ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том V 1963 № 11

УДК 541.64

ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко

Распад алифатических диазосоединений привлекает все большее внимание исследователей, как метод синтеза полимеров различного строения. Так, из алифатических диазосоединений получены полиметилен [1—14], полиэтилиден [3, 4, 10—12, 14], полипропилиден [4, 10], полибутилиден [10] и различные сополимеры [4, 5, 7, 14]. В 1958 г. Баун, Ледвис и Матьюс [15] при распаде финилдиазометана получили полибензилиден с молекулярным весом 4000. Несколько ранее, Коршак и Сергеев [14] при совместном распаде фенилдиазометана и диазометана получили соответствующие сополимеры.

С целью изучения строения этих и других полимеров, получаемых в результате распада различных диазосоединений, нами было получено и исследовано несколько таких веществ.

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения полученных нами полимеров и сополимеров.

Кривая *1* представляет спектр полибензилидена, полученного нами по методике Бауна и сотр. [15]. Из рассмотрения спектра полибензилидена видно, что в нем имеется интенсивная полоса поглощения в области 3035 $см^{-1}$, характерная для CH-групп ароматического ядра [16]. Кроме того, в спектре этого полимера имеются также довольно интенсивные полосы поглощения в области 2930 и 2855 $см^{-1}$. Это позволило нам сделать предположение о наличии в молекуле полибензилидена метиленовых групп, так как частоты валентных колебаний метиленовых групп лежат в области 2926 и 2853 $см^{-1}$ [16]. Поэтому можно было ожидать увеличения интенсивности полос поглощения, характерных для метиленовых групп, у растворимого в бензоле сополимера, полученного нами ранее [14] при распаде эквимолярной смеси фенилдиазометана и диазометана в присутствии эфирата фтористого бора. Из рассмотрения этого спектра (кривая *2*, рис. 1) видно, что наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области 2930 и 2855 $см^{-1}$ по сравнению с наблюдаемыми в спектре полибензилидена (кривая *1*).

Таким образом, при распаде фенилдиазометана в присутствии эфирата фтористого бора происходит образование полимера, содержащего метиленовые группы. Это, по-видимому, можно объяснить частичной изомеризацией бензилиденовой группы в процессе полимеризации, в результате чего в образующемся полимере появляются метиленовая и фениленовая группы в основной цепи.

Сравнение интенсивностей полос поглощения, характерных для метиленовых групп в полибензилидене (кривая *1*, рис. 1) и в полистироле (кривая *3*, рис. 1) указывает на то, что содержание метиленовых групп в

полимере из фенилдиазометана относительно невелико и спектр полибензилидена в области 700—900 $см^{-1}$ соответствует спектру монозамещенного ароматического соединения. Однако наличие метиленовых и фениленовых групп является причиной образования аморфных полимеров полибензилидена.

Такую же изомеризацию следует ожидать при получении полимеров в результате распада алкилзамещенных в ядре жирноароматических диазосоединений.

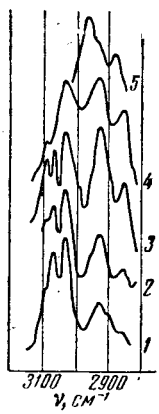


Рис. 1

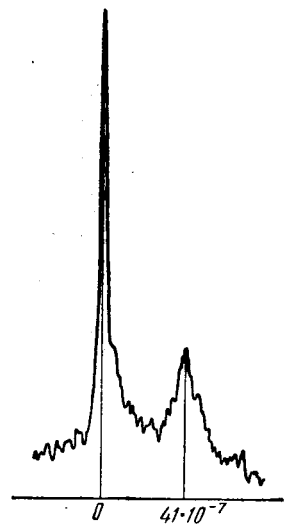


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — полибензилиден; *2* — растворимый в бензоле сополимер из фенилдиазометана и диазометана; *3* — полистирол; *4* — полимер из 4-метилфенилдиазометана; *5* — полиэтилиден

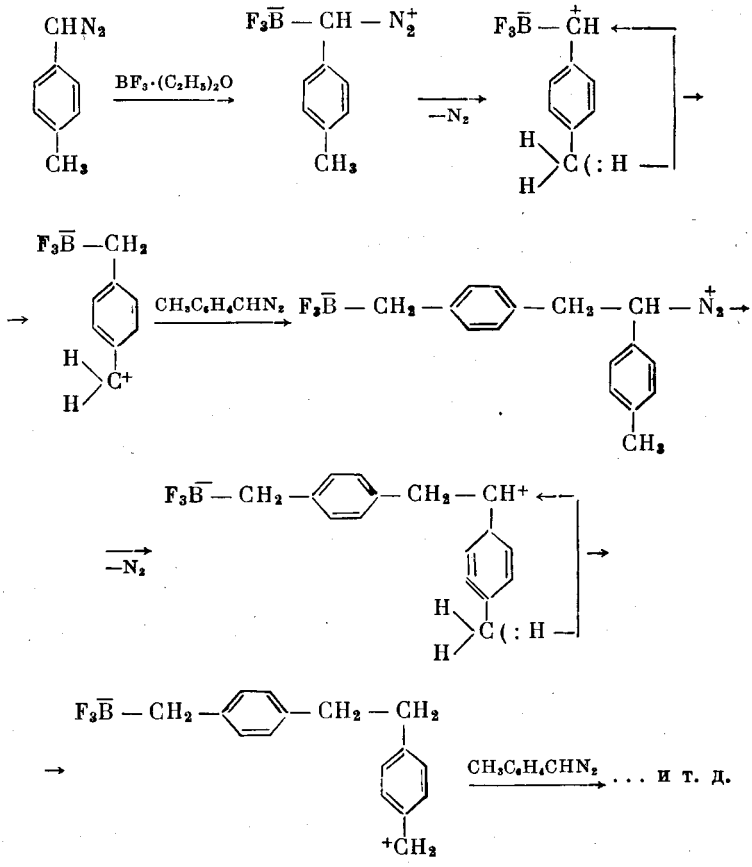
Рис. 2. Спектр протонного резонанса полимера из 4-метилфенилдиазометана

На рис. 1 приведен ИК-спектр полимера, полученного нами при распаде 4-метилфенилдиазометана в присутствии эфирата фтористого бора (кривая *4*). Известно, что частоты валентных колебаний CH_3-группы в алканах лежат в области 2962 и 2872 $см^{-1}$ (см. также спектр полиэтилидена, кривая *5*), а частоты валентных колебаний CH_3-группы, непосредственно связанной с ароматическим ядром (толуол), в области 2924 и 2872 $см^{-1}$ [17]. Спектр полимера из 4-метилфенилдиазометана (кривая *4*) показывает, что имеются характерные полосы поглощения CH-группы ароматического ядра (3030 $см^{-1}$) и полосы поглощения в области 2930 и 2855 $см^{-1}$. ИК-спектр этого полимера идентичен спектру полистирола (кривая *3*), причем по интенсивности полос поглощения, характерных для метиленовых групп, можно сделать вывод о их большой концентрации в полимере из 4-метилфенилдиазометана.

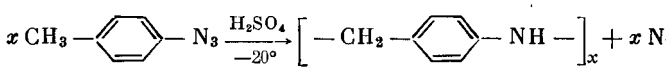
На рис. 2 приведен спектр протонного резонанса полимера, полученного при распаде 4-метилфенилдиазометана. Как видно из рис. 2, в спектре протонного резонанса полимера из 4-метилфенилдиазометана был обнаружен пик (химический сдвиг $+ 41 \cdot 10^{-7}$ от бензола), характерный для метиленовой группы, связанной с неконденсированной многоядерной ароматической системой [18].

Таким образом, при распаде 4-метилфенилдиазометана происходит образование полимера, содержащего, в основном, метиленовые и фениленовые группы. Это, по-видимому, можно объяснить гидридной изомеризацией в процессе полимеризации 4-метилфенилдиазометана под

влиянием эфирата фтористого бора:



В некоторой степени аналогичную картину наблюдал Бамбергер [19] при каталитическом распаде *n*-толилазида в присутствии серной кислоты:



Описанная выше полимеризация фенилдиазометана и 4-метилфенилдиазометана в присутствии эфирата фтористого бора представляет довольно редкий пример изомеризационной полимеризации, приводящей к получению линейных полимеров с ароматическими циклами в цепи методом полимеризации.

В 1956 г. Коршак и Сергеев описали получение частично кристаллического полиэтилидена при распаде диазоэтана в присутствии меди, причем кристаллические линии этого полимера совпадали с сильнейшими линиями полиэтилена [20]. Эти результаты, по-видимому, можно также теперь объяснить частичной изомеризацией этилиденового радикала.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые полимеров и сополимеров. Кривая *1* соответствует полибензилидену, кривая *2* — растворимому в бензоле сополимеру, полученному при распаде эквимолярной смеси фенилдиазометана и диазометана в присутствии эфирата фтористого бора, кривая *3* — полимеру из 4-метилфенилдиазометана; кривая *4* соответствует растворимому в бензоле сополимеру, полученному при распаде эквимолярной смеси фенилдиазометана и диазометана в присутствии трибутилбора.

Как видно из рис. 3, полимер из 4-метилфенилдиазометана (кривая *3*) является наиболее термостойким полимером благодаря наличию ароматических групп (типа *п*-ксилилена) в цепи макромолекулы. Полибензилиден (кривая *1*) является несколько менее термостойким полимером по сравнению с полимером из 4-метилфенилдиазометана. Это объясняется тем, что при распаде фенилдиазометана происходит лишь частичная изомеризация и полимер содержит в основном монозамещенные фенильные группы в боковой цепи.

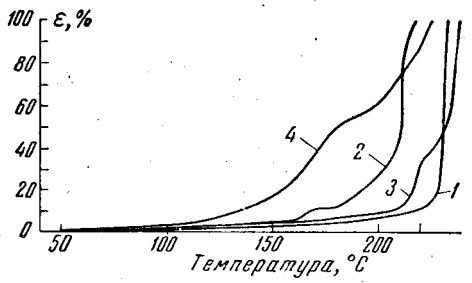


Рис. 3. Термомеханические кривые сжатия:

1 — полибензилиден; *2* — растворимый в бензоле сополимер из фенилдиазометана и диазометана, полученный в присутствии эфирата фтористого бора, *3* — полимер из 4-метилфенилдиазометана; *4* — растворимый в бензоле сополимер из фенилдиазометана и диазометана, полученный в присутствии трибутилбора

Из рис. 3 также видно, что сополимеры, полученные при совместном распаде смеси фенилдиазометана и диазометана, являются менее термостойкими полимерами по сравнению с полибензилиденом и полимером из 4-метилфенилдиазометана. Причем, с увеличением содержания метиленовых групп в сополимерах их термостойкость уменьшается, хотя молекулярные веса возрастают (см. экспериментальную часть).

Из полученных результатов при сополимеризации смеси фенилдиазометана и диазометана нельзя сделать строгих выводов о характере чередования метиленовых и бензилиденовых групп в цепи полимера. По-видимому, в начале реакции, благодаря большей скорости распада диазометана, цепь макромолекулы полимера содержит больше метиленовых групп, чем в конце. При такой сополимеризации не исключена возможность и образования блок-сополимеров.

Экспериментальная часть

Диазометан. Получают из мочевины и метиламина [21] и перегоняют в токе сухого очищенного от кислорода азота в приемники, в которых диазометан поглощают соответствующим абсолютным растворителем.

Фенилдиазометан. Получают окислением гидразона бензальдегида желтой окисью ртути [15] в присутствии окиси бария и перегоняют, выделяя фракцию с т. кип. 43—44°/22 *мм*. Выход продукта 32% от теоретического, считая на гидразон.

4-Метилфенилдиазометан. Получают окислением гидразона толуилового альдегида по методике, аналогичной окислению гидразона бензальдегида, и выделяют фракцию с т. кип. 53—56°/10^{-2} *мм*. В процессе перегонки наблюдается энергичный распад 4-метилфенилдиазометана. Выход перегнанного диазосоединения, считая на гидразон, порядка 6—10% от теоретического.

Полибензилиден. Получают по методике, описанной в литературе [15]. Выход полимера 60—70%, молекулярный вес 4300 (определен эбулиоскопически в бензоле).

Найдено, %: С 92,85; Н 6,75. $[C_7H_6]_x$. Вычислено, %: С 93,33; Н 6,67.

Полимер из 4-метилфенилдиазометана. 0,9 *г* перегнанного 4-метилфенилдиазометана растворяют в 40 *мл* абсолютного толуола и раствор помещают в колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой с противодавлением. Раствор охлаждают до —60° и при энергично работающей мешалке приливают 1 *мл* 10%-ного толуольного раствора эфирата фтористого бора (1 мол. %). Затем смесь оставляют стоять в течение 2 суток, постепенно повышая температуру до —20°. Довольно энергичный распад происходит при —35°. Слабоокрашенный в желтый цвет раствор выливают в 10-кратный избыток метанола и образующийся белый хлопьевидный осадок отфильтровывают.

Получают 0,4 *г* полимера, выход 57% от теоретического. Молекулярный вес 1750 (определен эбулиоскопически в бензоле).

Найдено, %: С 90,88; Н 7,85. $[C_8H_8]_x$. Вычислено, %: С 92,31; Н,7,69

Сополимеры фенилдиазометана и диазометана. 1. Смешивают 200 *мл* 1,5%-ного раствора диазометана в изооктане (0,071 моля) с 170 *мл* 5%-ного раствора фенилдиазометана (0,072 моля) в изооктане. Смесь термостатируют при 20° и при работающей мешалке приливают в течение 20 мин. 10 *мл* 5%-ного эфирного раствора эфирата фтористого бора (0,0035 моля). Прикапывание проводят с осторожностью и прекращают при очень энергичном выделении азота. Через 40 мин. распад прекращается, образующийся осадок отфильтровывают, промывают несколько раз метанолом и сушат в вакууме. Получают 5,5 *г* белого творожистого продукта следующего элементарного состава (%): С 90,08; Н 7,60; N 0,98. Продукт экстрагируют в аппарате Сокслета бензолом. Получают 0,55 *г* (10%) не растворимого в бензоле продукта следующего элементарного состава (%): С 85,94; Н 13,91. Холодный бензольный экстракт фильтруют и выливают в 10-кратный избыток метанола. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают метанолом и сушат. Получают 3,18 *г* (58%) сополимера с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в бензоле, равной 0,042. Молекуляный вес 10000 (определен эбулиоскопически в бензоле).

Найдено, %: С 91,55; Н 7,11; N 1,05.

2. Аналогичным образом разлагают смесь 320 *мл* 1,8%-ного раствора фенилдиазометана (0,048 моля) и 185 *мл* 1,1%-ного раствора диазометана (0,048 моля) в *н*-гексане в присутствии 10 *мл* 5%-ного эфирного раствора трибутилбора. Образующийся осадок на следующий день отфильтровывают и получают 1,2 *г* продукта, который экстрагируют бензолом.

Растворимого в бензоле и не растворимого в метаноле продукта получают 0,2 *г* (17,5%) с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в бензоле, равной 0,08. Молекулярный вес, рассчитанный по формуле $[\eta] = 1{,}43 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0{,}9}$ [22], равен 31 520.

Найдено, %: С 90,37; Н 7,83.

Получают также 0,81 *г* не растворимого в бензоле продукта.

Найдено, %: С 87,00; Н 13,14.

Измерение ИК-спектров и спектров протонного резонанса. Растворы полимеров и сополимеров в четыреххлористом углероде наносили на монокристалл из хлористого натрия и после удаления растворителя снимали спектр на приборе ИКС-4 с призмой из фтористого лития.

Спектр протонного резонанса полимера из 4-метилфенилдиазометана в растворе в четыреххлористом углероде снят на приборе K1S-25 «Трюб-Трайбер».

Выражаем благодарность Г. А. Сидорову за снятие ИК-спектров, а также Э. И. Федину и А. П. Петровскому за снятие спектров протонного резонанса.

Выводы

1. Описана изомеризационная полимеризация алифатических диазосоединений.
2. Описан полимер из 4-метилфенилдиазометана.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 15 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Bamberger, F. Tchirner, Ber., **33**, 9555, 1900.
2. H. Meerwein, H. Rathjen, Ber., **75**, 1610, 1942.
3. L. Leitch, P. Cagnon, A. Cambron, Canad. J. Res., 28—B, 256, 1950.
4. G. D. Buckley, L. H. Gross, N. H. Ray, J. Chem. Soc., 2714, 1950.
5. G. D. Buckley, N. H. Ray, пат. США 2 671 767 (1954); Chem. Abstrs., 48, 7342, 1954.
6. H. Meerwein, Angew. Chem., **60-A**, 78, 1943.
7. G. D. Buckley, N. H. Ray, J. Chem. Soc., 3701, 1952.
8. I. W. Kantor, R. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 931, 1953.
9. C. E. H. Bawn, T. B. Rhodes, Trans. Faraday Soc., **50**, 934, 1953.
10. I. Feltzin, A. Restaino, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 206, 1955.
11. A. Ledwith, Chem. Ind., 1956, 1310.

12. G. Saini, E. Campie, S. Parodi, Gazz. Chim. Ital., 87, 342, 1947.
13. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, Chem. Ind., 1957, 1180.
14. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Докл. АН СССР, 115, 308, 1957.
15. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, P. Matthies, J. Polymer Sci., 33, 21, 1958.
16. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957 г., стр. 16, 76.
17. Сб. Применение спектроскопии в химии, под ред. Веста, Изд. ин. лит., 1949 г., стр. 174.
18. Н. Ф. Чемберлен, Успехи химии, 28, 1353, 1959.
19. E. Bamberger, Liebigs Ann. Chem., 443, 192, 1925.
20. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Тезисы докладов IX Конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1956 г., стр. 156.
21. Синтезы органических препаратов, т. 2, Изд. ин. лит., 1949 г., стр. 373.
22. T. Masicuka, Chem. High Polymers, 10, 175, 1953.

ISOMERIZATIONAL POLYMERIZATION OF ALIPHATIC DIAZO COMPOUNDS

V. V. Korshak, V. A. Sergeev, V. K. Shitikov, P. Sh. Burenko

Summary

The catalytic degradation of 4-methylphenyldiazomethane in the presence of boron fluoride etherate has been described and the properties of the polymer resulting from this process have been presented. The polymer has been shown to mainly contain only methylene and phenyl groups in the macromolecular chain. Hence hydride anion isomerization must occur during the polymerization process, leading to a polymer ot the type of poly-*p*-xylene. It has been found that isomerization also takes place in the polymerization of phenyldiazomethane, but only to a very slight extent.