадка из метанола был выделен *4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксид* с т. пл. 151—152,5°; выход 16% от теории, считая на взятый в реакцию дифенилоксид. По литературным данным т. пл. 152—153,5° [5].

Найдено %: С 70,70; 70,58; Н 5,28; 5,41.
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено %: С 70,00; Н 5,34.

4,4'-б и с-(Ацетоацетил)дифенилметан. *4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилметан* получали аналогично предыдущему соединению. Осадок, выделившийся после обработки реакционной массы ацетатом натрия, обрабатывали эфиром для удаления растворимого в нем *4,4'-диацетилдифенилметана* и других побочных продуктов реакции. Не растворившийся в эфире остаток представлял собой искомый *бис-(β -дикетон)* и после двукратной кристаллизации из метанола имел т. пл. 135—136°. Выход 7%, считая на взятый в реакцию дифенилметан.

Найдено %: С 75, 03; 75,26; Н 6,09; 6,18.
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено %: С 75,05; Н 5,90.

4,4'-б и с-(Ацетоацетил)дифенил. *4,4'-Диацетилдифенил.* К смеси 0,5 моля дифенила, 1,5 моля хлористого ацетила и 200 мл дихлорэтана при 0—3° и энергичном перемешивании в течение 2,5 час. прибавляли 2 моля безводного AlCl_3 , после чего реакционную смесь разлагали смесью соляной кислоты со льдом. *4,4'-Диацетилдифенил* экстрагировали бензолом; бензольный экстракт сушили CaCl_2 , затем отгоняли бензол и остаток многократно кристаллизовали из метанола с активированным углем. Выход *4,4'-диацетилдифенила* 15% от теории, считая на взятый в реакцию дифенил, т. пл. 188—189°. По литературным данным т. пл. 188° [6].

Найдено %: С 80,13; 80,21; Н 6,67; 6,45.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 80,02; Н 6,64.

Конденсация 4,4'-диацетилдифенила с этил ацетатом в присутствии порошкообразного натрия. К порошкообразному Na (0,4 моля) в бензole прибавляли суспензию 0,1 моля *4,4'-диацетилдифенила* и 0,4 моля этилацетата в бензole. Температуру реакции поддерживали равной 40—45°. Затем добавляли еще 300 мл этилацетата, так как реакционная смесь становилась очень густой. Перемешивание и нагревание реакционной массы продолжали 6 час., после чего разлагали ее водой. Водный раствор подкисляли соляной кислотой и выделившийся осадок отфильтровывали. После двукратной кристаллизации из метанола и смеси метанола с ацетоном получен продукт светло-коричневого цвета с т. пл. 212—214°. Выход 6—8% от теории, считая на взятый в реакцию диацетилдифенил.

Найдено %: С 74,48; 74,62; Н 5,64; 5,56.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено %: С 74,56; Н 5,58.

$\beta, \beta, \beta', \beta'$ -Тетраацетилдиэтилбензол. *Ксилилен-дигибромид* получали по методике, описанной Радзиевским [7].

β , β ', β' -Тетраацетилдиэтилбензол. Смесь 0,25 моля ксилилендибромида и 0,5 моля ацетилацетоната натрия в 300 мл этанола интенсивно перемешивали в течение 12 час. при температуре кипения этанола. После охлаждения отфильтровывали образовавшийся осадок NaBr и фильтрат упаривали досуха. Твердый остаток промывали водой для освобождения от остатка NaBr и образовавшееся густое желтое масло обрабатывали эфиром, в результате чего было получено белое кристаллическое вещество. После перекристаллизации из метанола вещество имело т. пл. 109—110°. Выход 8—10% от теории, считая на взятый в реакцию ксилилендибромид.

Найдено %: C 71,80; 71,63; H 7,36; 7,38.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено %: C 71,80; H 7,28.

II. Синтез координационных полимеров на основе *bis*-(β -дикетонов). Получение описанных в статье координационных полимеров было осуществлено двумя путями:

1. Нагреванием в вакууме (2—4 мм) эквимолекулярных количеств ацетилацетоната соответствующего металла и *bis*-(β -дикетона) при 200—250° в течение трех часов. При этом выделяется ацетилацетон, а полимер остается в реакционном сосуде в виде окрашенного порошка. Полученные полимеры подвергали обработке кипящим этанолом для очистки их от исходных веществ, промывали эфиром и сушили до постоянного веса. Этим способом были получены полимеры из всех синтезированных *bis*-(β -дикетонов) и Be, Cu, Zn, Ni, Co (см. табл. 1—6).

2. К спиртовому раствору *bis*-(β -дикетона) прибавляли эквимолекулярное количество уксуснокислой соли соответствующего металла и смесь кипятили 0,5 часа для завершения реакции. Образовавшийся при этом осадок отфильтровывали и обрабатывали аналогично описанному выше. По этому способу были получены полимеры из всех *bis*-(β -дикетонов). Исключение представлял β , β , β' , β' -тетраацетилдиэтилбензол, который образовывал осадок только с уксуснокислой медью и не давал осадков с другими уксуснокислыми солями.

Свойства полученных полимеров представлены в табл. 1—6; полимеры, полученные этим способом, помечены звездочкой.

Выводы

1. Синтезирован ряд *bis*-(β -дикетонов); изофталилдиацетоферон, 4,4'-*bis*-(ацетоацетил)дифенил, дифенилметан, дифенилоксид и β , β , β' , β' -тетраацетилдиэтилбензол.

2. Получены координационные полимеры на основе синтезированных *bis*-(β -дикетонов) с некоторыми двухвалентными металлами — Be, Cu, Cd, Co, Zn, Mn, Ni. Изучены их свойства и высказаны предположения о зависимости между строением *bis*-(β -дикетонов) и свойствами полимеров.

3. Предложен одностадийный метод синтеза ароматических *bis*-(β -дикетонов), заключающийся в прямом ацетоацетилировании ароматического углеводорода, содержащего два бензольных ядра, избытком уксусного ангидрида в присутствии BF_3 .

Институт элементоорганических
соединений

Поступила в редакцию
9 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959.
2. H. Walker, J. Saunderson, C. Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4109, 1953.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Авторское свидетельство СССР, № 126488; 1959.
4. Dean F., Martin, Maurice Shamma и др., J. Amer. Chem. Soc., 80, 4891, 1958.

5. J. Wilkins, K. Wittbecker, Ам. пат. 2 659 711; Chem. Abstr., 52, 14194, 1958.
6. L. Lowg, H. Heuze, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1939, 1941.
7. B. Radziszewski, P. Wispek, Ber., 18, 1280, 1885.

STUDIES OF COORDINATION POLYMERS. IV. SYNTHESIS OF POLYMERS ON THE BASIS OF AROMATIC *bis*-(β -DIKETONES) WITH METALS

V. V. Korshak, E. S. Krongaus, V. E. Sheina

S u m m a r y

A description has been presented of the synthesis of some aromatic *bis*-(β -diketones), isophthalyl diacetophenone, 4,4'-*bis*(acetoacetyl)diphenyloxide, 4,4'-*bis*(acetoacetyl)diphenylmethane, 4,4'-*bis*(acetoacetyl) diphenyl and β , β , β' , β' -tetraacetyl diethylbenzene. The compounds have been used as the basis for the formation of polymers with Be, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Mn.

A discussion has been made of the relation between the properties of the polymers and the structure of the original *bis*-(β -diketones).