

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

Том VI

№ 11

УДК 678.01:54+678.86

ЦИКЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ
ПОЛИСЕБАЦИЛДИАЦЕТОНАТА БЕРИЛЛИЯ *

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

Равновесие между линейными полимерами и циклическими продуктами было впервые изучено Карозерсом на примере полимеризации 6-членных циклических эфиров [1]. Им был подробно исследован также процесс термической деполимеризации различных гетероцепочных полимеров и получен ряд макроциклических сложных эфиров, формалей и ангидридов.

В дальнейшем равновесие между линейными и циклическими молекулами изучалось в основном для полимеров, получаемых полимеризацией циклических соединений, главным образом ε-капролактама.

В равновесных условиях в полимере могут присутствовать циклические олигомеры различной величины. Так, из полимера, полученного полимеризацией ε-капролактама, наряду с исходным мономером были выделены также циклические димер, тример и т. д. вплоть до ионамера [2]. Из полиэтилентерефталата были изолированы циклические тример, тетramer и пентамер, после удаления которых они снова образовывались в том же количестве при шлавлении полимера [3].

Изучению равновесия между полимерами и гетероциклами в растворе посвящено лишь несколько работ [4—7], причем все они касаются рассмотрения равновесия в растворах полимеров, получаемых полимеризацией низкомолекулярных (3—8-членных) гетероциклов: циклических окисей, формалей и лактамов.

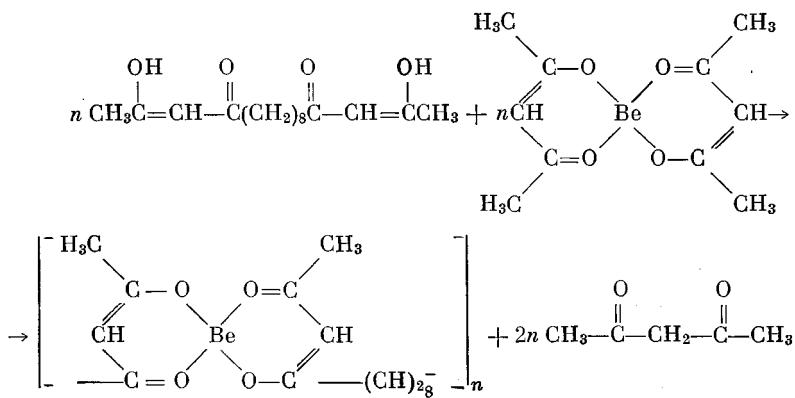
Данные о равновесии полимер — макроцикл в растворе для полимеров, получаемых поликонденсацией, в литературе отсутствуют. Можно было ожидать, что такие гетероцепные полимеры в условиях, при которых возможно протекание обменных реакций между звенями полимерных цепей, также будут деструктироваться в разбавленных растворах с образованием макроциклических соединений. Величина образующихся при этом циклов будет, по-видимому, определяться как термодинамическими, так и энергетическими факторами. С термодинамической точки зрения величина циклов должна быть наименьшей, так как энтропия системы при этом будет наибольшей. В то же время энергетически наиболее выгодно образование наименее напряженных циклов и, следовательно, их величина будет также зависеть от строения исходного полимера.

Как было найдено нами ранее [8], обменные реакции между звенями внутримолекулярного полимера, полученного поликоординацией 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната берилия, протекают с большой скоростью даже при температурах ниже 100°. Вследствие этого можно было предполагать, что полимерные соединения бис-(β-дикетонов)

* XXI сообщение из серии «Исследование в области координационных полимеров».

с бериллием будут способны легко деструктироваться в разбавленных растворах с образованием циклических продуктов.

С целью проверки этого предположения нами было исследовано поведение в растворе полисебацилдиацетоната бериллия (ПСБ), полученного поликоординацией себацилдиацетона с ацетилацетонатом бериллия:



Для получения высокомолекулярного ПСБ мы применили способ, описанный нами ранее [10] для поликоординации 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с ацетилацетонатом бериллия и заключавшийся в нагревании исходных веществ в среде высококипящего растворителя в вакууме с последующим прогревом полимера в отсутствие растворителя.

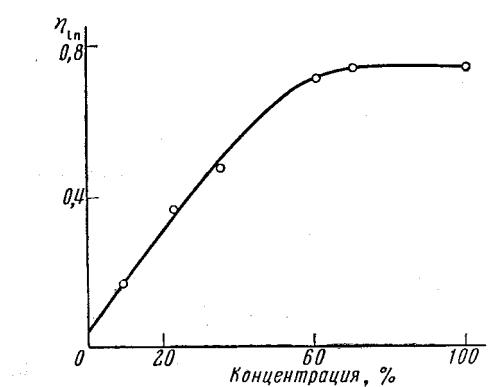


Рис. 1. Деструкция ПСБ в растворах различной концентрации при 130° (рассмотритель — хлорбензол)

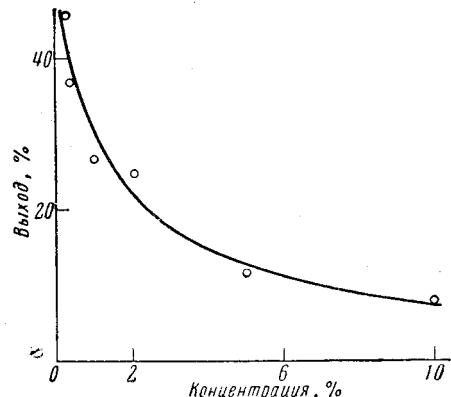


Рис. 2. Зависимость выхода циклического комплекса I от концентрации раствора ПСБ в хлорбензоле при 150°

Синтезированные образцы ПСБ имели логарифмическую вязкость в хлорбензоле в области 0,5—1,2.

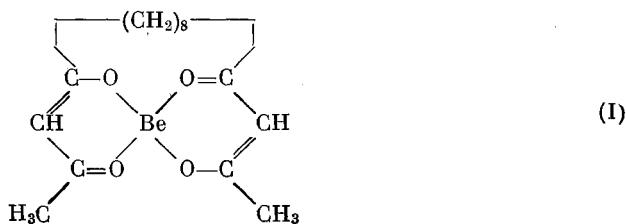
Проведенные нами с ПСБ исследования показали, что при нагревании его разбавленных растворов в различных органических растворителях этот полимер деструктируется, а в результате нагревания в тех же условиях продуктов деструкции после испарения растворителя они снова превращаются в высокомолекулярный полимер. Например, в результате деструкции ПСБ, имеющего $\eta_{ln} = 0,47$, в 0,5%-ном растворе при 130° в течение 2 час. его логарифмическая вязкость уменьшалась до 0,03, а после испарения хлорбензола и последующего нагревания продуктов деструкции в расплавленном состоянии при той же температуре снова образовывался полимер с $\eta_{ln} = 0,55$.

На рис. 1 показано изменение логарифмической вязкости ПСБ после нагревания его растворов в хлорбензоле различной концентрации при 130°

до установления равновесия (~ 2 часа). Как видно из рис. 1, нагревание растворов ПСБ, имеющих очень высокую концентрацию, не вызывает уменьшения его молекулярного веса; начиная же с концентрации $\sim 70\%$ ее уменьшение приводит к деструкции полимера.

Поскольку количество концевых енольных групп в системе, определенное титрованием метилатом натрия по методу Фритца [11], после деструкции не изменяется (кислотное число ПСБ в $\text{mg} \text{CH}_3\text{ONa/g}$ образца: до деструкции — 44,7; 44,8, после деструкции — 45,2; 45,5), наблюдаемое явление обратимой деструкции ПСБ в хлорбензоле может быть вызвано, согласно высказанному выше предположению, протеканием в разбавленных растворах внутримолекулярных обменных реакций по связям $\text{Be}-\text{O}$ с образованием циклических олигомеров, которые при плавлении полимеризуются, превращаясь в исходный полимер.

Исходя из этого, можно было ожидать вследствие деструкции ПСБ в органических растворителях образования макроциклического мономерного комплекса себацилдиацетона с бериллием (I):



Это соединение было получено недавно Клюйбером и Льюисом [9] в качестве единственного продукта термической деструкции низкомолекулярного ПСБ в вакууме.

Чтобы получить подробные сведения о свойствах макроциклического комплекса I, мы повторили опыты этих авторов и нашли, что в результате нагревания ПСБ при $160-200^\circ$ в вакууме ($0,2-0,05 \text{ mm}$) действительно образуется исключительно мономерный комплекс I. Его выход составляет 95 %. Однако в отличие от данных, приведенных в цитируемой работе, согласно которым соединение I имеет т. пл. $139-140,5^\circ$, полученный нами продукт как до очистки, так и после перекристаллизации из метанола при -80° и последующей возгонки при 75° в вакууме $10^{-3}-10^{-4} \text{ mm}$, не имел четкой температуры плавления, а постепенно плавился в области $85-130^\circ$, переходя в полимер с логарифмической вязкостью 0,8. Очевидно, температура, при которой происходит полимеризация циклического комплекса, лежит ниже температуры его плавления. Указанная в работе [9] для соединения I точка плавления является, по-видимому, ошибочной. Циклический мономер довольно хорошо растворим во всех органических растворителях. Его растворимость в метаноле при комнатной температуре составляет $\sim 5\%$.

Для того чтобы определить, образуется ли комплекс I при нагревании разбавленных растворов ПСБ в органических растворителях, продукты деструкции полимера экстрагировали метанолом и остаток, полученный после испарения растворителя при комнатной температуре, нагревали в приборе для возгонки при 75° в вакууме $10^{-3}-10^{-4} \text{ mm}$. Возгонявшиеся при этом в виде белого порошка вещество по своему молекулярному весу и свойствам было полностью идентично соединению, полученному в результате термической деструкции ПСБ, и, следовательно, представляло собой циклический мономерный комплекс I. Так, выделенное соединение имело молекулярный вес, определенный криоскопически, 290 (молекулярный вес комплекса I по расчету равен 289), не содержало енольных групп (отрицательная качественная реакция с хлорным железом) и плавилось в области $85-130^\circ$, переходя в полимер с логарифмической вязкостью 0,55.

Количество мономерного комплекса, образующегося в результате деструкции ПСБ в органических растворителях, зависит от условий проведения деструкции и в первую очередь от концентрации полимера в растворе. На рис. 2 представлена зависимость выхода себацилдиацетоната бериллия от концентрации ПСБ в хлорбензоле после нагревания раствора при 150° до установления равновесия. Как видно из рисунка, уменьшение концентрации раствора в области, меньшей 5 %, вызывает резкое увеличение выхода циклического мономера.

Как следует из данных, приведенных ниже, количество образующегося в разбавленном растворе ПСБ циклического комплекса сильно увеличивается с повышением температуры. (Продолжительность нагревания при каждой температуре несколько превышала найденное в контрольных опытах время, необходимое для установления в системе равновесия.)

Выход циклического мономера в зависимости от температуры деструкции ПСБ в 0,5 %-ном растворе (растворитель — хлорбензол) следующий:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	75	100	125	150
Продолжительность нагревания, часы	20	10	6	2
Выход, %	4	8	27	41

На выход циклического мономера оказывает влияние также природа растворителя. Например, в результате деструкции ПСБ при 150° в 0,5 %-ных растворах выход мономерного комплекса составлял: в бензole — 33 %, в хлорбензоле — 41 %, в *n*-ксилоле — 49 %.

Таким образом, присутствие циклического себацилдиацетоната бериллия в продуктах деструкции ПСБ в разбавленном растворе доказывает, что причиной обратимых изменений молекулярного веса ПСБ в органических растворителях являются процессы образования и полимеризации макроциклических соединений.

Экспериментальная часть

Себацилдиацетон (2,4,13,15-тетракетогексадекан) был синтезирован по следующей методике: к раствору 25,8 г (0,1 моля) дитиисебацината и 11,6 г (0,2 моля) ацетона в абсолютном эфире добавляли порциями 16 г (0,41 моля) измельченного амида натрия при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси $\sim 10^{\circ}$; затем смесь продолжали перемешивать в течение ночи. Через сутки реакционную массу выливали в ледяную воду и эфирный слой отбрасывали. Водный слой обрабатывали избытком NaHCO_3 , образующийся осадок отделяли и экстрагировали эфиром. Выход неочищенного себацилдиацетона 10 г. Продукт, перекристаллизованный из петролейного эфира и дважды из метанола, имел т. пл. $76\text{--}76,5^{\circ}$ (по литературным данным т. пл. $78\text{--}78,5^{\circ}$ [9]).

Полисебацилдиацетонат бериллия (ПСБ). 2 г себацилдиацетона, 1,47 г ацетилацетоната бериллия и 10,5 мл дитолилметана или 9,8 мл динила (смеси, состоящей из 73,5 % дифенилоксида и 26,5 % дифенила) помешали в конденсационную пробирку и нагревали при 100° в токе азота до образования раствора, затем температуру поднимали в течение 1 часа до 160° и продолжали нагревание при этой температуре. Через 4 часа пробирку подключали к вакуумной системе, в которой поддерживали остаточное давление 30—35 мм, и реакцию вели в вакууме в течение 8 час. Полимер высаживали из раствора петролейным эфиром при охлаждении смесью сухого льда и ацетона, промывали осадителем и сушили при комнатной температуре в вакууме для удаления петролейного эфира; затем полимер нагревали в вакууме (1 мм) постепенно до 160° и 3 часа поддерживали данную температуру. Полисебацилдиацетонат бериллия имел логарифмическую вязкость в области 0,5—1,2 и представлял собой прозрачную светло-желтую эластичную массу с температурой размягчения $\sim 35^{\circ}$, что согласуется с литературными данными [9]. Он растворим в бензole, хлорбензоле, хлороформе, диметилформамиде; не растворим в петролейном эфире и метаноле.

Во всех случаях логарифмическую вязкость полимера измеряли при 20° в хлорбензоле для раствора с концентрацией 0,5 г/дл.

Деструкция ПСБ в органических растворителях. Деструкцию проводили в ампулах в атмосфере азота. После окончания деструкции растворитель испаряли при комнатной температуре при помощи вентилятора.

Выводы

1. Методом поликоординации синтезирован высокомолекулярный полисебацилдиацетонат бериллия.
2. Найден новый способ получения макроциклических соединений, заключающийся в нагревании разбавленных растворов полимеров в условиях, при которых имеет место протекание обменных реакций между звеньями полимерных цепей.
3. Изучено влияние концентрации, температуры и природы растворителя на выход макроциклического комплекса себацилдиацетона с бериллием в результате деструкции полисебацилдиацетоната бериллия в органических растворителях.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. van Natta, J. Amer. Chem. Soc., 54, 761, 1932.
2. M. Rothe, J. Polymer Sci., 30, 227, 1958.
3. J. Goodman, B. F. Nesbitt, Polymer, 1, 384, 1960.
4. А. А. Стрепихеев, Диссертация, 1950.
5. А. А. Стрепихеев, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 99, 407, 1954.
6. D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 79, 897, 900, 1957.
7. H. Yumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 101, 1955.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 6, 729, 1964.
9. R. W. Kluiber, J. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5777, 1960.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Виноградов, Высокомолек. соед., 5, 1771, 1963.
11. I. S. Fritz, Analyt. Chem., 24, 674, 1952.

RING FORMATION IN BERYLLIUM POLYSEBACYLDIACETONATE SOLUTIONS

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

Summary

The intracomplex polymer beryllium polysebacyldiacetonate (BPS) with a logarithm viscosity in chlorobenzene of 0,5 to 1,2 has been synthesized by polycoordination of sebacylacetone with beryllium acetylacetone. On heating dilute solutions of BPS degradation of the polymer with the formation of macrocyclic products takes place due to facile intramolecular exchange between the chain segments at the beryllium-oxygen bonds. On heating a 0,5% solution of BPS in *p*-xylene at 150° for 2 hrs cyclic complex of sebacylacetone with beryllium is formed in 49% yield. The yield of the macrocyclic complex increases with increase in temperature and decrease in concentration of the solution.