

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 6

УДК 541.64:678.76

ПОЛИМЕРЫ С КУМУЛИРОВАННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

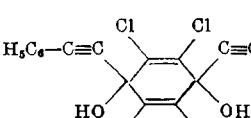
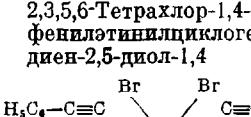
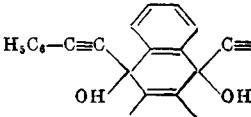
*A. M. Сладков, B. B. Локшин, B. П. Непочатых,
B. B. Кориак*

Полимеры с сопряженными кратными связями в цепи часто имеют специфические свойства: они парамагнитны, фоточувствительны, обладают полупроводимостью [1].

Представляло интерес получить полимерные кумулены и установить, имеют ли они свойства, характерные для сопряженных систем. В литературе приведены обширные данные о синтезе мономерных кумуленов [2, 3] и совершенно нет сведений о синтезе и свойствах полимерных кумуленов. В нашем сообщении описан синтез полимерных кумуленов.

Таблица 1

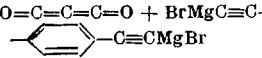
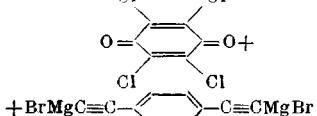
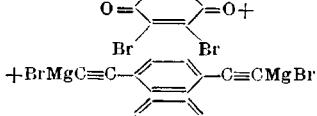
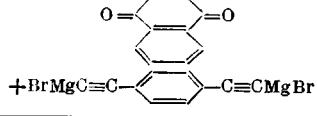
Свойства оксистинильных соединений

Соединение	Исходные вещества	Полученные продукты	Т. пл. полученного соединения, °C	Вычислено, %		Найдено, %	
				C	H	C	H
I	Хлоранил + фенилацетиленид натрия	 2,3,5,6-Тетрахлор-1,4-бис-фенилэтинилциклогекса-диен-2,5-диол-1,4	221	58,66	2,66*	58,97	2,71*
II	Броманил + фенилацетиленид натрия	 2,3,5,6-Тетрабром-1,4-бис-фенилэтинилциклогекса-диен-2,5-диол-1,4	195–198 в запаянном капилляре	42,03	1,91**	41,91	2,31**
III	Антрахинон + фенилацетиленид натрия	 9,10-бис(фенилэтинил)-9,10-диксиантрацен	185–186	87,27	4,84	86,98	4,68

* Содержание хлора, %: найдено 31,32, вычислено 31,55. ** Содержание брома, %: найдено 48,82, вычислено 50,95.

Таблица 2

Свойства полиоксиполиэтильных соединений

Исходные вещества	Элементарное звено полимера	Вычислено, %		Найдено, %	
		C	H	C	H
$O=C=C=C=O + BrMgC\equiv CMgBr$	$-C\equiv C-C(OH)=C=C-$ (IV)	63,83	2,12	61,49	3,24
$O=C=C=C=O + BrMgC\equiv C-$ 	$\text{Ph}-C\equiv C-C(OH)=C=C-C\equiv C-$ (V)	80,4	3,09	78,51	4,88
$O=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O} +$ + $BrMgC\equiv C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv CMgBr$	$\text{Ph}-C\equiv C-C_6\text{H}_3(\text{OH})_2-C\equiv C-$ (VI)	82,05	4,27	80,34	4,56
 + $BrMgC\equiv C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv CMgBr$	$\text{Ph}-C\equiv C-C_6\text{H}_3(\text{Cl})_4-C\equiv C-$ (VII)	51,6	1,61 *	52,77	2,75 *
 + $BrMgC\equiv C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv CMgBr$	$\text{Ph}-C\equiv C-C_6\text{H}_3(\text{Br})_4-C\equiv C-$ (VIII)	34,91	1,09 **	37,82	2,08 **
 + $BrMgC\equiv C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv CMgBr$	$\text{Ph}-C\equiv C-C_6\text{H}_3(\text{O})_2-C\equiv C-$ (IX)	86,22	4,2	85,73	5,14

* Содержание хлора, %: найдено 23,73, вычислено 24,6. ** Содержание брома, %: найдено 58,33, вычислено, 58,18.

Для доказательства строения синтезированных полимерных соединений нами были получены модельные мономерные соединения (табл. 1 и 3, соединение X).

Модельные соединения I, II, III (табл. 1) мы получали из фенилацетиленида натрия или лития и соответствующего хиона. Полимеры IV–IX (табл. 2) были получены взаимодействием недокиси углерода и димагнийдибромацетилена, недокиси углерода, хиона, хлоранила, броманила, антрахиона с димагнийдибромдиэтинилбензолом, а также с дилитиевым и динатриевым производными диэтинилбензола.

Получение полимерных соединений можно изобразить следующей схемой:

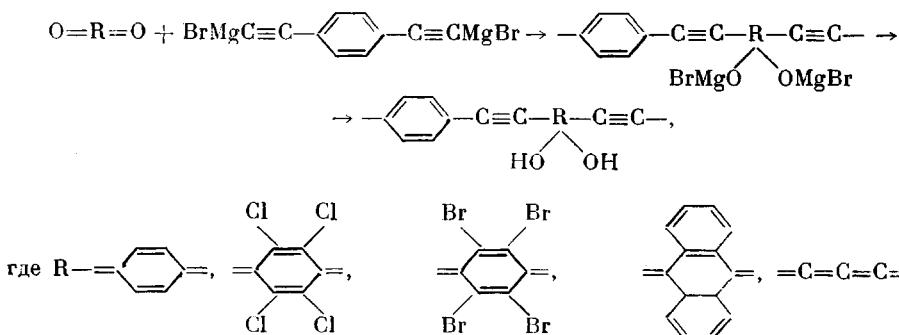
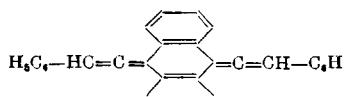
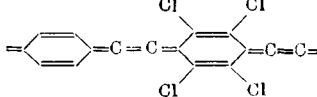
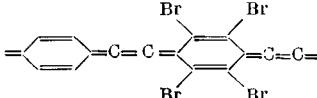
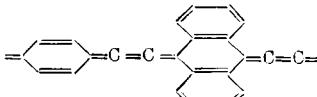


Таблица 3

Свойства кумуленовых соединений

Восстановляемое вещество	Продукт восстановления	Вычислено, %		Найдено, %		
		C	H	C	H	
III		(X)	92,85	7,15	91,31	7,80
IV	=C=C=C=C=	(XI)	100		98,5	1,5
V	=C=C=C=C=C=	(XII)	97,5	2,5	94,43	3,31
VI	=C=C=C=C=C=	(XIII)	93,0	4,0	94,30	4,66
VII		(XIV)	56,80	1,21	55,24 55,10	2,59 2,61
VIII		(XV)	37,21	0,77	39,5	1,35
IX		(XVI)	96,0	4,00	95,34	4,21

Полимеры IV—IX — коричневые порошки, практически нерастворимые в органических растворителях. Стюартовская модель элементарного звена на полимере IV представлена на рис. 1.

Для полимеров характерны узкие сигналы в спектрах ЭПР, ширина 6—8 э для V, 6 э для VI, 10 э для VII, 6—8 э для VIII и 10,5 э для IX. Узкие сигналы в спектрах ЭПР подтверждают наличие сопряжения в полимерных цепях.

III—IX восстанавливали $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде в соответствующие кумулены (табл. 3). Соединение X было синтезировано в качестве модели.

Полимерные кумулены — темноокрашенные порошки, нерастворимые в органических растворителях. Для них также характерны узкие сигналы на спектрах ЭПР, например для XIII — 5,5 э, для XIV — 4 э, для XV — 6,5 э.

Кумулены сильно сорбируют воду, в особенности соединения XI, XII и XIII, которую приходилось удалять в вакууме при прогреве. Присутствие сорбированной воды обнаруживается при снятии дериватограммы — на кривой ясно виден участок, соответствующий потере влаги.

Для подтверждения строения модельных и полимерных соединений нами были изучены их ИК-спектры. Спектры всех веществ в твердом состоянии в таблетках КBr или в виде пасты с вазелиновым маслом были получены нами на ИК-спектрометрах UR-10 и ИКС-14 (вещества I и II).

Ниже мы обсуждаем изменения, имеющие место в спектрах модельных и полимерных соединений.

На рис. 2 и 3 приведены некоторые характерные спектры. Изменения в спектрах остальных веществ носят аналогичный характер.

В спектре соединения I отчетливо видны полосы, характерные для групп OH (полоса в области 3500 см^{-1}), $\text{C}\equiv\text{C}$ (2200 см^{-1}) и групп C_6H_5 — (полосы 700 и 770 см^{-1} , характерные для монозамещенного ароматического кольца). Спектр соединения II в области 700 — 3700 см^{-1} аналогичен спектру соединения I. В спектре соединения III (рис. 2) имеется четкая полоса групп OH в области 3300 см^{-1} . Смещение ее в область

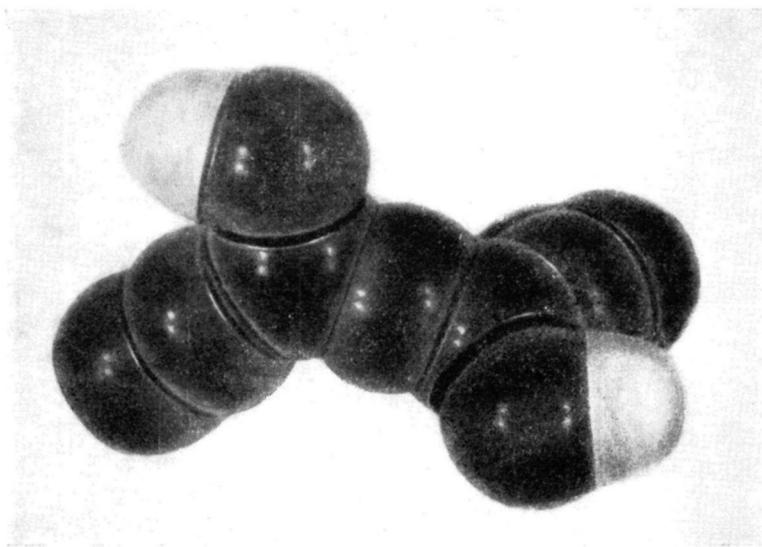


Рис. 1. Модель элементарного звена соединения IV

более низких частот по сравнению с I и II свидетельствует об образовании более сильных водородных связей. Отсутствие полосы поглощения в области валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ не может свидетельствовать об отсутствии этой связи в молекуле. Известно [4], что $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ часто не проявляется в соединениях, где связь $\text{C}\equiv\text{C}$ находится в центре симметрии вследствие резкого уменьшения ее интенсивности. В случае разных заместителей при тройной связи частота проявится в спектре лишь в том случае, когда заместители заметно отличаются по своим донорно-акцепторным свойствам, т. е. связь приобретает некоторый дипольный момент в результате асимметрии электронного облака этой связи.

Вероятно, в случае соединения III колебания связи $\text{C}\equiv\text{C}$ неактивны в ИК-спектре вследствие близости свойств заместителей. Однако можно ожидать, что эти колебания проявятся в спектре комбинационного рассеяния.

Переход от моделей к полимерам (рис. 2—3) приводит к тому, что полосы групп OH становятся более широкими и размытыми; это свидетельствует о сильных и неупорядоченных водородных связях в полимере. Полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ отсутствуют в спектре соединения IV (рис. 3) вследствие симметричного характера замещения при связи $\text{C}\equiv\text{C}$, и в спектре соединения IX (рис. 2), вероятно, по той же причине, что и в III.

В спектрах соединений V—VIII полосы $\text{C}\equiv\text{C}$ отчетливо видны (см. рис. 3). Спектры полимеров являются гораздо менее выразительными, чем спектры моделей. Полосы поглощения уширяются, перекрываются, что является следствием как увеличения длины цепи, так и неупорядоченности структуры полимеров, которые образуют аморфные порошки, что подтверждается и изучением дифракции рентгеновских лучей на этих полимерах (дебаеграммы). При образовании кумуленовых структур

в спектрах исчезают полосы, характерные для групп ОН. Интенсивность полос в области 2200 см^{-1} в спектрах соединений XII, XIV, XV уменьшается, в соединении XIII эта полоса исчезает полностью; в XI и XIV, как и в исходных полимерах, поглощение в этой области отсутствует. Одновременно при образовании поликумуленов появляется или возрастает

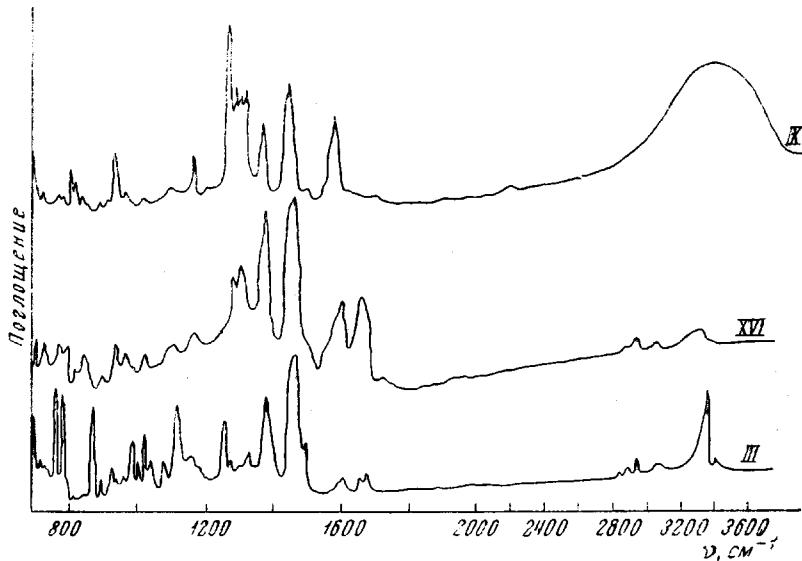


Рис. 2. ИК-спектры соединений III, IX, XVI в области $700-2000 \text{ см}^{-1}$ (вазелиновое масло) и $2000-3700 \text{ см}^{-1}$ (гексахлорбутадиен)

ет поглощение между 1600 и 1700 см^{-1} . Это поглощение может быть отнесено к антисимметричным колебаниям кумуленовой системы, которые проявляются, например, в бутатриене и его производных [5, 6] в области

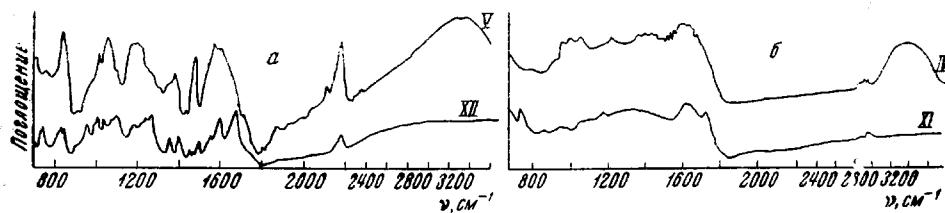


Рис. 3. ИК-спектры соединений V, XII (a) и IV, XI (b) (таблетки КВг)

$1600-1700 \text{ см}^{-1}$. Полоса симметричных колебаний, которая должна проявляться в области $2000-2200 \text{ см}^{-1}$, неактивна в ИК-спектре и поэтому не наблюдается. По-видимому, полученные нами полимеры имеют кумуленовую, а не полииновую структуру, так как в спектрах полиинов поглощение в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$ отсутствует. Остаточное поглощение в области 2200 см^{-1} в спектрах XII, XIV и XV может быть приписано концевым группам $\text{C}\equiv\text{C}$.

Экспериментальная часть

2,3,5,6-Тетрахлор-1,4-бис-фенилэтинилциклогексадиен-2,5-диол-1,4. (I). К 3,74 г Na пыли, залитой 150 мл эфира, прибавляли 33,2 г фенилацтилена в 50 мл эфира и перемешивали 1 час. К полученному фенилацтилениду добавили за 1 час 20 г хлоранила, при этом замечался саморазогрев реакционной массы; затем при перемешивании и кипении смеси выдерживали 3,5 часа. По окончании реакции удаляли эфир, а выделение и очистку продукта проводили по аналогии с продуктом, полученным на основе ацетиленида Na и хлоранила [7]. Вещество было выделено в виде белых кристаллов. Выход — 30% от теоретич.

II. К 2,2 г Na пыли, залитой 150 мл эфира, прибавляли 1,93 г фенилацетилена, растворенного в 100 мл эфира, и перемешивали 2 часа. К полученному ацетилениду прибавляли 20 г бромамила за 1 час и еще перемешивали в час при кипении реакционной смеси. Выделение и очистку продукта проводили как в предыдущем опыте.

Полученное вещество кремового цвета, хорошо растворяется в низших спиртах и частично в бензоле. Выход — 30% от теоретич.

III. Это соединение синтезировано по аналогии с 9,10-диэтил-9,10-диоксиантраценом [8].

IV. Недокись углерода была получена по Штаудингеру [9].

Для синтеза соединения IV было приготовлено соединение Гриньяра из 5 г Mg в 150 мл тетрагидрофурана (ТГФ) и 27,45 г C_2H_5Br в 60 мл ТГФ. Далее готовили реагент Иодича, для чего 150 мл ТГФ насыщали в течение 30 мин. ацетиленом и затем, продолжая пропускать ацетилен, прибавляли соединение Гриньяра. Ацетилен пропускали в течение 5 час., после чего добавляли эфирный раствор C_3O_2 при охлаждении; реакционную массу охлаждали холодной водой, а раствор C_3O_2 прикалывали из воронки рубашкой, в которую была залита охлаждающая смесь: ацетон — сухой лед. Перемешивали 1 час, затем охлаждение реакционной смеси прекращали (к этому времени прибавление недокиси уже заканчивали) и 1 час перемешивали при 20°, после чего выдерживали 2 часа при температуре кипения эфира. Эфир отгоняли, остаток нагревали до температуры кипения тетрагидрофурана и кипятили 10 час.

Реакционную массу выливали на лед, смешанный с NH_4Cl ; после стояния выпадал осадок, который промывали многократно водой, спиртом и эфиром и сушили в вакууме. Выход — 30% от теоретич.

V. Магнийорганическое соединение было получено из 2,40 г Mg в 100 мл ТГФ, 10,8 г C_2H_5Br в 50 мл ТГФ и 6,24 г диэтилбензола (ДЭБ) в 50 мл ТГФ; общее время синтеза магнийорганического комплекса 4 часа 10 мин. Затем приливали эфирный раствор недокиси (как описано выше) и перемешивали 1 час при 20° и 3 часа при температуре кипения эфира. Эфир отгоняли, и реакционную смесь выдерживали при температуре кипения ТГФ в течение 15 час. Выделение продукта проводили как в предыдущем опыте. Выход — 55% от теоретич.

VI. Магнийорганический комплекс готовили из 3,8 г Mg, залитого 100 мл ТГФ, 17,25 г C_2H_5Br в 60 мл ТГФ и 8 г ДЭБ в 50 мл ТГФ; общее время синтеза 2 часа. Затем прибавляли в течение 30 мин. хинон; реакция шла с саморазогревом. Перемешивали 2 часа при 20°, затем 13 час. при температуре кипения ТГФ. Выделение продукта проводим, как в предыдущем опыте. Выход — 32% от теоретич.

VII. К 4,09 г Mg стружки, залитой 200 мл ТГФ, прибавляли 18,6 г C_2H_5Br в 100 мл ТГФ. Перемешивали 1 час при 20° и 2 часа при кипении ТГФ, после чего добавили 10,7 г ДЭБ, растворенного в 70 мл ТГФ; реакция шла с саморазогреванием. Перемешивали 1 час, затем прибавляли 2 г хлорамила, причем также наблюдалось разогревание смеси. Перемешивали 13 час., после чего реакционную массу выливали на лед, смешанный с NH_4Cl . Осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом, гептаном и эфиром и сушили в вакууме. Выход — 90% от теоретич.

VIII. Синтезировали аналогично VII. В реакцию взято 2,3 г Mg стружки в 150 мл ТГФ, 10,3 г C_2H_5Br в 70 мл ТГФ; перемешивали в течение часа и затем добавляли 5,9 г ДЭБ в 50 мл ТГФ. Перемешивали 1 час, после чего прибавили за 1,5 часа 20 г бромамила. Реакционная смесь саморазогревалась, но менее энергично, чем при синтезе с хлоранилом. Общее время конденсации 9 час. Выделение продукта проводили, как и в предыдущем случае. Выход — 90% от теоретич.

IX. Магнийорганическое соединение получали из 1,4 г Mg в 80 мл ТГФ, 6,4 г C_2H_5Br в 40 мл ТГФ и 5,1 г ДЭБ в 100 мл ТГФ. Прибавили 6,3 г антрахинона, выдерживали 1 час при 20°, затем 20 час. при температуре кипения тетрагидрофурана, после чего ТГФ отгоняли и заменили диглином и перемешивали при нагревании еще 5 час.

Реакционную смесь вылили на лед с уксусной кислотой. Выпал коричневый хлопьевидный осадок; его отфильтровали, обработали спиртово-водным раствором NH_4OH и NH_4Cl и затем промыли водным спиртом и высушали. Выход — 60% от теоретич.

XIV. В реакцию взято 9,0 г VII в 70 мл хлороформа; прибавили 18,0 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 70 мл соляной кислоты и перемешивали 22 часа при температуре кипения хлороформа. Осадок отделили, промыли теплой соляной кислотой, затем водой. Примеси экстрагировали спиртом в аппарате Сокслета. Продукт промыли эфиром и высушали.

Выводы

1. Получены полимерные кумулены восстановлением соединений IV—IX $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в кислой среде.

2. Из рассмотрения ИК-спектров поликумуленов можно заключить, что для них характерна полоса поглощения в области 1600—1700 cm^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, изд-во «Наука», 1963.
2. W. Ried, Angew. Chem., 76, 933, 1964.
3. W. Ried, Angew. Chem., 76, 973, 1964.
4. Р. Збиден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966.
5. J. A. Miller, J. Motsuhara, Spectrochim. Acta, 22, 173, 1966.
6. W. J. Ball, S. P. Landor, N. Punja, J. Chem. Soc., C3, 194, 1967.
7. Пат. ФРГ, 1064508, 1957.
8. W. Ried, H. Schmidt, Chem. Ber., 90, 2553, 1957.
9. H. Staudinger, I. Bereza, Ber., 41, 4461, 1908.

POLYMERS WITH CUMULATED DOUBLE BONDS

A. M. Sladkov, B. V. Lokshin, V. P. Nepochatykh, V. V. Korshak

Summary

Polymers have been obtained by reaction of carbon suboxide with dimagnesiumdibromoacetylene and also by reaction of carbon suboxide, quinone, chloroanile, bromoanile, anthraquinone with dimagnesiumdibromodiethynylbenzene. The polymers are reduced in acid medium into corresponding cumulenes. In order to prove structure of the synthesized polymers model monomeric compounds from sodium or lithium phenylacetylenide and corresponding quinone have been prepared.