

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 7

1963

678.71

О ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИСИЛЬВАНА

Х. Ф. Хайдаров, А. А. Абдувалиев, А. С. Султанов

Сообщалось [1], что наиболее вероятной структурой полисильвана является

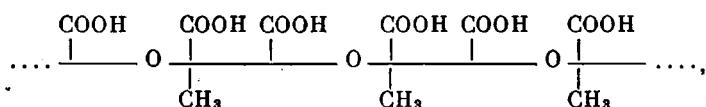


Основанием для такого предположения служили факты легкого течения реакции в положениях 2,5 фуранового ядра: образование аддукта с малеиновым ангидридом, окисление фурана в малеиновый диальдегид действием азотной кислоты в присутствии уксусного ангидрида [2] и образование малеиновой кислоты при окислении 2,5-дибромфурана [3].

Топчиев, Гольдфарб и Кренцель [4], проводя реакцию тетрагидрофурана и полисильвана с хлористым тионилом, показали, что при допущении структуры I полисильвана можно было ожидать выделения SO_2 в результате замены атомов хлора в хлористом тиониле на атомы кислорода полисильвана, как это наблюдается в случае тетрагидрофурана. Однако экспериментально это не подтвердилось. Поэтому авторы не согласились с нашими предположениями и предположили, что более вероятной структурой полисильвана является II или III

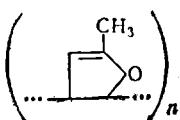


Чтобы проверить, какая структура является правильной, мы подвергли полисильван озонированию с последующим разложением озонида перекисью водорода. При этом в случае структуры I можно было ожидать образования полизфира метилвинной кислоты

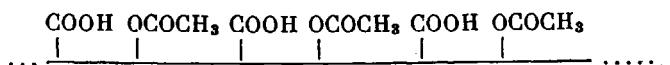


омыление которого йодистоводородной кислотой должно было дать метилвинную кислоту. Однако полученный продукт не омылялся и оставался нерастворимым и неплавким полимером, что свидетельствует об отсутствии эфирной связи в молекуле продукта разложения озонида полисильвана. Следовательно, полимеризация сильвана не протекает в результате перехода двойной связи в положение 3,4 и сшивания по положениям 2,5,

что подтверждает правильность предположения Топчиева и сотрудников о вероятности полимеризации за счет одной из двойных связей фуранового ядра. Можно предполагать, что полисильван имеет структуру (III)

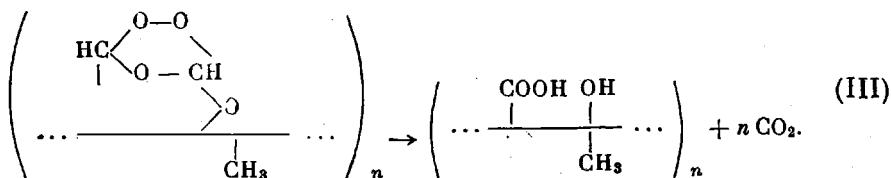


В этом случае разложение озонида полисильвина должно привести к образованию ацетильного производного полимера ненасыщенной окси-карбоновой кислоты:



Однако нам не удалось обнаружить ацетильную группу в продукте разложения озонида полисульфана и, следовательно, структура III не подтвердилась.

Если признать правильной структуру II, то озонид полисульфана должен разлагаться с выделением углекислоты и образованием карбоцепной полимерной оксикарбоновой кислоты:



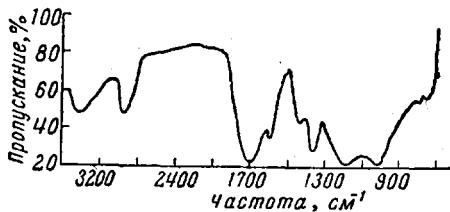
The figure shows an IR spectrum with Transmittance (%) on the y-axis (ranging from 20 to 100) and Wavenumber (cm⁻¹) on the x-axis (ranging from 3200 to 900). The spectrum features several characteristic absorption bands: a broad peak around 3400 cm⁻¹, a sharp peak at approximately 2950 cm⁻¹, a strong absorption band between 1700 and 1500 cm⁻¹, a sharp peak at about 1437 cm⁻¹, and a series of peaks in the fingerprint region below 1500 cm⁻¹.

Эти данные позволяют принять, что полисильван имеет структуру II. На самом деле, соседство метильной группы с двойной связью заметно влияет на прочность ее π -связи, что приводит к полимеризации сильвана только за счет одной $C = C$ -связи с метилированным углеродным атомом.

Экспериментальная часть

Для изучения структуры полимера применяли полисильван, полученный полимеризацией сильвана в присутствии 2 мол.% комплексного ионного катализатора $\text{Sb}[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]_2\text{Cl}_3$. Для очистки от мономера и катали-

* ИК-спектры поглощения были сняты Ю. Т. Таипулатовым и Ю. П. Путиевым в аналитической лаборатории института.



ИК-спектр поглощения продукта разложения озонида полисильвана

затора полимер переосаждали из ацетонового раствора дистиллированной водой, отфильтровывали и высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса.

О з о н и р о в а н и е п о л и с и л ь в а н а . 2 г тонко измельченного полисильвана растворяли в 40 мл сухого хлороформа и озонировали при 0° пропусканием смеси кислорода и озона, содержащей 2,5—3,5% озона, со скоростью 50—60 мл/мин. В ходе озонирования раствор полимера превращался вначале в очень вязкую массу, которая постепенно осаждалась на стенках сосуда. Озонирование было прекращено, когда раствор окрашивался в синий цвет, после чего хлороформ отгоняли под уменьшенным давлением.

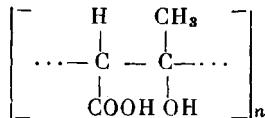
Р а з л о ж е н и е о з о н и д а . Озонид разлагали нагреванием при 80—90° на водяной бане с 30 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Происходило бурное выделение двуокиси углерода и образование хрупкой губкообразной массы. После этого добавляли 10 мл воды и воду отгоняли в вакууме (10 мм) при 40°. Оставшийся продукт несколько раз обрабатывали 10 мл воды и воду каждый раз отгоняли досуха для полного удаления следов HCl и муравьиной кислоты, образовавшихся в результате разрушения хлороформа в процессе озонирования. После удаления воды оставался светло-желтый хрупкий полимер.

О п р е д е л е н и е с о д е р ж а н и я к а р б о к с и л ь н ы х г р у п п в продукте разложения озонида полисильвана проводили титрованием спиртовой щелочью его раствора в диоксане. Среднее кислотное число из двух определений 23,1.

О п р е д е л е н и е с о д е р ж а н и я г и д р о к с и л ь н ы х г р у п п проводили по методу Верлея. Среднее содержание гидроксильных групп из двух определений 17,1%.

О п р е д е л е н и е с о д е р ж а н и я а ц е т и л ь н ы х г р у п п . В коническую колбу емкостью 250 мл помещали навеску исследуемого, продукта разложения озонида полисильвана и приливали пипеткой (счетом последних капель) 25 мл 0,5 н. спиртового раствора KOH; одновременно проводили контрольный опыт без навески. К колбе присоединяли обратный холодильник и нагревали на водяной бане в течение 3 час., после чего содержимое колбы, не охлаждая, отфильтровывали 0,5 н. раствором HCl до исчезновения розовой окраски фенолфталеина. По результатам двух определений эфирное число равно нулю.

П о д с ч е т ч и с л а к а р б о к с и л ь н ы х и г и д р о к с и л ь н ы х г р у п п п о э л е м е н т а р н ы м з в е н ы я м . Вычисленное для элементарного звена



содержание гидроксильных групп равно 16,6% (найдено 17,1%), а кислотное число составляет 21,8 (найдено 23,1). Спектральным анализом подтверждено наличие карбоксильных, гидроксильных и метильных групп и отсутствие ацетильных групп.

Выводы

Изучением продукта разложения озонида полисильвана химическим и спектральным методом установлено, что полимеризация сильвана проходит по C = C-связи фуранового ядра с метилированным углеродным атомом.

Институт химии полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
18 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. К о р ш а к, А. С. С у л т а н о в, А. А. А б д у в а л и е в, Узб. хим. ж., № 4, 39, 1959.
 2. H. S. F r e n k, T. B. J o h n s o n, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4197, 1933.
 3. Ю. К. Ю рьев, Практические работы по органической химии, вып. 3, Изд. МГУ, 1961, стр. 181.
 4. А. В. Т о п ч и е в, Ю. Я. Г о л ь д ф а р б, Б. А. К р е н ц е л ь, Высокомолек. соед., 3, 870, 1961.
-

THE CHEMICAL STRUCTURE OF POLYSYLVAN *Kh. F. Khatdarov, A. A. Abduvaliev, A. S. Sultanov*

S u m m a r y

Polysylvan prepared by polymerization of sylvan in the presence of 2 mole% of the complex ionic catalyst $\text{Sb}((\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_2)_2\text{Cl}_3$ was subjected to ozonization. The ozonide was degraded with hydrogen peroxide. It was established by hydroxy and carboxy group determinations that one group each is present per elementary unit of the polysylvan ozonide degradation product. The existence of a carboxy and hydroxy group has been confirmed by spectral analysis. It has been shown on the basis of the data obtained that polymerization of sylvan takes place at the C=C bonds of the furan ring with methylated hydrocarbon radical.