

541. 64+678. 769

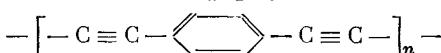
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ
n-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА*B. B. Коршак, A. M. Сладков, Ю. П. Кудрявцев*

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что окисление ацетиленов меди бис-ацетиленов водным раствором красной кровяной соли приводит к получению полииновых углеводородов. Применение красной кровяной соли в качестве окислителя вызывает загрязнение конечных продуктов примесями неорганического характера, полное удаление которых не всегда удается осуществить. Вследствие этого мы заменили этот окислитель другими: перекисью водорода, персульфатом аммония и кислородом воздуха.

Реакция окислительной дегидрополиконденсации была нами исследована на примере *n*-диэтинилбензола в присутствии каталитических количеств полухлористой меди. *n*-Диэтинилбензол был выбран нами как исходный продукт потому, что некоторые физические свойства получаемого из него полимера были нами ранее исследованы [1]. Кроме того, в литературе появились данные [3, 4] о свойствах полимера диэтинилбензола, представляющие большой интерес для дальнейшего исследования.

Независимо от применяемого нами окислителя основным конечным продуктом реакции является ярко-желтый, нерастворимый порошок с большим содержанием углерода (до 92%).

В опытах с использованием в качестве окислителя красной кровяной соли и персульфата аммония удалось выделить низкомолекулярную, растворимую часть полимера, которая по данным ИК-спектроскопии и элементарного анализа отвечала формуле



Нерастворимая часть полимера *n*-диэтинилбензола характеризуется узким интенсивным сигналом спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), что свойственно веществам с сопряженными кратными связями, имеющим большую концентрацию неспаренных электронов.

Термомеханическая кривая одного из образцов полимера *n*-диэтинилбензола (рис. 1) показывает, что полимер является очень жестким; эластичные свойства его проявляются в области 430—440°.

Рентгенограммы полимера *n*-диэтинилбензола показали, что он имеет кристаллическую структуру.

ИК-спектр полимера *n*-диэтинилбензола * (рис. 2, а и б) показал наличие полос поглощения в области 3300 и 1250 cm^{-1} , характерных для валентных и деформационных колебаний $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связей. Полоса 2200 cm^{-1} с условлена валентными колебаниями $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи. Наконец, наличие полос поглощения в области 830, 960, 1020, 1100, 1500, 1800 и 1900 cm^{-1} свидетельствует о наличии *n*-размещенных фенильных ядер в цепи полимера.

* Съемка и расшифровка ИК-спектров проведена Т. А. Сидоровым.

На ИК-спектре полимера, полученного окислительной дегидрополиконденсацией *n*-диэтинилбензола в присутствии фенилацетилены (рис. 3, а, б, в), отчетливо видны полосы поглощения в области 690 и 770 cm^{-1} ,

характерные для монозамещенных фенильных ядер. При увеличении соотношения фенилацетилен: *n*-диэтинилбензол эти полосы поглощения становятся более интенсивными; в то же время интенсивность полос поглощения *n*-дизамещенных фенильных ядер уменьшается, что связано с уменьшением молекулярного веса полимера за счет обрыва цепи фенилацетиленом.

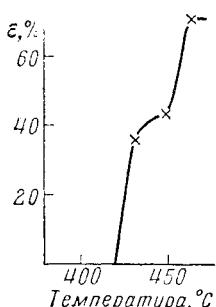


Рис. 1. Термомеханическая кривая полимера *n*-диэтинилбензола, полученного окислением красной кровяной солью

ИК-спектр полимера *n*-диэтинилбензола, полученного в присутствии этилацетилены (рис. 4), близок к спектру полимера *n*-диэтинилбензола, отличаясь от него очень малой интенсивностью полос, характерных для валентных и деформационных колебаний $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связей.

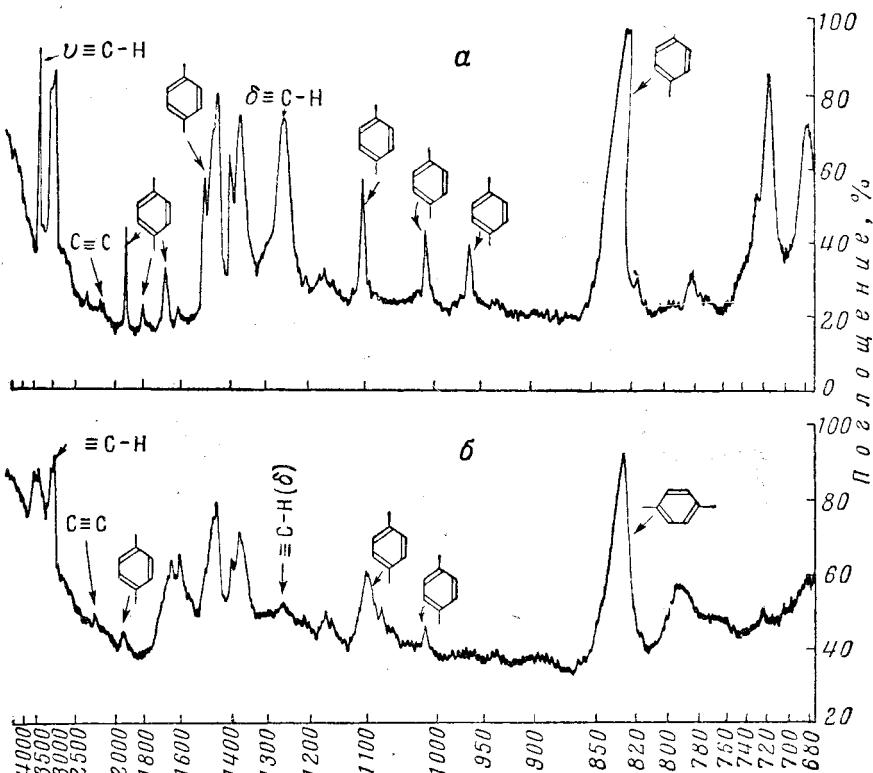


Рис. 2. ИК-спектр полимера *n*-диэтинилбензола, окисленного персульфатом аммония:

а — растворимая часть; б — нерастворимая часть

В результате гидрирования полимера *n*-диэтинилбензола при 200° и 200 atm был выделен растворимый продукт. Интересно отметить, что даже в таких условиях гидрирования в полимере сохранялись тройные связи, как показали данные ИК-спектроскопии (рис. 5). Молекулярный вес растворимых продуктов гидрирования определить не удалось вследствие очень малой их растворимости.

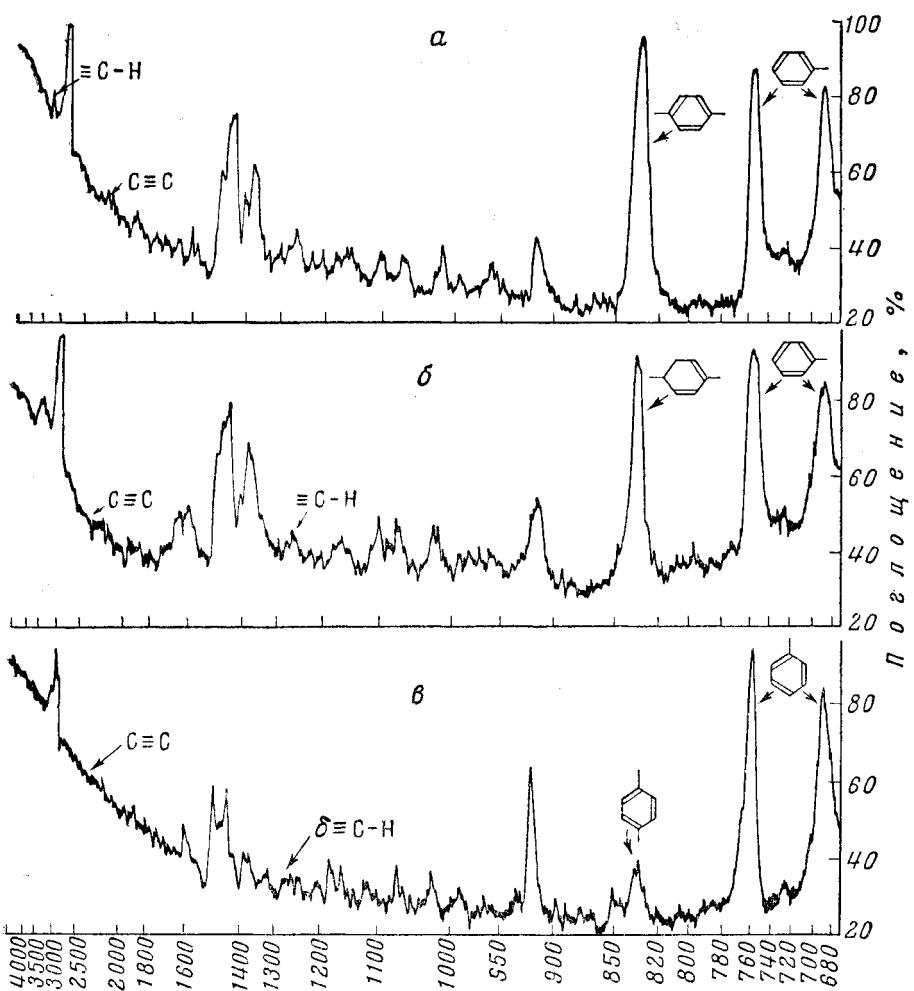


Рис. 3. ИК-спектр полимера *n*-диэтилбензола, полученного окислением кислородом воздуха совместно с фенилацетиленом:

а, б — нерастворимая часть; в — растворимая часть (соотношение: а — 1 : 2; б — 1 : 1; в — 1 : 2)

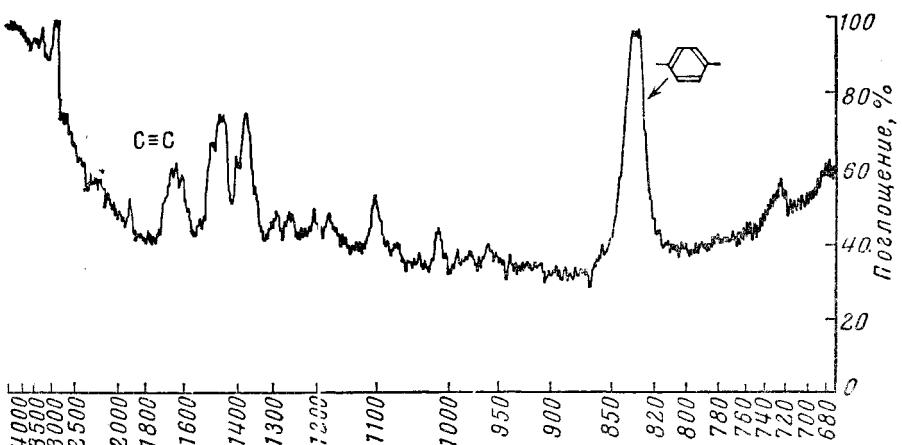


Рис. 4. ИК-спектр полимера *n*-диэтилбензола, полученного при совместном окислении с этилацетиленом (нерастворимая часть)

Для получения растворимых полимеров *n*-диэтилбензола небольшого молекулярного веса мы провели совместную окислительную дегидро-поликонденсацию *n*-диэтилбензола с ацетиленом (1), фенилацетиленом (2) и этилацетиленом (3). Следовало ожидать образования следующих продуктов:

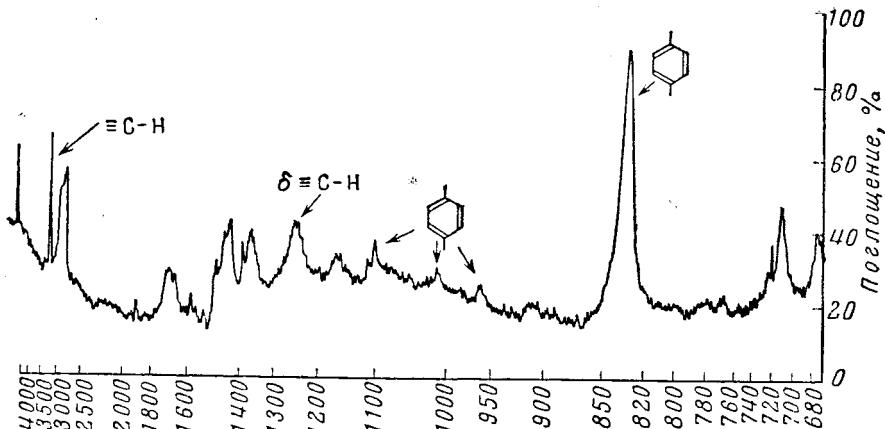
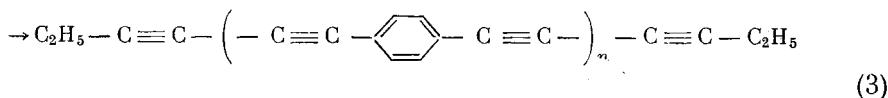
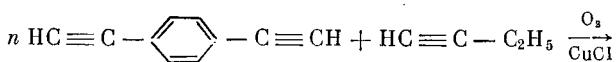
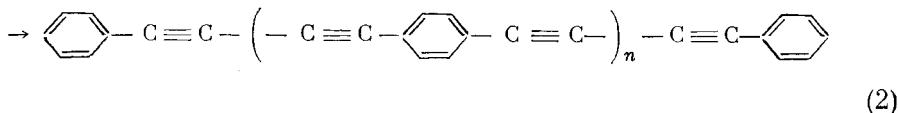
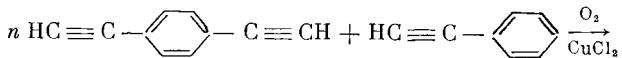
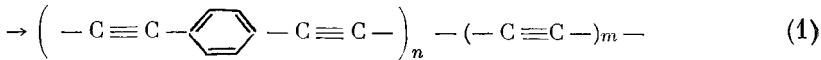
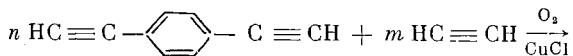


Рис. 5. ИК-спектр продукта неполного гидрирования полимера *n*-диэтилбензола (растворимая часть)

Элементарный анализ полученных соединений и их ИК-спектры подтвердили предполагаемый ход реакций.

Экспериментальная часть

Получение *n*-диэтилбензола. К смеси 600 мл технической смеси дивинилбензолов, содержащей около 25% *n*-дивинилбензола, и 400 мл четыреххлористого углерода при охлаждении до 0—5° прибавляли 250 мл брома при перемешивании. Выпавшие кристаллы тетрабромида отфильтровали, промыли холодным четыреххлористым углеродом и высушили. Получено 350 г тетрабромида: т. пл. после перекристаллизации из смеси бензола с хлороформом (2 : 1) 154—155°; по литературным данным т. пл. 153—155° [5].

К раствору 44 г тетрабромида в 100 мл метилового спирта при нагревании до кипения прибавили постепенно раствор 100 г едкого кали в 300 мл метилового спирта. Реакционная масса была выпита в воду и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт упаривали в вакууме, кристаллический остаток был перекристаллизован из водной уксусной кислоты и затем высущен в вакуум-эксикаторе над щелочью. Получено 6 г *n*-диэтилбензола с т. пл. 95°; по литературным данным т. пл. 94—95° [5].

Окислительная дегидрополиконденсация *n*-диэтилилбензола. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой, поместили 3 г свежеполученного *n*-диэтилбензола, 1 г полухлористой меди и 100 мл пиридина. При сильном перемешивании и нагревании реакционной колбы в течение 1,5 часа пропускали воздух. Постепенно выпадал желтый осадок. Осадок промывали водным раствором аммиака, водой, спиртом, эфиром и затем высушивали. Получено 3 г полимера.

Найдено, %: С 90,01; Н 3,87.
 $C_{10}H_8$. Вычислено, %: С 95,23; Н 4,77.

Окисление ацетиленида меди (I) *n*-диэтилилбензола персульфатом аммония. 13 г ацетиленида меди (I) *n*-диэтилбензола и 23 г персульфата аммония в 100 мл воды нагревали при перемешивании в течение 2 час. После окончания нагревания отфильтровали осадок, промыли водным раствором аммиака и высушили. Полученный полимер кипятили в течение нескольких часов с бензolem. Нерастворимая часть представляла собою полимер *n*-диэтилбензола. В результате упаривания бензольного раствора было выделено 0,5 г белого порошка, разлагающегося при температуре $\sim 300^\circ$.

Найдено, %: С 96,07; 96,05; Н 4,21; 4,41.
 $C_{20}H_{10}$. Вычислено, %: С 96,00; Н 4,00.

Окисление ацетиленида меди (I) *n*-диэтилилбензола красной кровяной солью. При сливании спиртового раствора 8 г *n*-диэтилбензола и 20 г азотнокислой меди выпадал желтый нерастворимый осадок (3 г). Из фильтрата было выделено 3,7 г растворимого в спирте и бензole белого продукта, который был обработан аммиачным раствором полухлористой меди. При этом выпал коричневый осадок, весивший после сушки 14 г. Полученный таким образом ацетиленид кипятили 2 часа с водным раствором красной кровяной соли и затем отфильтровали осадок. После двухчасовой экстракции осадка бензолом из фильтрата было выделено $\sim 0,2$ г белого неплавкого вещества (при 200° происходит изменение цвета).

Найдено, %: С 94,52; Н 4,24.

Гидрирование полимера *n*-диэтилилбензола. 4 г полимера, полученного окислительной дегидрополиконденсацией *n*-диэтилбензола, гидрировали в среде спирта в течение 20 час. без катализатора при 200° и 200 ат. В результате гидрирования был получен темно-коричневый порошок, который подвергали экстракции бензолом в течение 2 суток. После удаления растворителя получили 1,5 г желтого неплавкого порошка.

Найдено, %: С 93,09; Н 6,22.

Совместная окислительная дегидрополиконденсация ацетилена и *n*-диэтилилбензола. а) В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, газоподводящей трубкой и обратным холодильником, поместили 0,5 г *n*-диэтилбензола, 1 г полухлористой меди и 100 мл пиридина.

При энергичном перемешивании и охлаждении реакционной смеси льдом с солью в течение 15 мин. пропускали ацетилен. После этого прекращали пропускание ацетилена и в течение 30 мин. пропускали воздух. Затем добавили еще 0,5 г *n*-диэтилбензола и в течение 20 мин. пропускали ацетилен. После этого пропускали воздух в течение 40 мин. Добавили еще 1 г *n*-диэтилбензола и вновь в течение 30 мин. пропускали ацетилен, после чего в течение часа пропускали воздух. Образовавшийся темно-коричневый осадок был отфильтрован, промыт водным раствором аммиака, водой, спиртом и эфиром. Вес сухого продукта 3 г.

Найдено, %: С 89,50; Н 3,57; зола 5,48.

б) 440 мл диметилформамида насыщали ацетиленом в присутствии 2 г полухлористой меди и 4 г *n*-диэтилбензола; раствор стал красным. Затем при охлаждении льдом пропускали воздух в течение 2 час. После этого раствор выпили в воду, подкисленную соляной кислотой. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт эфиром, причем большая часть осадка перепла в эфирный раствор. После удаления эфира остался порошок.

Найдено, %: С 92,57; 92,61; Н 4,86; 4,83.

Совместная окислительная дегидрополиконденсация *n*-диэтинилбензола с фенилацетиленом. Были проведены опыты при весовом соотношении *n*-диэтинилбензола к фенилацетилену, равном 1 : 1 и 1 : 2. В последнем случае выход растворимого продукта был больше. Приводим описание второго опыта. В реакцию было взято 2 г *n*-диэтинилбензола, 1 г полухлористой меди и 3,7 мл фенилацетиlena в 100 мл пиридина. Воздух пропускали в течение часа. Образовавшийся осадок промыли водным раствором аммиака, водой, спиртом и эфиром. Получено 3,2 г полимера.

Найдено, %: С 91,69; 91,82; Н 3,97; 4,05; зола 4,99, 4,75.

Пиридиновый раствор разбавили водой и отфильтровали выпавший осадок; вес неочищенного продукта 3,2 г. Вещество растворили в ацетоне, разбавили водой и экстрагировали эфиром. Из эфирного раствора был выделен 1 г желтого порошка, начинаящего плавиться при 96° и окончательно переходящего в расплавленное состояние при 170°.

Найдено, %: С 93,72; 93,72; Н 5,08; 5,26.

Совместная окислительная дегидрополиконденсация *n*-диэтинилбензола с этилацетиленом. В пиридиновый раствор 2 г *n*-диэтинилбензола и 3 мл (1,7 г) этилацетиlena в присутствии 0,2 г полухлористой меди пропускали воздух в течение 2 час. при охлаждении колбы льдом. Образовавшийся осадок отделили и фильтрат выпарили в воду. Был выделен нерастворимый полимер, имеющий следующий состав (%): С 88,12; Н 3,84; зола 6,24.

Выводы

1. Реакцией окислительной дегидрополиконденсации *n*-диэтинилбензола в присутствии различных окислителей (красная кровяная соль, персульфат аммония, перекись водорода, кислород воздуха) были получены полимеры *n*-диэтинилбензола.

2. Была проведена совместная дегидрополиконденсация *n*-диэтинилбензола с ацетиленом, фенилацетиленом и этилацетиленом.

3. Были выделены растворимые продукты окислительной дегидрополиконденсации *n*-диэтинилбензола, а также *n*-диэтинилбензола совместно с фенилацетиленом.

4. На основании результатов элементарного анализа полученных полимеров и интерпретации данных ИК-спектроскопии высказано предположение о структуре полученных полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 X 1961₃

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 2, 1824, 1960.
2. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, Докл. АН СССР, 136, 1342, 1961.
3. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слипинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1950.
4. А. Най, J. Organ. Chem., 25, 1275, 1960.
5. М. М. Lespieau, Compt. rend., 190, 683, 1930.

OXIDATIVE DEHYDROFOLYCONDENSATION OF *p*-DIETHINYLBENZENE

V. V. Korshak, A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev

Summary

Polymers have been obtained by the oxidative dehydropolycondensation of *p*-diethinylbenzene. On co-polycondensation of *p*-diethinylbenzene with acetylene, phenylacetylene and ethylacetylene low molecular soluble products are formed. Suggestions have been made as to the structures of the polymers on the basis of elementary analysis and IR data.