Том V ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1963 № 12

УДК 541.64+678.86

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

XVII. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИКООРДИНАЦИИ

В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов

Как уже сообщалось [1—3], реакция поликоординации, описанная для случая взаимодействия 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия, представляет собой обратимый процесс. На примере этой реакции была показана возможность получения внутрикомплексного (хелатного) полимера бериллия высокого молекулярного веса.

Настоящая работа ставила своей целью выяснение влияния различных условий на процесс полиокоординации 4,4′-*бис*-(ацетоацетил) дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия.

Таблица 1

Поликоординация 4,4′-*бис*-(ацетоацетил) дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия в расплаве

Приведенная вязкость полимера в диметилформамиде	Количество нерастворимой части полимера в диметилформамиде, %	Приведенная вязкость полимера в хлороформе	Количество нерастворимой части полимера в хлороформе, %
0,41	21,5	0,49	24,6
0,45	7,5	0,58	4,0
0,38	18,6	0,45	18,9
0,49	18,3	0,55	18,8
0,31	7,7	0,31	3,5
0,36	26,5	0,43	28,4

Примечание. Условия проведения реакции: эквимолекулярные количества тетракетона и ацетилацетоната бериллия нагревали в токе азота 3 часа при 155°, 45 мин. до 200°, 5 час. при 200°; затем в вакууме (1—2 *мм*) 1 час до 260° и при 260° — 10 час.

Предпринятое нами исследование синтеза внутрикомплексного бериллийсодержащего полимера в расплаве показало, что полимеры, полученные этим способом, несмотря на идентичные условия проведения процесса, отличаются друг от друга своим молекулярным весом и растворимостью (табл. 1).

Внутрикомплексные полимеры бериллия, полученные в расплаве, не полностью растворимы в диметилформамиде, хлороформе и других органических растворителях. Наблюдающийся разброс в значениях приведенной вязкости растворов полимеров и величине нерастворимой части полимеров объясняется, по-видимому, тем, что в процессе реакции происходит затвердевание образующегося полимера и реакция частично (в вакууме при 260°) протекает в гетерогенной среде. Все бериллийсодержащие полимеры, полученные в расплаве, окрашены в желтый цвет.

В дальнейшем закономерности реакции поликоординации между 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксидом и ацетилацетонатом бериллия

изучались нами в растворе. В этом случае результаты опытов были хорошо воспроизводимы и образующийся полимер был полностью (за исключением отдельных случаев) растворим в органических растворителях. В качестве растворителей для проведения поликоординации были испытаны разнообразные органические соединения.

Таблица 2

Проведение поликоординации в различных растворителях *

Опыт, №	Растворитель	Приведенная вязкость полимера в хлороформе	Опыт, №	Растворитель	Приведенная вязкость полимера в хлороформе
1	Тетралин	0,27	6	Динил **	0,32
2	Ацетофенон	0,12	7	Дифенилоксид	0,33
3	Нитобензол	0,31	8	Дибензиловый эфир	0,30
4	*о*-Нитротолуол	0,28	9	Дитолилметан	0,29
5	Диметиланилин	0,23	10	Хинолин	0,23

* Реакцию проводили с отгоном ацетилацетона и растворителя при следующих условиях: 25%-ный раствор исходных веществ нагревали в токе азота 1 час. 40 мин. от 100 до 200° и 10 час. при 200°.

** Смесь 73% дифенилоксида и 27% дифенила.

Как видно из табл. 2, проведение поликоординации в большинстве испытанных растворителей приводит к образованию полимеров с приблизительно одинаковой приведенной вязкостью (около 0,30 в хлороформе). Однако при использовании в качестве растворителей ацетофенона, диметиланилина и хинолина образуются полимеры меньшего молекулярного веса, что связано, по-видимому, с частичной деструкцией полимера в этих растворителях. При проведении реакции при 250° в растворителях (табл. 2, опыты 6—10), имеющих достаточно высокую температуру кипения, полимер наибольшего молекулярного веса образуется при использовании в качестве растворителя динила (приведенная вязкость раствора полимера в хлороформе составляла ~ 0,40). Следует также отметить, что этот растворитель обладает сравнительно небольшой летучестью при температурах, близких к точке его кипения (255°). Поэтому в последующих опытах поликоординация проводилась нами в растворе в диниле.

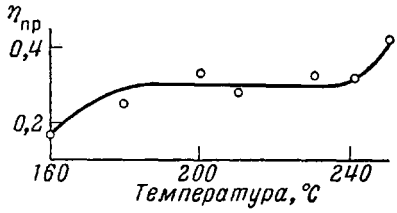

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора внутрикомплексного полимера бериллия в диметилформамиде от температуры реакции

На рис. 1 представлена графическая зависимость приведенной вязкости раствора полимера в диметилформамиде от тимпературы проведения реакции.

Условия проведения реакции: 25%-ный раствор исходных веществ в диниле нагревали в токе азота от 110° до соответствующей температуры со скоростью 1°/мин. и затем при этой температуре 10 час. (включая время подогрева до выбранной температуры реакции). Видно, что при повышении температуры реакции от 160 до 200° приведенная вязкость увеличивается почти в 2 раза; при дальнейшем повышении температуры реакции до 240° она практически не меняется и несколько увеличивается при 250°— температуре, близкой к точке кипения растворителя.

Полимер довольно высокого молекулярного веса может быть получен также при сравнительно низких температурах, если поликоординацию

проводить в вакууме. Например, при нагревании 25%-ного раствора тетракетона и ацетилацетоната бериллия в диниле 50 мин. от 110 до 160°, 2 час. при 160° и затем 7 час. в вакууме (40—50 *мм*) при той же температуре образуется полимер с приведенной вязкостью, 0,36, определенной в диметилформамиде. В результате последующего прогревания полученного таким способом полимера в твердом состоянии при 260° в вакууме 1 *мм* в течение 4 час., его приведенная вязкость увеличивается до 0,80.

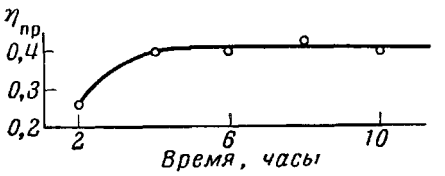

Рис. 2

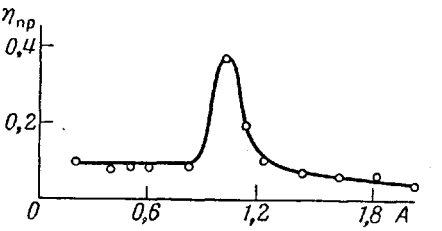

Рис. 3

Рис.2. Изменение приведенной вязкости раствора полимера в диметилформамиде с увеличением продолжительности поликоординации при 250°

Рис.3. Влияние соотношения исходных веществ на приведенную вязкость $\eta_{пр}$ раствора полимера в хлороформе:

A — количество молей ацетилацетоната бериллия, взятых на 1 моль 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида

Температура поликоординации оказывает влияние на цвет образующегося полимера. Так, полимеры, полученные при 160°, имеют почти белый цвет, полученные при 180°, обладают бледно-желтой окраской; полимеры, синтезированные при температуре выше 200°, окрашены в желтый цвет. По-видимому, при температуре выше 180°, и особенно выше 200°, происходят побочные процессы, вызывающие окраску полимера.

Изменение приведенной вязкости полимера, определенной в диметилформамиде, с увеличением продолжительности поликоординации при 250° приведено на рис. 2.

Условия проведения опыта: 25%-ный раствор исходных веществ в диниле нагревали в токе азота 1 час 30 мин. от 110 до 200°, 5 час. при 200°, 50 мин. от 200 до 250° и затем различное время при 250°. Как видно из графика, уже через 4 часа приведенная вязкость достигает постоянного значения и не меняется с дальнейшим увеличением продолжительности реакции.

Таблица 3

Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) раствора полимера в диметилформамиде от концентрации исходных компонентов в реакционной смеси

C, вес. %	$\eta_{пр}$	C, вес. %	$\eta_{пр}$
43	Не растворим	20	0,32
33	0,38	16	0,30
27	0,40	13	0,25

Примечание. Условия проведения опыта: раствор исходных веществ в диниле нагревали в токе азота 1 час 30 мин. от 110 до 200°, 2 час. при 200°, 50 мин. от 200 до 250° и 8 час. при 250°.

Большое влияние на растворимость и молекулярный вес образующегося полимера при поликоординации в растворе оказывает концентрация исходных реагентов (табл. 3).

Нами было также исследовано влияние соотношения исходных веществ на приведенную вязкость раствора образующегося полимера в хлороформе.

Как видно из рис. 3, полимер с наибольшим значением приведенной вязкости образуется при эквимолекулярном соотношении исходных веществ. Избыток одного из компонентов приводит к резкому уменьшению молекулярного веса полимера.

Условия проведения опыта: 40%-ный раствор исходных веществ в диниле нагревали в токе азота 1,5 часа от 20 до 240° и 5 час. при 240°.

Вследствие большой летучести ацетилацетоната бериллия (выше 70° он начинает заметно возгоняться), представляло интерес изучить влия-

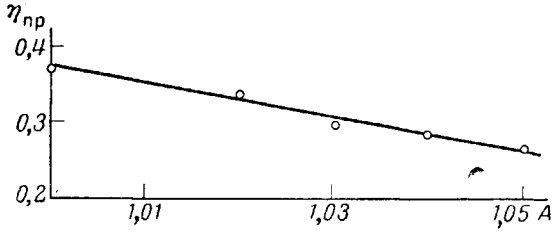

Рис. 4. Влияние небольшого избытка ацетилацетоната бериллия в смеси исходных веществ на приведенную вязкость раствора полимера в диметилформамиде:

A — количество молей ацетилацетоната бериллия, взятых на 1 моль 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида

ние небольшого его избытка на приведенную вязкость раствора образующегося полимера. Как видно из рис. 4, даже весьма небольшой избыток ацетилацетоната бериллия приводит к понижению молекулярного веса полимера.

Условия проведения опыта: 25%-ный раствор исходных веществ в диниле нагревали в токе азота 1 час 30 мин. от 110 до 200°, 5 час. при 200°, 50 мин. до 250° и 8 час. при 250°.

Таблица 4

Влияние различных добавок на цвет и приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) раствора полимера в диметилформамиде

Вещество	$\eta_{пр}^{*}$	Цвет *	$\eta_{пр}^{**}$	Цвет **
NaOH	0,24	Оранжевый	0,28	Желтый
C_6H_5COOH	0,40	Желтый	0,36	Белый
CuCl	0,40	То же	0,33	То же
Без добавки	0,38	»	0,36	»

* Реакцию проводили в условиях, указанных на рис. 3.
** Реакцию проводили при 160° в вакууме в условиях, указанных выше (стр. 1773).

В литературе отсутствуют сведения о влиянии добавок различных веществ на процесс поликоординации. Поэтому нами были опробованы в качестве катализаторов приведенные в табл. 4 соединения, взятые в количестве 1 мол.%.

Как показывают данные табл. 4, бензойная кислота и хлористая медь не оказывали существенного влияния на молекулярный вес образующегося полимера, а введение в реакционную смесь щелочи приводило к его уменьшению.

Экспериментальная часть

4,4′-*бис*-(Ацетоацетил)дифенилоксид был получен по методике [4].

Поликоординацию в растворе проводили в конденсационных пробирках, снабженных трубками для подачи и отвода азота, в условиях, обеспечивающих удаление из сферы реакции выделяющегося ацетилацетона. Для обогрева пробирок использовали металлический блок. Условия проведения поликоординации приведены в тексте. 4,4′-*бис*-(Ацетоацетил)дифенилоксид брали в реакцию в количестве 1 *г*. После окончания реакции вязкий раствор полимера разбавляли небольшим количеством диметилформамида, полимер высаживали метанолом, отфильтровывали, обрабатывали метанолом при кипении в течение 15 мин., промывали эфиром и сушили при 110° 5—7 час.

Приведенную вязкость растворов полимера определяли в хорошо очищенных растворителях (диметилформамиде или хлороформе). 0,5%-ный раствор полимера готовили при комнатной температуре и измерение вязкости раствора проводили тотчас же после растворения полимера, так как нагревание при растворении или длительное хранение раствора приводит к деструкции полимера.

Выводы

Исследовано влияние различных факторов: природы растворителя, температуры и продолжительности реакции, концентрации и соотношения исходных веществ, а также различных добавок на процесс поликоординации 4,4′-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия в растворе.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 1 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 138, 1353, 1961.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Т. М. Бабчиницер, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 3, 1116, 1961.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомолек. соед., 4, 492, 1962.
4. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., 3, 1203, 1961.

STUDIES IN COORDINATION POLYMERS. XVII. INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE POLYCOORDINATION PROCESS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. G. Vinogradov

Summary

The influence of various factors such as solvent species, temperature and time of reaction, the concentration and proportion of the initial substances, as well as of additives, upon the polycoordination process of 4,4′-*bis*(acetoacetyl)diphenyl oxide and beryllium acetylacetonate in solution has been investigated. Polymers of rather high molecular weight can be prepared at relatively low temperatures by polycoordination of the reactants in solution under vacuum and subsequent heading of the solid Polymer at higher Temperature.