

УДК 541.64:678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА**

Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. А. Берлин

Для развития химии полимеров с системой сопряженных связей особое значение имеет исследование влияния химической структуры цепи на свойства полисопряженных систем. Решение этого вопроса требует применения методов синтеза, исключающих сложные и трудноконтролируемые процессы. В связи с этим представляет интерес метод поликонденсации полиеновых диальдегидов с непредельными *бис*-алкилиденфосфоранами, дающий возможность получать в мягких условиях различные полисопряженные системы с заданной структурой.

Эта работа посвящена исследованию некоторых свойств ряда полимеров с системой сопряженных связей, полученных по реакции Виттига [1]. Ранее синтезированный ряд дополнен полимером, полученным тем же методом из *n*-ксилилен-*бис*-(трифенилфосфонийхлорида) [1] и *n*-фенилендиакролеина. *n*-Фенилендиакролеин получен конденсацией тетраэтилакцетала терефталевого альдегида с винилэтатовым эфиrom с последующим гидролизом продукта разбавленной фосфорной кислотой. Полученное со-

Данные элементарного анализа

Таблица 1

Поли- мер	С, %	Н, %	Р, %	О, % (по разности)	Отношение С : Н		
					найдено для полимера	вычислено	найдено для окисленного полимера
I	77,78	7,28	—	14,61	10,7	11,9	11,8
	78,18	7,55	—		10,4		
II	86,66	6,76	—	6,58	12,8	13,6	13,2
	83,00	6,77	—	10,55	12,3	14,3	13,1
III	82,53	6,60	—		12,5		
	90,51	6,64	—	2,88	13,3	14,9	14,8
IV	90,58	6,50	—		13,9		
	90,50	6,00	—	3,30	15,1	15,9	—
V	90,83	6,07	—		15,0		

единение имело пл. 163—164° (из спирта) и λ_{max} (в спирте) 323, 228 мк [2].

Исходя из общих соображений о характере протекания реакции Виттига (однозначность, строго определенное положение образующейся двойной связи), а также на основании данных элементарного анализа (табл. 1) и ИК-спектров (табл. 2), мы полагаем, что полученные полимерные продукты имеют строение, представленное в табл. 3.

Полученный нами ряд полимеров, состоящий из полиметинового полимера и полимеров, содержащих в цепи сопряжения бензольные кольца, разделенные цепочками из 10, 6, 4, 2 метионовых групп, представляет собой интересный объект для исследования зависимости свойств полимеров от химического строения системы сопряженных связей.

Изучение данных элементарного анализа (табл. 1) показывает, что полученные полимеры содержат кислород в количестве, превосходящем возможное его содержание в концевых альдегидных группах.

Из табл. 1 видно, что окисление не объясняет всех особенностей аналитических данных рассматриваемых полимеров. Мы рассчитали отношение содержания углерода к содержанию водорода в повторяющемся звене полимера и сравнили с данными, фактически полученными для полимеров. Во всех случаях фактически найденное для полимеров отношение

Таблица 2

Данные ИК-спектров полимеров (см^{-1})

Полимер	$\begin{matrix} \text{H} & \text{C} \\ \parallel & - \\ & \text{O} \end{matrix}$	$=\text{CH}-$	Система сопряженных связей, в том числе ароматических	1,4-дизамещенное бензольное кольцо	$-\text{OH}$
I	1660	3000 1285 1000	1555 1600	—	3435
II	1655	2990 1285 990	1500 1560 1600	830	3390
III	1680	3000 1335 995	1505	880	3390
IV	1630	3050 1305 985	1510 1595 1620	860	3540
V	1680	2980 1307 1000	1500 1555 1590 1622	825	3390

меньше расчетного, что свидетельствует о наличии некоторого избыточного количества водорода. Мы полагаем, что избыточное количество водорода связано с акцептируемой полимерами водой. Такое предположение согласуется и с данными ИК-спектров, где отмечено поглощение в области, характерной для валентных колебаний гидроксильной группы. Следовательно, только часть кислорода, определенного по разности, следует отнести за счет окисления полимера. Наличие оставшегося кислорода связано, по-видимому, с присутствием в полимере воды.

Анализ литературных данных приводит к выводу об аналогии наблюдаемых явлений с результатами других работ, не отмеченных, однако, их авторами. Для полиметинового полимера теоретическое отношение содержания C : H = 11,9, однако для полиацетиленов, полученных японскими авторами [3], приведенные в работе аналитические данные дают для нескольких образцов величину этого отношения от 9,6 до 10,7 и лишь для одного образца 11,2. Завышенное содержание водорода в полиметине наблюдалось и в [4].

Возможность присоединения воды для других типов полимеров отмечалась в литературе [5]. В работе [6] авторы подразделяют присутствующую в составе полимера воду на подвижную и локализованную. При этом отмечается, что последняя весьма прочно удерживается в составе полимера.

Для проверки возможности удаления воды полимер I был подвергнут анализу после сушки в течение 6 час. при 80—90° в вакууме 1·10⁻³ мм. Анализ показал, что отношение содержания углерода к содержанию водорода при этом практически не меняется, т. е. акцептируемая вода в этих условиях не удаляется.

Мы полагаем, что способность присоединять воду является одним из проявлений особенностей свойств полимеров с системой сопряженных связей. Приведенные в табл. 1 данные для окисленных полимеров, у которых

Таблица 3

Строение полимеров, полученных по реакции Виттига

Диальдегид	Соль Виттига	Строение цепи полимера
OHC(CH=CH) ₃ CHO	(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂ CH=CHCH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ Br Br	OHC—(CH=CH) _n —CHO I
OHC(CH=CH) ₃ CHO	(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂ —  —CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ Cl Cl	OHC—CH=CH—CH=CH—CH=CH— =CH—CH=[—CH—  —CH=— =CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH— =CH—CH=[—O—] _n II
OHC—  —CHO	(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂ CH=CHCH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ Br Br	OHC—  —CH=[—CH—CH=—  —CH=—CH=—O—] _n III
OHCCH=CH—  — —CH=CHCHO	(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂ —  —CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ Cl Cl	OHC—CH=CH—  —CH=— =CH—CH=[—CH—  —CH=—CH=—  —CH=— =CH—CH=[—O—] _n IV
OHC—  —CHO	(C ₆ H ₅) ₃ PCH ₂ —  —CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ Cl Cl	OHC—  —CH=[—CH—  —CH=—  —CH=—CH=—O—] _n V

система полисопряжения нарушена, показывают, что в этом случае отношение содержания углерода к содержанию водорода возрастает и приближается к расчетному.

Полученный нами полиметиновый полимер [1] окисляется на воздухе значительно медленнее, чем это описано для полиметиновых полимеров, полученных другими способами [7, 8]. Мы полагаем, что заметная устойчивость синтезированного полиметина связана с наличием концевых альдегидных групп. Подобное действие альдегидных и других электроноакцепторных групп наблюдали при изучении бифункциональных производных октатриеновых углеводородов [9]. В работе [10] отмечено уменьшение способности полиметинов к окислению при наличии в качестве заместителя галоида или фенильного радикала.

Введение бензольных колец в цепь сопряжения повышает устойчивость рассматриваемых полимеров к кислороду воздуха. Так, полимер, у которого бензольные кольца в цепи сопряжения разделены двумя метиновыми звеньями V, практически не изменяется при хранении на воздухе. По-

лимер IV, у которого бензольные кольца чередуются через каждые четыре метиновых звена — медленно окисляется в этих же условиях, а полимеры, содержащие шесть III и десять II метиновых звеньев между бензольными ядрами, окисляются значительно быстрее. Синтезированные полимеры I—V не плавятся до 350° и представляют собой порошки, практически нерастворимые в органических растворителях, что не дает возможности определить их молекулярные веса. Нами отмечено наличие четкой корреляции окраски полимеров в зависимости от частоты чередования бензольных ядер в цепи сопряжения.

Таблица 4

Зависимость окраски полимеров от строения полимерной цепи

Полимер	Число метиновых групп между бензольными кольцами в цепи сопряжения	Окраска полимера	Полимер	Число метиновых групп между бензольными кольцами в цепи сопряжения	Окраска полимера
I	Полиметин	Черная	IV	4	Оранжевая
II	10	Темно-красная	V	2	Желтая
III	6	Красно-оранжевая			

вания бензольных ядер в цепи сопряжения: чем чаще чередуются бензольные ядра, тем больше поглощение сдвигается в коротковолновую область. Эти данные приведены в табл. 4.

Полимеры взаимодействуют с концентрированной серной кислотой с образованием соединений сине-фиолетовой окраски. Интенсивность окраски последовательно уменьшается в ряду полимеров I—V.

Для синтезированных полимеров были получены дебаеграммы, спектры ЭПР, проведены измерения электропроводности.

По данным дебаеграмм все образцы полимеров I—V обладают определенной упорядоченностью в расположении макромолекул. По-видимому, упорядоченность полимеров, полученных по реакции Виттига, связана с регулярностью *транс*-структур этих полимеров. Данные ИК-спектров показывают для полученных полимеров наличие полос поглощения, характерных для *транс*-виниленовых групп. Вероятность существования *транс*-структур полиметина [1] подтверждена методом ЯМР.

Таблица 5

Парамагнитные характеристики полимеров

Полимер	Концентрация неспаренных электронов N		Ширина линии ΔH , э		Отношение $N_2 : N_1$
	на воздухе, N_1	в вакууме, N_2	на воздухе	в вакууме	
I	$5,5 \cdot 10^{17}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	5,4	4,1	4,5
II	$1,0 \cdot 10^{17}$	$2,5 \cdot 10^{17}$	5,4	4,1	2,5
III	$1,7 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	5,4	4,1	6,5
IV	$1,6 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{17}$	5,4	4,1	12,5
V	$4,0 \cdot 10^{16}$	$5,0 \cdot 10^{17}$	6,7	4,0	12,5

Все образцы изучаемых полимеров в спектре ЭПР дают узкий однокомпонентный сигнал без сверхтонкой структуры с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона, что свойственно полимерам с системой сопряженных связей. Сигнал ЭПР измеряли на воздухе и в вакууме. При измерениях в вакууме отмечено значительное увеличение концентрации неспаренных электронов и уменьшение ширины сигнала. Вакуумирование образцов ($1 \cdot 10^{-5}$ мм) проводили при $80-90^\circ$ в течение 6 час. (табл. 5).

Изменение парамагнитных характеристик образцов при переходе от измерений на воздухе к измерениям в вакууме в общем случае объясняется десорбцией кислорода. Большее возрастание сигнала ЭПР при переходе от измерений на воздухе к измерениям в вакууме отмечается для полимеров IV и V, что может быть связано как с относительно более легкой десорбцией кислорода, так и с возможным удалением воды из этих систем. Особенности поведения полимеров IV и V связаны с повышением в них «концентраций» бензольных ядер в цепи.

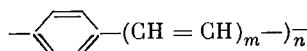
Изучение температурной зависимости сигнала ЭПР для полимера I показало, что в интервале температур 100—300° К изменение сигнала ЭПР подчиняется закону Кюри.

Для полимера I изучена температурная зависимость электропроводности. На основании полученных данных по формуле $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ рассчитана энергия активации электропроводности. Установлено, что полимер I представляет собой высокоомный органический полупроводник со следующими характеристиками: $E = 0,9 \text{ эв}$; $\sigma_0 = 20 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\sigma_{300^\circ \text{ К}} = 4,10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Очень высокие сопротивления образцов остальных полимеров не дали возможности изучить для них температурную зависимость электропроводности.

Анализ полученных данных показывает, что химическая структура цепи в значительной степени определяет химические, оптические и электрофизические свойства исследуемых полимеров. Специфические свойства полисопряженных систем более ярко выражены у полиметинового полимера: черный цвет, большая склонность к окислению, наиболее интенсивная окраска продукта взаимодействия с серной кислотой, более высокая концентрация неспаренных электронов и электропроводность. Введение в полиметиновую цепь бензольных ядер приводит к ослаблению перечисленных свойств. Ослабление свойств, обусловленных полисопряжением, в основном, коррелирует с увеличением в структуре полимера «концентрации» бензольных ядер. Некоторое отклонение от корреляции в табл. 5 связано с тем, что полимеры III и IV в процессе обработки окисляются, в то время как полимер V в тех же условиях практически не окисляется.

Выявленные особенности свойств рассматриваемых карбоцепных полимеров объясняются, по-видимому, уменьшением эффективности полисопряжения при введении в полиметиновую цепь бензольных ядер, что приводит к последовательному возрастанию расстояния между верхними заполненными и нижними свободными электронными уровнями. Такие представления согласуются с имеющимися расчетными данными, полученными методом ЛКАО-МО [11]. Расчет энергетических спектров π-электронов для идеализированных бесконечно длинных структур типа



приводит к выводу о возрастании энергетической щели в таких структурах с уменьшением m , т. е. с ростом концентрации бензольных ядер.

Полученные нами данные указывают на недооценку влияния химического строения на электрофизические свойства полисопряженных систем, имеющую место в некоторых работах. Например, в [3] изучен ряд образцов поликацетиленов и сделан вывод о том, что при переходе от аморфных образцов к кристаллическим и по мере увеличения степени кристалличности растет электропроводность и увеличивается концентрация неспаренных электронов. При этом авторы не использовали данные элементарных анализов, дающие возможность установить четкую корреляцию между ростом электропроводности и увеличением концентрации неспаренных электронов с уменьшением содержания кислорода в образцах.

Авторы искренне благодарят Е. Л. Франкевича (ИХФ АН СССР) за измерение электропроводности, Г. И. Карпачеву (ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР) за помощь в получении спектров ЭПР, И. Я. Слонима и Я. Г. Урмана (НИИПМ) за помощь в снятии и интерпретации спектра ЯМР.

Выводы

1. Исследованы строение, некоторые химические и физические свойства ряда карбоцепных полимеров, синтезированных по реакции Виттига.

2. Установлена зависимость специфических свойств рассмотренных полисопряженных систем от химической структуры цепи, что проявляется в резком изменении свойств при переходе от полиметинового полимера к полимерам, содержащим в полиметиновой цепи бензольные ядра, и в наличии корреляции между ослаблением свойств, обусловленных полисопряжением и увеличением «концентрации» бензольных ядер в цепи.

3. Высказано предположение о способности полимеров рассматриваемого типа прочно акцептировать воду.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Макин, Г. А. Лапицкий, А. М. Колунова, ЖВХО им. Менделеева, 8, 708, 1963.
2. О. А. Шаврыгина, С. М. Макин, Ж. общ. химии, 33, 3176, 1963.
3. М. Натано, S. Kambara, S. Akamato, J. Polymer Sci., 51, 226, 1961.
4. Н. А. Словыхотова, И. В. Астафьев, Высокомолек. соед., 3, 1607, 1961.
5. В. Б. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомолек. соед., 2, 492, 1960; Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., 5, 1684, 1963.
6. И. П. Журавлева, Э. А. Задзай, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., 6, 488, 1964.
7. И. В. Астафьев, А. К. Пискунов, Высокомолек. соед., 2, 1745, 1960.
8. Л. Токажевский, Химия и технол. полимеров, 1960, № 6, 36.
9. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, Г. М. Дымшакова, Ж. общ. химии, 34, 2564, 1964.
10. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Калаев, Е. Л. Франкевич, Докл. АН СССР, 144, 1042, 1962.
11. Хао Бай-линь, Лю Да-шэнь, Чень Ши-гань, Acta sci. sinica, 1961, № 6, 653.

STUDY OF STRUCTURE AND SOME PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMERS OBTAINED BY WITTIG'S REACTION

G. A. Lapitskii, S. M. Makin, A. A. Berlin

Summary

It have been studied structure and some chemical and electrophysical properties of series carbochain polymers obtained on Wittig's reaction. The behaviour of the polymers is sharply changed at coming from polymethin to polymers with benzene rings in polymethin chains. There is correlation between the behaviour of the polyconjugating polymers and increase of benzene rings «concentration» in chains.