

УДК 678.01 : 53+678.71

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИКУМИЛЕНЭТИЛА МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

A. E. Чучин, Г. С. Колесников

Мы уже сообщали о получении гидроперекиси поликумиленэтила окислением продукта конденсации кумола с дихлорэтаном (в присутствии AlCl_3) кислородом в присутствии перекиси бензоила [1] *.

Данная работа была предпринята с целью выяснения строения поликумиленэтила, а также продукта совместной поликонденсации кумола и дibenзила с дихлорэтаном.

Изучению строения одного из полиариленалкилов, а именно полифенилененэтила, посвящен ряд работ [2—6], в том числе и работы по изучению их ИК-спектров [4, 6].

В данной работе рассматриваются ИК-спектры дикумилэтана, поликумиленэтила (молекулярный вес 1100) и продукта совместной поликонденсации кумола и дibenзила с дихлорэтаном (молекулярный вес 2450) в области плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний C—H.

Дикумилэтан был выделен двойной перегонкой в вакууме из низкомолекулярных продуктов реакции поликонденсации кумола и дихлорэтана в присутствии AlCl_3 и имел т. кип. 153—155°/5 мм.

Найдено, %: C 90,64; H 9,27
 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$. Вычислено, %: C 90,21; H 9,79

Недавно Неницеску с сотрудниками открыл, что при умеренном нагревании с хлористым алюминием, активированным водой, из изопропилбензола образуется *n*-пропилензол [7, 8]. В связи с этим представлялось интересным выяснить, сохраняется ли изопропильная группа в продукте поликонденсации кумола с дихлорэтаном. Был снят спектр ЯМР дикумилэтана, выделенного, как было сказано выше, из низкомолекулярных продуктов реакции.

В спектре ЯМР дикумилэтана обнаружены три полосы поглощения, характерные для протонов CH-групп бензольного ядра со сдвигом $7,3 \cdot 10^{-6}$, для протонов CH_2 -групп со сдвигом $2,79 \cdot 10^{-6}$ и для протонов CH_3 -групп со сдвигом $1,08 \cdot 10^{-6}$ относительно тетраметилдисилоксана.

Тонкая структура с расщеплением на две компоненты, наблюдаемая для водородных атомов CH_3 -групп, подтверждает сохранение изопропильной группы. Вследствие малой концентрации третичного водорода изопропильной группы его сигнал в дикумилэтане слишком мал и трудно обнаружим среди шумов прибора.

Поликумиленэтил и продукт совместной поликонденсации кумола и дibenзила с дихлорэтаном в присутствии AlCl_3 представляли собой вязкие темные жидкости и были получены способом, описанным ранее [1].

* Примечание при корректуре. В работе [1] вкрадась опечатка: энергия распада гидроперекиси равна 13,5 ккал/моль, а не 3,5 ккал/моль (стр. 1753, 8 строка снизу).

При проведении совместной поликонденсации кумол и дибензил были взяты в молярном соотношении 1 : 1.

Для дизамещенных бензолов ряд авторов предлагает следующие области поглощения, отнесенные к внеплоскостным деформационным колебаниям: для 1,2-дизамещенных — 760—740, 1,3-дизамещенных — 800—770 и 1,4-замещенных — 833—810 см^{-1} [9—11]. Хотя эти полосы поглощения характерны для простых замещенных бензола, ими иногда пытаются объяснить тип замещения более сложных соединений. Так, Козырева и Нуждина [6] для доказательства 1,4-замещения в полифенилэтиле сравнивают характеристические частоты спектров *пара*-замещенных производных бензола с соответствующими частотами спектров полифениленэтила. Берлин с сотрудниками [4] подтверждают *пара*-замещение в полифениленэтиле появлением полос поглощения в области, несколько отличной от той, которая была предложена для простых *пара*-замещенных производных бензола.

Коршак с сотрудниками [12] при изучении ИК-спектров полифениленметида допускают возможность существования 1,2-дизамещенных бензольных колец на основании поглощения в области 740—760 см^{-1} и 1,4-дизамещенных колец в случае поглощения при частоте 840 см^{-1} . Действительно, такое допущение правомерно, если считать, что внеплоскостные деформационные колебания в случае ароматического замещения не зависят или зависят незначительно от природы замещающих групп [9, 10, 13—19]. Спектр дикумилэтана в области внеплоскостных деформационных колебаний имеет четыре пика поглощения: 700, 750, 793 и 822 см^{-1} (рис. 1).

Интенсивное поглощение при частоте 700 см^{-1} характерно для кумола, и в спектре дикумилэтана эта полоса сохраняется с небольшим сдвигом в сторону более коротких волн. Поглощение же при частотах 750, 793 и 822 см^{-1} у дикумилэтана могло бы быть истолковано как следствие 1,2-, 1,3- и 1,4-замещения соответственно.

В пользу такого предположения говорит и то обстоятельство, что реакция Фриделя — Крафтса, по которой осуществлялась поликонденсация, не является стереоспецифической и дает обычно смесь изомеров [20]. Однако поглощение при 750 см^{-1} , очевидно, относится к колебаниям метиленовых групп, которые также дают полосу поглощения в этой области. Так, Козырева и Нуждина [6] относят поглощение при частоте 749,5 см^{-1} в полифениленэтиле к колебаниям CH_2 -групп.

Поскольку выделенный нами дикумилэтан мог представлять собой смесь гомологов, была предпринята попытка их разделения хроматографированием на активированной окиси алюминия на пластинке. В качестве элюента использовали *n*-гептан, в качестве проявителя — йод. Однако разделить дикумилэтан на изомеры таким способом не удалось. На пластинке после проявления было обнаружено лишь одно пятно ($R_f = 0,7$). Это дало возможность предположить, что дикумилэтан представляет собой не смесь

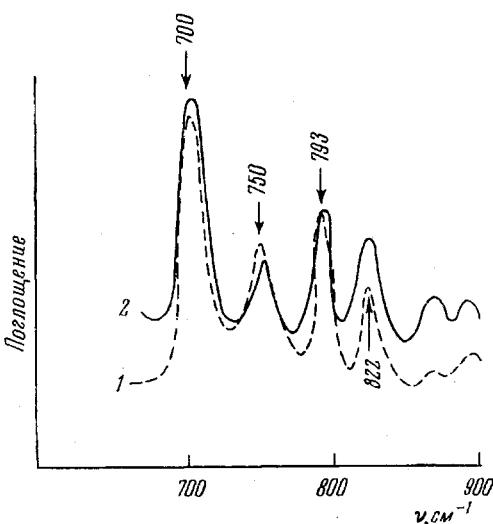
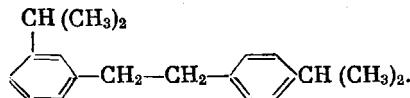


Рис. 1. ИК-спектры дикумилэтана и поликиумилэнтила в области 900—700 см^{-1} : 1 — дикумилэтан, 2 — поликиумилэнтил

изомеров, а соединение, в котором заместители расположены в *мета*- и *пара*-положении относительно друг друга. Таким веществом мог бы быть, например, 3,4'-дизопропилдибензил:



Это предположение в известной степени подтверждается ИК-спектром 3,4'-диметилдифенила, приведенным в работе [10]. Он весьма близок к ИК-спектру дикумилэтана (рис. 2). В спектре 3,4'-диметилдифенила отсутствует лишь пик 750 cm^{-1} , отнесенный нами к колебаниям метиленовых групп в дикумилэтане.

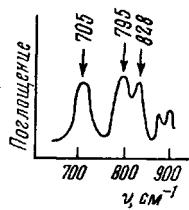


Рис. 2

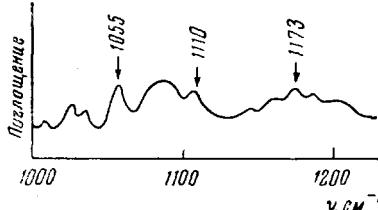
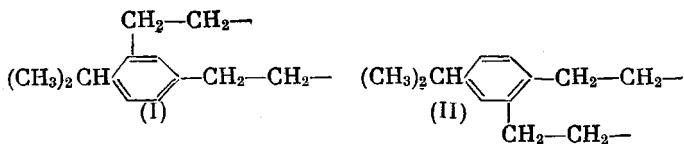


Рис. 3

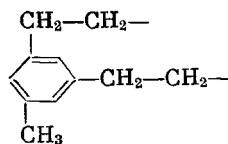
Рис. 2. ИК-спектр 3,4'-диметилдифенила из работы [10]

Рис. 3. ИК-спектр поликумиленэтила в области плоскостных деформационных колебаний

Спектр поликумиленэтила в области $900-700 \text{ cm}^{-1}$ почти полностью совпадает со спектром дикумилэтана. Сохранение коротковолновых частот поглощения в этой области в спектре поликумиленэтила, имеющего третий заместитель, характерно для 1,2,4-замещения [11], безусловно, возможно при ступенчатом характере реакции поликонденсации. При этом может быть следующее взаимное расположение заместителей:



Структуры основных звеньев, подобные I и II, были предложены одним из нас для политолуиленэтила [3], хотя соответствующих продуктов, которые должны были бы получиться при окислении политолуиленэтила, выделено не было. Предполагалось, что основным типом звена политолуиленэтила является звено с заместителями в положениях 1, 3, 5:



В ИК-спектре поликумиленэтила не оказалось ни основных ($850-830 \text{ cm}^{-1}$), ни дополнительных ($700-680 \text{ cm}^{-1}$) полос, характерных для 1,3,5-тризамещенных производных бензола. Но поскольку картина спектра довольно сложна для интерпретации, отсутствие полос поглощения в указанных областях само по себе еще не является доказательством отсутствия 1,3,5-замещения.

В то же время 1,2,4-замещение подтверждается поглощением в области плоскостных деформационных колебаний CH (рис. 3).

Казицина и Куплетская [21] предлагают следующие полосы поглощения в случае 1,2,4-замещения для такого типа колебаний: 1225—1175, 1175—1125, 1125—1090 и 1070—1000 см^{-1} . Все полосы слабые. ИК-спектр продукта совместной поликонденсации кумола и дифензила с дихлорэтаном в области внеплоскостных деформационных колебаний имеет тот же характер, что и у поликумиленэтила, но несколько смешен в сторону

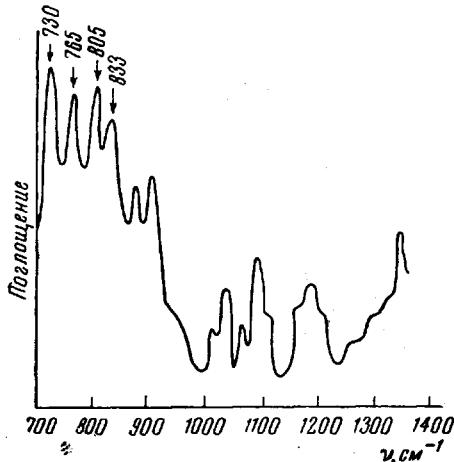


Рис. 4. ИК-спектр продукта совместной поликонденсации кумола и дифензила с дихлорэтаном в области 1400—700 см^{-1}

меньших длин волн (рис. 4). ИК-спектры были сняты на приборе UR-10.

Авторы приносят искреннюю благодарность Г. Н. Родионовой и А. Н. Родионову за участие в обсуждении результатов.

Выводы

Сняты ИК-спектры дикумилэтана, поликумиленэтила и продукта совместной поликонденсации кумола и дифензила с дихлорэтаном. Показано, что основным типом замещения в поликумиленэтиле и продукте совместной поликонденсации является 1,2,4-замещение.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., 7, 1753, 1965.
- В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, Ж. общей химии, 18, 198, 1948.
- Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1095.
- А. А. Берлин, В. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомолек. соед., 4, 662, 1962.
- Е. Ф. Козырева, И. И. Юкельсон, Ю. А. Нуждина, Высокомолек. соед., 5, 1360, 1963.
- Е. Ф. Козырева, Ю. А. Нуждина, Высокомолек. соед., 6, 975, 1964.
- C. D. Nenitzescu, J. Necsiu, A. Glatz, M. Zalman, Chem. Ber., 92, 10, 1959.
- C. D. Nenitzer, Experientia, 7, 332, 1960.
- H. L. McMurry, V. Thornton, Analyt. Chem., 24, 311, 1952.
- C. G. Cannon, G. B. Sutherland, Spectrochim. acta, 4, 373, 1951.
- Применение спектроскопии в химии (под ред. Веста), Изд. иностр. лит., 1959.
- С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский, Высокомолек. соед., 6, 1213, 1964.
- J. Lecomte, Compt. rend., 204, 1186, 1937.
- J. Lecomte, Compt. rend., 206, 1568, 1938.
- D. H. Whiffen, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1945, 268.
- R. P. Bell, H. W. Thompson, E. E. Vago, Proc. Roy. Soc., A192, 498, 1948.

17. A. R. H. Cole, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc., **46**, 103, 1950.
 18. J. S. Gourlay, Research, **3**, 242, 1950.
 19. D. A. McCaulay, A. P. Lien, P. J. Launer, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2354, 1954.
 20. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд. иностр. лит., 1949.
 21. Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская, Электронные и колебательные спектры поглощения органических соединений, Изд. МГУ, 1964.
-

STUDY OF POLYCUMYLENETHYL STRUCTURE BY MEANS OF IR-SPECTROSKOPY

A. E. Chuchin, H. S. Kolesnikov

Summary

IR-spectra of polycumylenethyl and the products of copolycondensation of cumene and dibenzyle with dichloroethan in presence of AlCl_3 were studied in CH plane and out of plane deformational modes with the purpose to clarify the structure of these compounds. It was shown that the main type of substitution in these compounds is 1,2,4-substitution. IR-spectrum of dicumylethane in the region of plane and out of plane deformational modes was also studied. In dicumylethane the substituents are in *para*- and *meta*-positions to each other.
