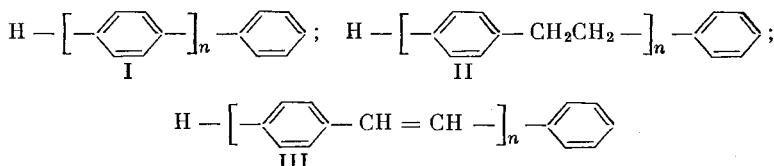


541.64 + 678.76

О СИНТЕЗЕ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА

A. A. Ваншайдт, М. Г. Краковяк

В связи с проблемой получения теплостойких полимеров в последние годы внимание исследователей привлекли полимеры с ароматическими циклами в цепи [1], в частности, полифенилены (I) [2] и полимеры типа поликсилиленов (II) [3—5]. Что касается полимеров типа полифениленполиенов (III), то они могут представить особый интерес, так как наряду с высокой теплостойкостью (см. табл. 1) они должны обладать специфическими электрическими, магнитными и оптическими свойствами, присущими полимерам с сопряженной структурой [6]:



Для синтеза полифениленполиенов с $n \leq 4$ были применены различные методы, основными из которых являются следующие*: 1) взаимодействие бензилмагнийхлорида с терефталевым или соответствующим, ненасыщенным жирноароматическим диальдегидом с последующей дегидратацией полученных карбинолов [8, 11]; 2) конденсация фенацетилхлорида по реакции Фриделя — Крафтса с образованием ароматических дезоксибензоинов, которые восстанавливают до соответствующих карбинолов и затем дегидратируют [8, 12]; 3) конденсация фенилуксусной кислоты и диальдегида по Перкину и декарбоксилирование полученной ненасыщенной кислоты [8].

Многостадийность и невысокие выходы продуктов вследствие разнонаправленного протекания реакций в большинстве стадий делают указанные способы непригодными для синтеза полиуглеводородов строго заданного строения с системой сопряженных связей по всей длине макромолекул. Сделанная недавно попытка получить полимер III из *n*-толуилового альдегида по реакции Кнебенагеля окончилась неудачей [13].

Для синтеза полифениленполиенов мы использовали реакцию Виттига [14, 15]. Преимущества реакции Виттига по сравнению с другими методами синтеза ненасыщенных соединений заключаются в том, что наращивание молекулы обязательно сопровождается образованием двойной связи, возникающей строго по месту карбонильной группы, и побочных реакций при этом обычно не наблюдается. Это позволило с успехом

* По окончании нашего исследования была опубликована работа по синтезу полифениленполиенов с $n = 5-7$ с помощью реакции Виттига [10].

Таблица 1

Температуры плавления низкомолекулярных полифениленов, полисилилов и полифенилспироциспиронов

<i>n</i>	Температура плавления, °С		
	$\text{H}-[\text{---}\text{---}]-\text{n}$	$\text{H}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{---}-\text{CH}_2\text{---}[\text{---}\text{---}]_n$	$\text{H}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{---}[\text{---}\text{---}]_n$
1	71 [7]	52 [7]	124 [9]
2	213 [7]	91 [8]	258 [9]
3	320 [1]	139 [8]	330 [9]
4	395 [1]	368—372 [10]	—

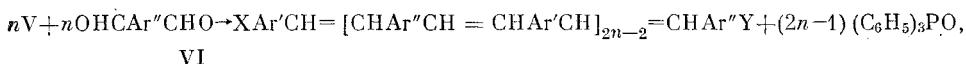
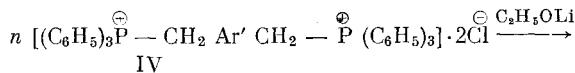
Таблица 2

Свойства полимеров

Поли- мер	Строение звена полимера	Исходные соединения		% смора от топотенце- ма от 1000 моле- кул	Флуорес- ценция (λ _{возб} = 313 мк)	Растворимость*		Моле- куляр- ная ве- сь
		IV, Ar'	VI, Ar''			растворимая в спирте	растворимая в кетоне	
III	$=\text{CH}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=\text{CH}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=$	$-[\text{---}\text{---}]-$	$-[\text{---}\text{---}]-$	80—90	Ярко-желтый	Зелено-вато-желтая	н. р.	280—300
VII	$=\text{C H}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}_2-\text{---}[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=\text{CH}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=$	$-[\text{---}\text{---}]-$	$-[\text{---}\text{---}]-$	80—85	Белый-желтый	Зелено-вато-желтая	н. р.	170—190
VIII	$=\text{CH}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=\text{CH}-\text{---}[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=$	$-[\text{---}\text{---}]-$	$-[\text{---}\text{---}]-$	70—75	То же	То же	л. р.	90—110
IX	$=\text{CH}-[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=\text{CH}-\text{---}[\text{---}\text{---}]-\text{CH}=$	$-[\text{---}\text{---}]-$	$-[\text{---}\text{---}]-$	55—60	Желтый	Желтова-то-зеленая	л. р.	1350—1650

* Н. р. — нерастворим, р. — растворим, л. р. — термо растворим.

применить реакцию Виттига для синтеза таких сложных ненасыщенных соединений, как каротиноиды, терпены и др., а также для получения с высоким выходом (85% от теоретического) дистирилбензола, моделирующего полимер III [16]. Как мы уже сообщали [16], синтез поли-*n*-фениленполиена по реакции Виттига был проведен нами при взаимодействии арилен-бис-(трифенилfosфорана) (V), получаемого действием этилата лития на *n*-ксилилен-бис-(трифенилfosфорийхлорид) (IV), и терефталевого альдегида (VI) ($\text{Ar}' = \text{Ar}'' = n\text{-C}_6\text{H}_4-$)



где $\text{X}, \text{Y} = -\text{CHO}; -\overset{\ominus}{\text{CH}}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3; -\text{CH}_3^*$.

Полимер, образующийся с выходом выше 80%, представляет собой ярко-желтый порошок, набухающий и частично растворяющийся при повышенных температурах в бензоле, ксилоле и α -броннафталине. При $280-300^\circ$ в атмосфере азота полимер становится прозрачным, но при дальнейшем повышении температуры снова мутнеет без видимых признаков разложения.

Во время написания исследования была опубликована работа Кэмбелла и МакДональда [20], которые, также по Виттигу, получили поли-*n*-ксилиден (III) и исследовали некоторые его свойства. ИК-спектры и анализ на кислород показали, что полимер, полученный с использованием избытка диальдегида, имел альдегидные концевые группы и среднее значение $n = 9$. Полимер количественно присоединял бром по связям $\text{C}=\text{C}$, давая бесцветное твердое вещество. Изучение ряда свойств полимера III (молекулярного веса, пространственного строения и др.) представляло значительную трудность вследствие его неполной растворимости. Для исследования особенностей и возможностей примененного нами метода получения полифениленполиенов мы попытались синтезировать по реакции Виттига растворимые полимеры. С этой целью мы получили три полиуглеводорода — VII, VIII и IX (см. табл. 2).

В макромолекулах полимеров VII и VIII сопряжение нарушено или метиленовыми группами (VII) или *m*-положением связей бензольного ядра (VIII). Сравнение УФ-спектров поглощения растворов полимеров VII и VIII и дистирилбензолов, моделирующих сопряженные участки, дает поэтому возможность судить о пространственном строении макромолекул этих полимеров.

Дистирилбензол, полученный по реакции Виттига из *n*-ксилилен-бис-(трифенилfosфорийхлорида) и бензальдегида в условиях синтеза полимеров, состоит из смеси *cis*-, *trans*-изомеров [16]. При перекристаллизации смеси изомеров из ксилола, содержащего следы йода, был получен *trans*-, *trans*-дистирилбензол.

УФ-спектры хлороформенных растворов легко растворимого полимера VIII и смеси *cis*-, *trans*-изомерных дистирилбензолов содержат совпадающие по расположению полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}} = 340-345 \text{ м}\mu$), а полоса поглощения раствора *trans*-, *trans*-дистирилбензола сдвинута

* Группа $-\text{CH}_3$ может появиться в результате гидролиза концевой фосфорилиенной группы $-\overset{\ominus}{\text{CH}}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

в длинноволновую область спектра на 20 мк. Полученные данные позволяют считать, что макромолекулы полимера состоят из *цикло*- и *транс*-изомерных звеньев. Этот вывод согласуется с наблюдениями других исследователей относительно образования по реакции Виттига, как правило, смеси *цикло*- и *транс*-олефинов [14, 15].

Макромолекулы полимера III также, по-видимому, состоят из *цикло*- и *транс*-изомерных звеньев, что подтверждается аморфностью структуры полимера, определенной рентгенографически. При попытке увеличить число *транс*-звеньев в макромолекулах кипячением в ксиоле в атмосфере азота полимер становился оранжевым и в значительной степени терял способность к набуханию и плавлению. Этот эффект усугублялся при добавке йода (0,5% от веса полимера). Рентгенографическое исследование показало, что и после этой операции полимер оставался аморфным.

Молекулярные веса полимеров VIII и IX, определенные методом «обратной эбулиоскопии» [21], варьировали в различных опытах от 1300 до 1650.

В ряде работ [6, 22], посвященных синтезу и исследованиям полимеров с сопряженной структурой, изучались спектры электронного paramagnитного резонанса (ЭПР) полученных соединений. При этом наличие и интенсивность спектров связывались с длиной цепи сопряжения в макромолекулах. Исследование методом ЭПР полимеров III и VIII показало, что при комнатной температуре ни один из них не давал сигналов ЭПР. При исследовании полимеров в вакуумированных ампулах при 300° во всех образцах, независимо от длины системы сопряженных связей в макромолекулах, необратимо появлялся слабый сигнал, соответствующий одному неспаренному электрону на 10⁵—10⁶ макромолекул. Эти факты свидетельствуют о том, что наличие значительного числа сопряженных связей в полимере, по-видимому, не является достаточным для появления сигнала ЭПР.

Экспериментальная часть*

n-Ксилилен-бис-*c*-(трифенилфосфоний хлорид) (IV, Ar' = *n*-C₆H₄—) был получен из *n*-ксилилендихлорида и трифенилфосфина [16], переосажден эфиrom из спиртового раствора и высушен в вакууме над P₂O₅ при 80°.

Найдено, %: Cl 9,94; 10,20.
C₄₄H₃₈P₂Cl₂. Вычислено, %: Cl 10,14.

bis-(Трифенилфосфониевая) соль 4,4'-*bis*-(хлорметил)дифенилметана (IV, Ar' = 4,4'-C₆H₄—CH₂—C₆H₄—). Раствор 1,59 г (0,006 моля) 4,4'-*bis*-(хлорметил)дифенилметана [23] и 3,94 г (0,015 моля) трифенилфосфина в 10 мл сухого диметилформамида кипятили с обратным холодильником в течение 3—3,5 час. При медленном охлаждении выпадали игольчатые кристаллы *bis*-фосфониевой соли, которые отфильтровывали, промывали диметилформамидом и эфиrom, переосаждали из этанола в эфир и сушили в вакууме над P₂O₅ при 80°. Выход соли 3,8 г (80% от теоретического).

Найдено, %: Cl (общий) 8,80; 8,75; Cl (ионный) 8,83; 8,77.
C₅₁H₄₄P₂Cl₂. Вычислено, %: Cl 8,98.

Синтез полимеров. Полимер III. В колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, газовводной трубкой и тубусом для загрузки, в атмосфере сухого азота получали раствор 0,009 моля этилата лития в абсолютном этаноле. При комнатной температуре и противотоке азота в колбу вводили смесь 3 г (0,0043 моля) *n*-ксилилен-*bis*-(трифенилфосфонийхлорида) и 0,575 г (0,0043 моля) терефталевого альдегида в 10 мл абсолютного этанола. Белая взвесь быстро растворялась; одновременно появлялось красно-оранжевое окрашивание, сменявшееся зеленовато-желтым, и выпадал

* При участии М. Н. Горской.

желтый порошок полимера. Перемешивание при комнатной температуре продолжали еще 2,5–3 часа, затем полимер отфильтровывали, тщательно промывали последовательно 96%-ным и 60%-ным этанолом и сушили в вакууме при 40°.

Полимеры VII, VIII и IX были синтезированы аналогичным образом. Выходы полимеров представлены в табл. 2.

Во всех опытах при разбавлении водой спиртового фильтрата реакционной смеси до 60%-ного содержания спирта выпадал желтый порошок, по-видимому, представлявший собой полимер меньшего молекулярного веса и менее упорядоченной пространственной структуры. Так, в случае синтеза полимера IX из фильтрата с выходом 25% от теоретического был выделен полимер с молекулярным весом 750 и полосой поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 325 \text{ м} \mu$ (для раствора в хлороформе).

Найдено, %: С 86,86; 86,90; Н 6,09; 6,07; Р 2,61; 2,51.
 $C_{16}H_{12}$. Вычислено, %: С 94,08; Н 5,92.

Свойства полимеров. Исследованные свойства полученных полимеров представлены в табл. 2, причем изучались свойства полимеров, по-видимому, такого конфигурационного состава, который был получен в результате реакции, так как полимеры не пересаждали и не подвергали экстракции горячими растворителями, а промывали и сушили при 20–40°.

Температуру плавления определяли в запаянных капиллярах, заполненных азотом, с помощью обогреваемого металлического блока. За температуру плавления принимали температуру, при которой полимер становился прозрачным. При дальнейшем повышении температуры или при длительной выдержке при температуре плавления полимеры мутнели без видимых признаков разложения.

Таблица 3
Элементарный состав полимеров

Полимер	Состав полимерного звена	Состав полимера, %				
		вычислено		найдено		
		С	Н	С	Н	Р
III	$C_{16}H_{12}$	94,08	5,92	92,08 91,92	6,56 6,49	0,66 0,79
VII	$C_{23}H_{18}$	93,84	6,16	92,21 92,49	6,38 6,50	<0,5
VIII	$C_{16}H_{12}$	94,08	5,92	90,55 90,28	6,40 6,54	1,24 1,46
IX	$C_{16}H_{12}$	94,08	5,92	91,47 91,39	6,49 6,27	<0,5

Элементарный состав полимеров приведен в табл. 3. Пониженное содержание фосфора в полимерах, вероятно, объясняется гидролизом фосфорилированных концевых групп [18, 19].

Авторы выражают глубокую благодарность С. С. Скороходову за обсуждение результатов работы и сотрудникам физических лабораторий ИВС АН СССР Е. В. Ануфриевой, Л. А. Волковой, А. Д. Зайцевой, Э. Н. Казбекову и Н. А. Шароновой за помощь в исследовании физических свойств полученных нами полимеров.

Выводы

1. Поликонденсацией по реакции Виттига синтезированы недоступные ранее жирноароматические полимеры с системой сопряженных связей как по всей длине, так и на отдельных участках макромолекул.

2. Исследованы некоторые свойства полученных полимеров (спектры ЭПР и УФ, флуоресценция, молекулярный вес и др.). Молекулярный вес растворимых полиуглеводородов варьировал от 1300 до 1650. Исследованные методом ЭПР образцы при комнатной температуре сигнала не давали.

3. Показано, что реакция Виттига является интересным и перспективным методом для синтеза полимеров с системой сопряженных связей.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 54.
2. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский. Успехи химии, 29, 1439, 1960.
3. L. A. Eggde, M. Szwarc, Quart. Rev., 1958, 301.
4. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншайдт, М. Г. Кракоряк, Л. В. Кухарева, Высокомолек. соед., 2, 1383, 1960.
5. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншайдт, М. Г. Кракоряк, Л. В. Кухарева, Высокомолек. соед., 2, 1817, 1960.
6. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 139.
7. Словарь органических соединений (под ред. И. Хейльброна и Г. М. Бэнбери), т. I, Изд. ин. лит., М., 1949.
8. Ng. Ph. Виу-Нои, Ng. Ноан, P. Jaqueignon, J. Chem. Soc., 1951, 1381.
9. G. Drefahl, G. Plötner, Chem. Ber., 91, 1274, 1958.
10. G. Drefahl, G. Plötner, Chem. Ber., 94, 907, 1961.
11. H. Kauffmann, Ber., 50, 515, 1917.
12. J. Schmitt, P. Сомоу, J. Boitard, M. Suquet. Bull. Soc. chim. France, 1956, 636.
13. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, J. Organ. Chem., 25, 813, 1960.
14. U. Shöllkopf, Angew. Chemie, 71, 260, 1959.
15. Л. А. Яновская, Успехи химии, 30, 813, 1961.
16. T. W. Samprail, R. N. McDonald, J. Organ. Chem., 24, 1246, 1959.
17. А. А. Ваншайдт, М. Г. Кракоряк, VIII научная конференция Института высокомолекулярных соединений АН СССР, тезисы докладов, Ленинград, 1961 г., стр. 5.
18. G. W. Fenton, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1929, 2342.
19. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem., 634, 1, 1960.
20. R. N. McDonald, T. W. Samprail, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4669, 1960.
21. Л. В. Дмитриенко, А. Д. Зайцева, Передовой научно-технический и производственный опыт, 1960 г., тема 35.
22. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 196.
23. А. А. Ваншайдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, Хим. наука и пром-сть, 2, 799, 1957.

SYNTHESIS OF ALKAROMATIC POLYMERS WITH CONJUGATED DOUBLE BONDS BY THE WITTIG METHOD

A. A. Vansheidt, M. G. Krakoryak

Summary

Alkaromatic polyhydrocarbons with conjugated double bonds along the entire length of the macromolecule or on some of its segments have been synthesized from *bis*- (triphenylphosphonium) salts and aromatic dialdehydes by polycondensation with the aid of the Wittig reaction. A number of properties (UV, EPR and fluorescence spectra, the elementary composition etc.) of the polymers have been investigated. The molecular weights of the soluble polymers varied in different experiments from 1300 to 1650. The samples gave no EPR signal at room temperature.