

УДК 678.86

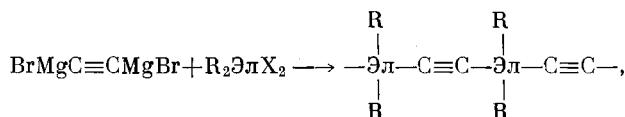
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ
СВЯЗЯМИ В ЦЕПИ*Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак*

Известно, что полимеры, цепь которых состоит из углеродных атомов с сопряженными кратными связями, обладают полупроводниковыми свойствами [1, 2]. Большой интерес представил бы синтез полимеров, содержащих такие группировки, разделенные гетероатомами, имеющими незаполненную внешнюю электронную оболочку (B, Al) или вакантные орбиты (Si, Ge, Sn и др.).

Ранее нами было показано [3], что в элементоорганических полимерах, содержащих двойные связи в цепи, чередующиеся с атомами Si, Ge или Sn, обнаруживаются полупроводниковые свойства. Далее, нами был описан синтез и свойства бис-этинильных производных Si, Ge и Sn [4], и было показано, что эти соединения являются достаточно стабильными, чтобы полимерные цепи, построенные из подобных звеньев, могли существовать. Интересно было получить такие элементоорганические полимеры, в которых атомы Si, Ge и Sn чередуются с ацетиленовыми связями в цепи, и исследовать их свойства.

О возможности получения таких полимеров поликонденсацией динатрияацетиленидов или димагнийдибромпроизводных бис-ацетиленов с дигалоидными производными Si, Ge и Sn мы сообщали ранее [5, 6].

Настоящая статья посвящена исследованию свойств полимеров, полученных взаимодействием реактива Иоичи и димагнийдибромдиэтинилбензола с диалкил(диарил)дигалогенидами кремния и германия:



где R = C₆H₅, CH₃, C₂H₅; X = Cl, Br.

В качестве исходных дигалоидных производных использовали диметилдихлорсилан, метилфенилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, дифенилдибромсилан, этилфенилдихлоргерман, дифенилдибромгерман. Реактив Иоичи получали в среде тетрагидрофурана или эфира. В процессе реакции растворитель заменяли толуолом для повышения температуры реакции. После окончания реакции реакционную смесь разлагали насыщенным водным раствором хлористого аммония или водой, подкисленной соляной кислотой. Продукты реакции представляли собой каучукоподобные темно-коричневые вещества, либо прозрачные хрупкие коричневые смолы, растирающиеся в порошки от светло-коричневого до желтого цвета. Молекулярные веса растворимых полимеров были равны от 1000 до 5000. Свойства и элементарный анализ полученных полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства кремний- и германийорганических полимеров с тройными связями в цепи

Поли- мер	Исходный R ₂ ЭлX ₂	Элементарное звено	Элементарный анализ, %		Цвет, вид	Раствори- мость	Мол. вес
			найдено	вычислено			
I	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	—Si(CH ₃) ₂ —C≡C—	Si 32,63; 32,80	Si 34,1	Коричневый, каучукопо- добный	—	—
II	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅)SiCl ₂		Si 18,47; 18,89	Si 19,45	Темно-корич- невый, вязкий	Бензол, Толуол	2700
III	(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	—Si(C ₆ H ₅) ₂ —C≡C—	Si 14,59; 14,18	Si 13,6	Темно-корич- невый, хруп- кий	Бензол, Толуол	1400
IV	ClSi(CH ₃) ₂ ——Si(CH ₃) ₂ Cl	—Si(CH ₃) ₂ ——Si(CH ₃) ₂ C≡C—	Si 25,15; 25,36	Si 25,9	Черный кри- сталлический порошок	Плохо растворим в толуоле	—
V _a	(C ₆ H ₅) ₂ GeBr ₂	—Ge(C ₆ H ₅) ₂ C≡C—	Ge 27,50	Ge 28,96	Светло-корич- невый, хруп- кий	Бензол, толуол	1700
V _b	То же	То же	Ge 28,21; 28,28	Ge 28,96	Желтый порошок	То же	2500
V _b	» »	» »	Ge 29,06; 29,77 C 65,50; 65,62 H 3,94; 3,97	Ge 28,96 C 67,06 H 3,98	Светло-корич- невый, хрупкий	» »	4800
V _c	» »	» »	Ge 28,35 C 66,04 H 4,43	Ge 28,96 C 67,06 H 3,98	Темно-корич- невый кристал- лический порошок	Плохо рас- творим в толуоле	—
VI	» »	—Ge(C ₆ H ₅) ₂ C≡C——C≡C—	C 76,08 H 4,79 Ge 19,09	C 75,2 H 4,5 Ge 20,3	Светло-корич- невый, хрупкий	Бензол, толуол	4500
VII	(C ₆ H ₅) ₂ SiBr ₂	—Si(C ₆ H ₅) ₂ C≡C——C≡C—	Si 9,07 C 82,89 H 5,43	Si 8,7 C 85,8 H 5,5	Светло-корич- невый порошок	Бензол, толуол	4100

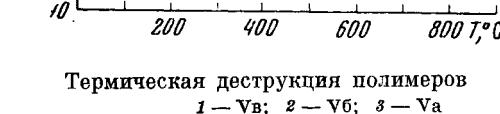
Аналогично были получены полимеры из *n*-диэтилbenзола.

Данные ИК-спектроскопии полученных полимеров (табл. 2) подтверждают предполагаемую структуру.

Исследование термической устойчивости полимеров I—V показывает, что синтезированные кремнийорганические полимеры разлагаются при

температура выше 500°, германийорганические полимеры — при 400—500°. На примере германийорганического полимера видно, что с увеличением молекулярного веса термостойкость полимера увеличивается (см. рисунок).

Электрофизические свойства полученных полимеров * показали, что они характеризуются высокими значениями внутреннего сопротивления (10^{11} — 10^{12} ом·см), которое резко падает при повышении температуры, и низкими значениями



энергии активации проводимости (0,6—0,8 эв). По сочетанию значения внутреннего сопротивления и низкой энергии активации проводимости синтезированные полимеры не уступают карбоцепным полупроводниковым полимерам [5—7]. В полимерах обнаружена фото-ЭДС, значения которой равны приблизительно 8—10 мв/метр. На спектрах ЭПР полимеров обнаружен симметричный сигнал шириной от 4,7—9 э.

Таблица 2

ИК-спектры полимеров с тройными связями *

Полимер	$\text{C} \equiv \text{C}$	Эл-Алкил	Эл- C_6H_5	Эл-С	C_6H_5	$n\text{-C}_6\text{H}_4$
II	2045	740, 800	1430	480, 700	1040	—
	2170 сл.	1430, 1470	1470		1080	
III	2045	—	1390	500, 700	1000	—
			1430	740	1050	
			1470		1120	
IV	2040 сл.	850, 1390 1420	—	780	—	1080
						1140
V	2040	—	1310	860	1070	1260
	2180 сл.		1380		1100	—
			1440		1160	
			1460		1190	
VI	2165	—	1440	430, 550	840	1180
			1460	575, 740	1020	1220
				770	1090	
					1660 сл.	

* Эл — атом Si или Ge.

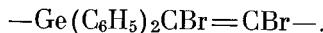
Электрофизические свойства и высокая термостойкость полученных элементоорганических полимеров свидетельствуют о наличии специфического внутримолекулярного взаимодействия между гетероатомами $\text{C} \equiv \text{C}$ в цепи этих полимеров.

Для доказательства структуры полимеров было изучено поведение полимера Vb в реакциях бромирования и гидрирования. Известно [8],

* Измерения проведены З. С. Смуткиной и Т. М. Хренковой.

что при бромировании этинильных производных Si, Ge и Sn при комнатной температуре идет расщепление связи Me—C≡С.

Полимер Vb не реагировал с бромом при комнатной температуре: при кипячении с бромом в CCl₄ прошло бромирование полимера по тройным связям. Данные элементарного анализа и ИК-спектроскопии и молекулярный вес бромированного продукта показывают, что в результате бромирования получен полимер со следующей структурой:



Гидрирование полимера проводили водородом в присутствии никеля Ренея при комнатной температуре. ИК-спектр гидрированного продукта показал, что он не содержит ни тройных, ни двойных связей.

Этинильные производные Si и Ge в аммиачном растворе полухлорной меди моментально расщепляются с образованием ацетиленода меди (CuC≡CCu) и соответствующих силенолов и германолов. Полимер Vb оказался устойчивым к аммиачному раствору CuCl даже при долговременной обработке этим раствором. Полимеры чрезвычайно устойчивы гидролитически. Даже длительное кипячение Vb в водном ацетоне не приводит к его деструкции.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при введении атомов Si и Ge в цепь полимера связи Si—C≡ и Ge—C≡ становятся более прочными как термически, так и химически. В свою очередь, упрочнение этих связей в полимерах является следствием внутримолекулярного взаимодействия.

Экспериментальная часть

Все реакции проводили в среде безводных растворителей в атмосфере азота.

Поликонденсация дифенилдибромгермана с димагнийдибромацетиленом. К эфирному раствору димагнийдибромацетиlena, полученному из 4,8 г магния, при комнатной температуре постепенно прибавляли 19 г дифенилдибромгермана. После прибавления всего количества (C₆H₅)₂GeBr₂ смесь кипятили четыре часа, после чего эфир был заменен толуолом и смесь продолжали кипятить еще пять час. После охлаждения реакционную массу разлагали насыщенным водным раствором хлористого аммония. После сушки органического слоя безводным Na₂SO₄ и отгонки растворителя из него получили темно-коричневую смолу. После переосаждения смолы из бензольного раствора гептаном и выдержки переосажденной фракции в течение 2 час. при 120° в вакууме (5 мм) получили 4,5 г светло-коричневого порошка (Vb) (выход 33%) с т. размягч. 130—140°. Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом, равен 4800.

Найдено, %: С 65,62; Н 3,95; Ge 29,06
C₁₄H₁₀Ge. Вычислено, %: С 67,06; Н 3,98; Ge 28,96.

Из бензольно-гептанового раствора выделили еще 1,5 г (10%) продукта желтого цвета, элементарный анализ которого близок к составу Vb.

Бромирование Vb. К 0,5 г полимера Vb в 50 мл бензола при комнатной температуре постепенно прибавили 0,3 мл брома в 20 мл CCl₄. После трехчасового перемешивания раствор не обесцвеклся. Затем смесь кипятили еще 10 час. Раствор стал светлес, но полностью не обесцвеклся. При пониженном давлении (20 мм) отогнали растворитель и избыток брома. После переосаждения остатка из бензольного раствора гептаном и прогревания его при 120° при остаточном давлении 3 мм получили порошок бежевого цвета с т. размягч. выше 200°.

Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом, равен 6700.

Найдено, %: С 41,6; Н 2,63; Br 39,12; Ge 18,04
C₁₄H₁₀GeBr₂. Вычислено, %: С 40,9; Н 2,43; Br 38,95; Ge 17,72.

Гидрирование Vb. Раствор 0,2 г полимера Vb в 50 мл тетрагидрофурана гидрировали в присутствии небольшого количества никеля Ренея при комнатной температуре в течение 10 час. Катализатор отфильтровали и после отгонки растворителя от фильтрата получили бежевый порошок с т. размягч. 80—90°.

Выходы

1. Разработан общий метод синтеза полимеров, содержащих германий и кремний в цепи, чередующиеся с группировками $\text{C}\equiv\text{C}$.
2. Особенность физических и химических свойств полимеров объясняется внутримолекулярным взаимодействием гетероатомов с тройной связью.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Успехи химии, 32, 509, 1963.
2. В. В. Пеньковский, Успехи химии, 33, 1232, 1964.
3. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 427, 1965.
4. А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Ж. общ. химии, 36, 454, 1966.
5. А. А. Берлин, Успехи химии, 29, 1189, 1960.
6. И. Л. Котляровский, Л. Б. Фишер, А. А. Слиникин, А. А. Дулов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 956.
7. M. Jozefowicz, R. Buvet, Compt. rend. Acad. Sci., 253, 1801, 1961.
8. C. Beermann, H. Hartmann, Z. anorgan. und allgem. Chem., 276, 20, 1954.

ELEMENTOORGANIC POLYMERS WITH ACETYLENE UNITS IN CHAIN

L. K. Luneva, A. M. Sladkov, V. V. Korshak

Summary

It has been developed general method of synthesis of silicon and germanium organic polymers where Si or Ge atoms alternate with $-\text{C}\equiv\text{C}-$ groups consisting in reaction of $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ with R_2MeX_2 where $\text{Me}=\text{Si}, \text{Ge}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$.

The polymers molecular weights are 1000—5000. The polymers structure is studied by elementary analysis, IR-spectrum, bromination and hydrogenation. Electrophysical behaviour and thermostability has been studied. Activation energy of conductivity is 0,64—0,8 eV, resistance is $3,1 \times 10^{11} — 3,6 \times 10^{12}$ ohm. cm. The polymers are thermally stable to 450—550° C.