

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

1961

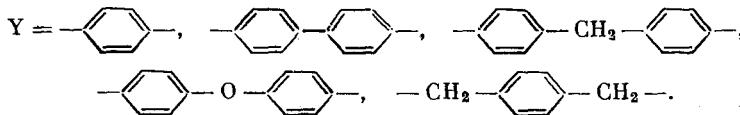
№ 8

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННО-ЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

V. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ *бис*-(β -ДИКЕТОНОВ) С МЕТАЛЛАМИ

*B. B. Коршак, E. C. Кронгауз, P. H. Грибкова,
B. A. Васнев*

В предыдущих статьях [1, 2] нами была показана возможность получения координационно-цепных полимеров взаимодействием *бис*-(β -дикетонов) с уксуснокислыми солями двухвалентных металлов или их ацетил-ацетонатами. Были исследованы *бис*-(β -дикетоны) следующего строения: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO} - \text{Y} - \text{COCH}_2\text{COCH}_3$, где



Полученные полимеры представляли собой (в большей части) неплавкие, нерастворимые в обычных органических растворителях порошки с температурами разложения в интервале 200—400°. При этом было отмечено, что некоторые полимеры *бис*-(β -дикетонов), а именно, содержащие дифенилоксидную группировку между кетонными группами, обладали лучшей растворимостью и некоторые из них плавились.

С этой точки зрения нам казалось интересным изучить полимеры, полученные на основе *бис*-(β -дикетонов), содержащих два бензольных ядра, разделенных метиленовой цепочкой или остатками гликоля: — $(\text{CH}_2)_n$ — и — $[\text{O}(\text{CH}_2)_2]_n$ O —. Можно было предполагать, что введение метиленовой цепочки или остатка этиленгликоля между бензольными кольцами в *бис*-(β -дикетоне) будет способствовать увеличению гибкости полимерной цепи, что в свою очередь сообщит полимеру плавкость и растворимость. С этой целью нами были синтезированы три ароматических *бис*-(β -дикетона) этого типа: 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилэтан, 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)этилен-дифениловый эфир и 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифениловый эфир диэтилен-гликоля.

Получение этих *бис*-(β -дикетонов) осуществляли по методу, разработанному нами ранее, который заключается в прямом ацетоацетилировании ароматического соединения, содержащего два бензольных кольца, уксусным ангидридом в присутствии BF_3 [3]. По сравнению с описанным в литературе методом получения *бис*-(β -дикетонов) по реакции Кляйзена этот способ имеет следующие преимущества: он является одностадийным, не требует применения металлического натрия, проще в экспериментальном осуществлении, дает более высокие выходы более чистых продуктов.

В процессе получения *бис*-(β -дикетонов) по этому методу на примере дифенилоксида было исследовано влияние избытка уксусного ангидрида на выход конечного продукта, что позволило повысить выход 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида. Недостаток уксусного ангидрида приводит к образованию, наряду с *бис*-(β -дикетоном), значительного количества

дикетона, который является, как было нами показано ранее [2], промежуточным продуктом реакции ацетоацетилирования и образуется на первой стадии реакции.

4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилэтан с т. пл. 147—148° был получен с выходом 10% от теории, считая на взятый в реакцию дифенилэтан. ИК-спектр поглощения этого продукта указывал на то, что он является *n*-замещенным бис-(β -дикетоном) дифенилэтана (рис. 1, а): характерное

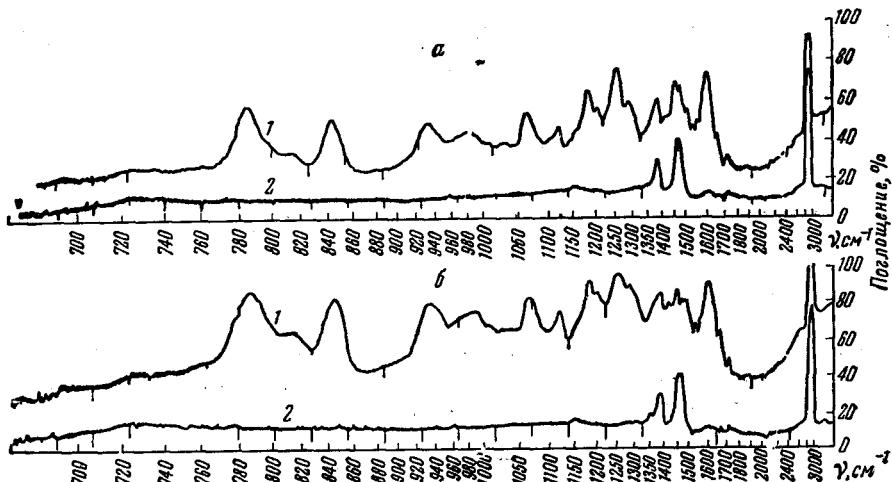


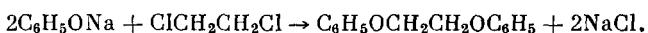
Рис. 1. ИК-спектры: а — 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана в вазелиновом масле, б — 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифенилового эфира с т. пл. 169—170° в вазелиновом масле

1 — спектры порошка в вазелиновом масле; 2 — спектры вазелинового масла

поглощение в области 1600 cm^{-1} для кетоэнолов; поглощение в области 845 и 790 cm^{-1} за счет неплоских деформационных колебаний CH-групп бензольных ядер 1,4-замещенного. Некоторое смещение полосы поглощения 780 cm^{-1} может быть вызвано влиянием других групп молекулы, что вообще характерно для 1,4-замещения. Поглощение в области 1180 и 1260 cm^{-1} обусловливается движением карбонильной группы, связанной с остальной частью молекулы [4].

Наряду с 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтаном в качестве побочного продукта реакции (с выходом 10%) был получен β -дикетон дифенилэтана с т. пл. 81,5—82,5°.

4,4'-бис-(Ацетоацетил)этилендифениловый эфир получали аналогично. Исходный этилендифениловый эфир был синтезирован с выходом 30% взаимодействием фенолята натрия с 1,2-дихлорэтаном в автоклаве под давлением по реакции



При получении 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифенилового эфира ацетоацетилированием этилендифенилового эфира уксусным ангидридом в присутствии BF_3 также исследовалось влияние концентрации ацетилирующего агента (уксусного ангидрида) на выход конечного бис-(β -дикетона). При этом оказалось, что изменение соотношений взятых в реакцию этилендифенилового эфира и уксусного ангидрида влияет не только на выход бис-(β -дикетона), но и на течение реакции ацетоацетилирования и на образующийся конечный продукт. Так, при соотношениях этилендифенилового эфира и уксусного ангидрида 1 : 4 и 1 : 8, соответственно, в результате реакции были выделены — в первом случае только исходный этилендифениловый эфир, а во втором случае смесь дикетона с тетракетоном.

При соотношении 1 моль этилендифенилового эфира на 30 молей уксусного ангидрида был получен белый блестящий кристаллический продукт с т. пл. 169—170° и выходом 16% от теории, который, по данным элементарного анализа, соответствовал 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифениловому эфиру. Было исследовано также влияние температурного режима: реакции проводили при —10, +5 и +20°. Показано, что лучшие выходы продуктов получены при —10°; повышение температуры реакции приводит к осмолению реакционной массы и снижению выхода конечного бис-(β-дикетона). Применение дихлорэтана в качестве растворителя не оказывает влияния на ход реакции и конечные продукты и является совершенно излишним при применении большого избытка уксусного ангидрида.

ИК-спектр полученного продукта показал, что в данном случае имеется только 1,4-замещение бензольного ядра (поглощение в области 800—860 cm^{-1}), рис. 1, б.

4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифениловый эфир диэтиленгликоля получали аналогично описанному выше. Исходный дифениловый эфир диэтиленгликоля был синтезирован взаимодействием фенолята натрия и β, β'-дихлордиэтилового эфира при 200° в автоклаве под давлением. Выход бис-(β-дикетона) при применении большого избытка ацетилирующего агента (20—30 моль уксусного ангидрида на 1 моль дифенилового эфира диэтиленгликоля) достигал 7—9% от теории, считая на взятый в реакцию дифениловый эфир диэтиленгликоля. Температура плавления конечного продукта 125,5—126°.

В связи с тем, что синтезированные бис-(β-дикетоны) не описаны в литературе, для доказательства их строения был предпринят встречный синтез бис-(β-дикетонов) при помощи конденсации Кляйзена. Этим путем удалось получить лишь незначительное количество 4,4'-бис-(ацетоацетил)-дифенилэтана, который оказался идентичным таковому, полученному прямым ацетилированием и имел т. пл. 146—147°. 4,4'-бис-(Ацетоацетил)этилендифениловый эфир и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифениловый эфир диэтиленгликоля конденсацией Кляйзена получить не удалось.

На основе синтезированных бис-(β-дикетонов) дифенилэтана, этилендифенилового эфира и дифенилового эфира диэтиленгликоля были получены полиметаллические производные Cu, Be, Ni, Co, Zn, Mn, Cd. Получение полимеров осуществляли описанными ранее способами, а именно, 1) взаимодействием спиртовых растворов бис-(β-дикетонов) и уксуснокислых солей двухвалентных металлов, с последующей отмыкой непреагировавших исходных веществ; 2) нагреванием эквимолекулярных количества бис-(β-дикетонов) с ацетилацетонатами двухвалентных металлов в вакууме.

Так как в предыдущих наших работах [1, 2] было показано, что свойства полученных полимеров не зависят от способа их получения, мы пользовались в данной работе главным образом первым способом, поскольку он более прост, а уксуснокислые соли металлов доступнее соответствующих ацетилацетонатов. Характеристика полученных полимеров приведена ниже в таблице.

Обсуждение результатов¹

Как видно из данных, приведенных в таблице, все исследованные полиметаллические производные трех синтезированных бис-(β-дикетонов) представляют собой окрашенные порошки. По сравнению с описанными нами ранее полимерами, полученными на основе других ароматических бис-(β-дикетонов) [1, 2], они обладают лучшей растворимостью, особенно полимеры, содержащие в цепи бериллий, цинк, марганец и кадмий, которые хорошо растворяются в бромбензоле, хлороформе, тетрахлорэтане, диоксане, крезоле.

Характеристика полимеров

Металл	Цвет	Т. пл., °С	Растворяется в:
Полученные на основе 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана			
Cu	Темно-зеленый	380 (разл.)	нерасторим
Be	Желтый	235	бромбензоле, бензоле, хлороформе, диоксане, дихлорэтане, крезоле, смеси крезол-хлороформ
Ni	Светло-голубой	310 (разл.)	диметилформамиде, трикрезоле
Co	Желто-красный	220 (разл.)	диметилформамиде, трикрезоле
Zn	Белый	270 (распл. с разложен.)	тетрахлорэтане, трикрезоле
Mn	Желтый	200 (разл.)	диметилформамиде, диоксане
Cd	Белый	230 (разл.)	диоксане, диметилформамиде
Полученные на основе 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифенилового эфира			
Cu	Серо-голубой	300 (разл.)	нерасторим
Be	Темно-желтый	275	диметилформамиде, хлороформе, дихлорэтане, трикрезоле, бромбензоле, бензоле
Ni	Светло-голубой	260 (разл.)	нерасторим
Co	Желто-красный	210 (разл.)	диметилформамиде
Zn	Белый	240 (разл.)	тетрахлорэтане, трикрезоле
Mn	Желтый	230 (разл.)	диметилформамиде, тетрахлорэтане, диоксане
Cd	Бежевый	250 (разл.)	диметилформамиде, тетрахлорэтане, трикрезоле
Полученные на основе 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира диэтиленгликоля			
Cu	Серо-зеленый	280 (разл.)	тетрахлорэтане, трикрезоле, смеси трикрезол-хлороформ
Be	Желто-зеленый	187—201	бромбензоле, диметилформамиде, хлороформе, тетрахлорэтане, дихлорэтане, трикрезоле, смеси трикрезол-хлороформ
Ni	Светло-зеленый	280 (разл.)	тетрахлорэтане
Co	Бежевый	180 (разл.)	диметилформамиде, тетрахлорэтане, диоксане, трикрезоле, смеси трикрезол-хлороформ
Zn	Слегка желтоватый	164—170	диметилформамиде, тетрахлорэтане, трикрезоле, смеси трикрезол — хлороформ
Mn	Темно-зеленый	188—220	тетрахлорэтане, диоксане, крезоле, смеси крезол-хлороформ

Таким образом, видно, что растворимость металлических производных трех синтезированных бис-(β -дикетонов) мало изменяется по мере удлинения и усложнения группировки, соединяющей два бензольных кольца в бис-(β -дикетоне), т. е. при переходе от 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана к 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифениловому эфиру диэтиленгликоля. Очевидно, решающее влияние на растворимость полимера оказывает металл, образующий полимерную цепь. Здесь наблюдается следующая эмпирическая зависимость: способность полимеров растворяться находится в зависимости от ионного радиуса металла, образующего полимерную цепь. Так

полимеры, содержащие бериллий, как отмечалось нами уже ранее, имеют всегда наилучшую растворимость. Полимеры, описанные в данной статье, содержащие бериллий, растворяются значительно лучше (даже на холода) полимеров, содержащих другие металлы.

Следует отметить, что полимеры с кадмием образуют только 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтан и 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифениловый эфир: полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира диэтиленгликоля с кадмием получить не удалось.

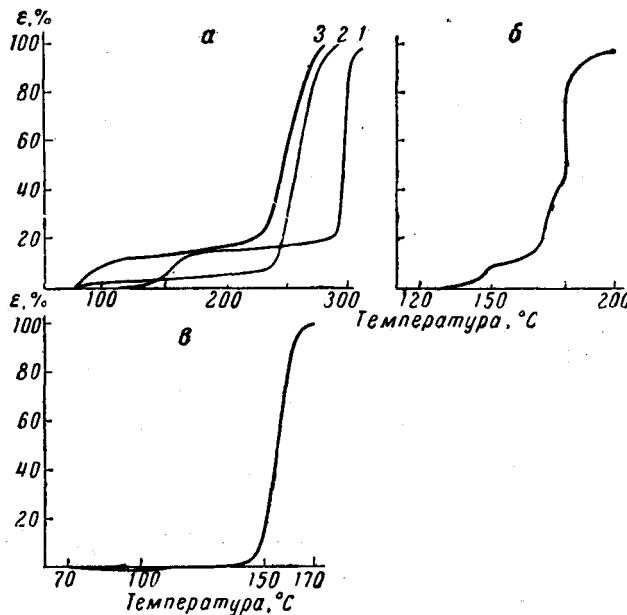


Рис. 2. Термомеханические кривые

а: 1 — полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана с бериллием; 2 — полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана с цинком; 3 — полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифенилового эфира с Ве; б: полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира диэтиленгликоля с бериллием; в: полимер 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира диэтиленгликоля с цинком

Повышение растворимости у полимеров, исследованных в данной работе, сопровождается значительным понижением их термостойкости. Все рассмотренные полимеры имели температуры разложения (или плавления) в среднем на 50—100° ниже соответствующих нерастворимых полимеров (содержащих такой же металл). Полимеры всех трех бис-(β-дикетонов), содержащие бериллий, а также полимеры 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира диэтиленгликоля с цинком и марганцем плавились без разложения, причем полимеры последнего имели наиболее низкие температуры плавления (или разложения для полимеров с другими металлами). Отсюда можно вывести заключение, что теплостойкость полимеров более отчетливо связана с гибкостью полимерной цепи, чем растворимость.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение групп $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ и $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ между двумя бензольными ядрами в бис-(β-дикетон) привело к получению координационно-цепных полимеров с лучшей растворимостью в органических растворителях.

Как показано в настоящей работе, а также в предыдущих статьях [1, 2], все полученные нами координационные полимерные соединения имеют сравнительно небольшой молекулярный вес. Молекулярные веса, определенные методом дифференциальной эбулиоскопии для всех растворимых в хлороформе полимеров, находились в пределах 2000—3000.

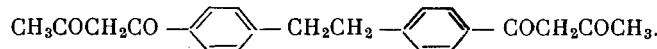
Для нерастворимых полимеров были вычислены коэффициенты полимеризации на основании данных элементарного анализа.

Пленки, приготовленные из этих полимеров при 250—300° и давлении 50 atm, оказались очень хрупкими. Термомеханические кривые (см. рис. 2, а, б, в) имеют вид, характерный для кристаллических полимеров.

Рентгенограмма (рис. 3) полиметаллического производного 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифенилового эфира с бериллием соответствует кристаллическому продукту с довольно хорошей упорядоченностью (наличие колец).

Экспериментальная часть

Синтез бис-(β-дикетонов). Получение 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана прямым ацетоацетилированием дифенилэтана избытком уксусного ангидрида в присутствии BF_3 .



20 г дифенилэтана растворяли в 300 мл уксусного ангидрида (1 моль дифенилэтана на 27 молей уксусного ангидрида) и насыщали BF_3 в течение 2,5 час. (до прекращения поглощения BF_3) при 40—50°. Перемешивание реакционной массы продолжали в течение 3 час. при комнатной температуре и оставляли на ночь. Затем реакционную массу разлагали кипятием (2 часа) с 5%-ным водным раствором ацетата натрия (взятым из расчета 2 моля ацетата натрия на 1 моль использованного для реакции уксусного ангидрида). Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали эфиром для удаления непрореагировавшего дифенилэтана и β-дикетона, образовавшегося в качестве побочного продукта реакции, и дважды кристаллизовали из метанола, (один раз с активированным углем).

Получены белые блестящие кристаллы с т. пл. 147—148°. Выход 9,5% от теории, считая на взятый в реакцию дифенилэтан.

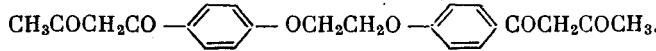
Найдено, %: С 75,42; 75,50; Н 6,30; 6,37.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 75,43; Н 6,28.

Получение 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифенилового эфира прямым ацетоацетилированием дифенилового эфира уксусным ангидридом в присутствии BF_3 .
 а) Синтез этилендифенилового эфира



В автоклав загружали 300 г (2,6 моля) фенолята натрия, 128 г (1,3 моля) 1,2-дихлорэтана и 400 мл метанола и нагревали при 150° и давлении 50 atm при перемешивании 3 часа. Затем отгоняли с водяным паром дихлорэтан и метанол и остаток подвергали многократной кристаллизации из спирта (один раз с активированным углем). Получено 164 г белого блестящего чешуйчатого вещества с т. пл. 96—97°. Выход 30% от теории, считая на исходный фенолят натрия. По литературным данным т. пл. 98,5° [5].

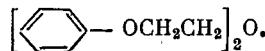
б) Синтез 4,4'-бис-(ацетоацетил) этилендифенилового эфира.



Получение и выделение 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифенилового эфира (из 25 г этилендифенилового эфира и 300 мл уксусного ангидрида) проводили аналогично описанному для 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана, но температуру реакционной массы при пропускании BF_3 поддерживали не выше +5°. Получены белые блестящие кристаллы с т. пл. 169—170°. Выход 16% от теории, считая на исходный этилендифениловый эфир.

Найдено, %: С 69,14; 69,30; Н 5,99; 6,01.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 69,11; Н 5,76.

Получение 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира, дистиленгликоля прямым ацетоацетилированием дифенилового эфира дистиленгликоля избытком уксусного ангидрида в присутствии BF_3 . а) Синтез дифенилового эфира дистиленгликоля



К сн. В. В. Коршака, Е. С. Кронгауз, Н. Н. Грибковой, В. А. Васнеева

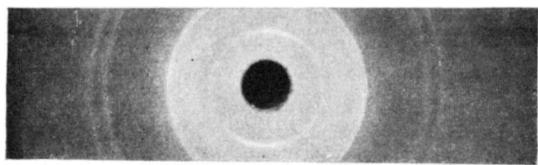


Рис. 3. Рентгенограммы полиметаллического производного 4,4'-бис-(ацетоацетил)этиленди-фенилового эфира с бериллием

К сн. Г. С. Колесникова, Цзэн Хань-мин

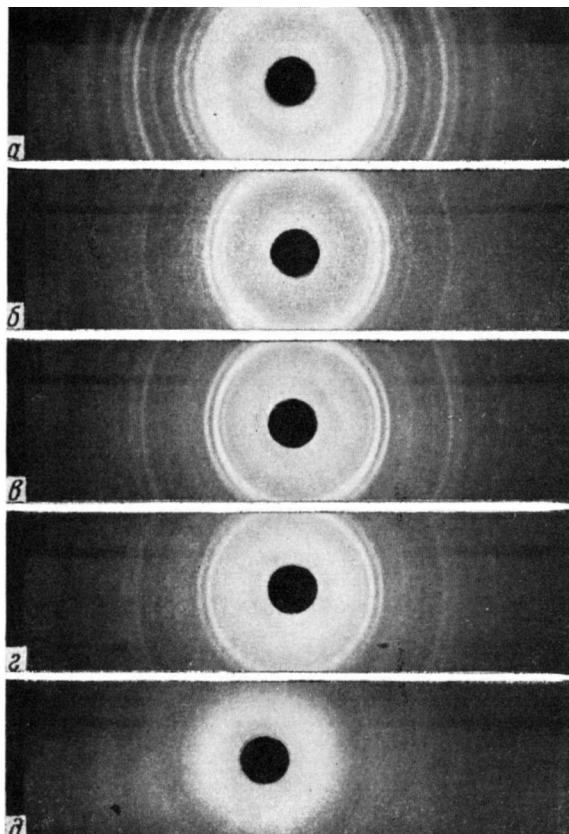
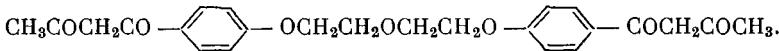


Рис. 2. Рентгенограммы привитых сополимеров
Соотношение ММА: ОПК: а — 0,1 : 0,9; б — 0,3 : 0,7;
в — 0,5 : 0,5; г — 0,7 : 0,3; д — 0,9 : 0,1

В автоклаве под давлением 50 ат, при 200° нагревали в течение 5 час. смесь 150 г фенолята натрия и 92 г β , β' -дихлордиэтилового эфира в 200 мл метанола. Выход 40% от теории, считая на исходный фенолят натрия; т. пл. 66—66,5°. По литературным данным т. пл. 66—67° [6].

б) Синтез 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира диэтиленгликолем



Синтез и выделение 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилового эфира диэтиленгликолем из 30 г дифенилового эфира диэтиленгликолем и 300 мл уксусного ангидрида проводили аналогично получению первых двух бис-(β -дикетонов) при —5—+5°. После двукратной перекристаллизации из метанола получено вещество с т. пл. 125,5—126°. Выход 9% от теории.

Найдено, % С 67,24; 67,06; Н 6,17; 6,17.
 $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_7$. Вычислено, % С 67,60; Н 6,12.

Синтез координационно-цепных полимеров на основе бис-(β -дикетонов). Получение описанных в статье координационных полимеров осуществляли взаимодействием спиртового раствора бис-(β -дикетона) со спиртовым раствором эквимолекулярного количества уксуснокислой соли соответствующего металла. Смесь кипятили 0,5 часа для завершения реакции, затем образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали кипящим этанолом для очистки от исходных веществ, промывали эфиром и сушили до постоянного веса.

Этим способом были получены полимеры трех синтезированных бис-(β -дикетонов) с Cu, Ni, Zn, Mn, Co и Cd. Полимеры с бериллием были получены нагреванием в вакууме (2—4 мм) эквимолекулярных количеств бис-(β -дикетона) и ацетилацетоната бериллия с последующей обработкой, аналогичной описанной выше.

Выводы

1. Синтезированы бис-(β -дикетоны): 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтан, 4,4'-бис-(ацетоацетил)этилендифениловый эфир и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифениловый эфир диэтиленгликолем.

2. На основе синтезированных бис-(β -дикетонов) получены координационно-цепные полимеры с Be, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Cd и изучены их свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. И. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. И. Шеина, Высокомолек. соед., 2, 662, 1960.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Авт. свид. СССР № 126488, 1959.
4. Л. Белами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., М., 1957, стр. 94, 140, 158.
5. В. Солонина, ЖРФХО, 30, 607, 1898.
6. L. H. Gethers, J. A. Koch, W. H. Pittenger, Chem., A19, 1413.

STUDIES IN COORDINATION-CHAIN POLYMERS. V. SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING *bis* (β -DIKETONE) POLYMERS

V. V. Korshak, E. S. Krongauz, P. N. Gribkova,
V. A. Vasnev

С у м м а г у

Three aromatic *bis*-(β -diketones) have been synthesized with the aid of a method previously developed by the authors, consisting in the direct acetoacetylation of an aromatic hydrocarbon, containing two benzene rings, with excess acetic anhydride in the presence of BF_3 . The products were 4,4'-bis-(acetoacetyl)-diphenylethane, 4,4'-bis-(acetoacetyl) ethylenediphenyl ether, and 4,4'-bis-(acetoacetyl) diphenyl ether of diethylene-glycol. Reaction of the tetraketones with Be, Cu, Mn, Ni, Co, Zn and Cd afforded coordination-chain polymers. The properties of the latter have been investigated.