

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

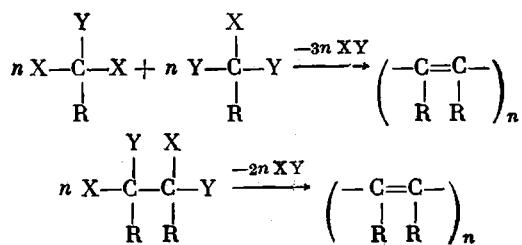
№ 12

УДК 541.64:678.76

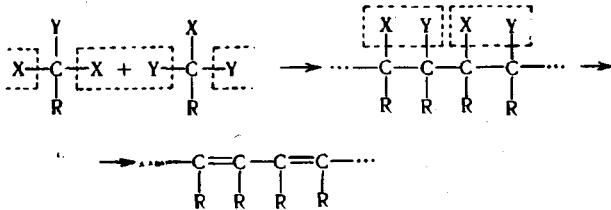
СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛМЕТИНА ДЕХЛОРИРОВАНИЕМ БЕНЗОТРИХЛОРИДА

Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Э. И. Бродская

Поликонденсация соединений, содержащих три отщепляемых заместителя у одного атома С или по два отщепляемых заместителя у смежных углеродных атомов принципиально может привести к образованию полиенов согласно следующим суммарным уравнениям:



Предпочтительному образованию полиенов, а не трехмерных полимеров с насыщенными цепями при поликонденсации таких полифункциональных соединений должны способствовать следующие факторы: 1) выигрыш энергии в результате образования системы сопряжения; 2) более высокая скорость внутримолекулярного элиминирования в растущей цепи по сравнению с конденсацией, что должно обеспечивать быстрое удаление боковых групп, которые могли бы привести к разветвлению и спивке макрочепей, например

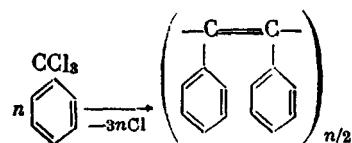


Благоприятному соотношению скоростей внутри- и межмолекулярного отщепления будут способствовать разбавление реакционной смеси и наличие достаточно объемистых заместителей R, создающих стерические препятствия разветвлению цепи; 3) в присутствии комплексообразующих веществ — определенная ориентация конденсирующихся молекул и дополнительный выигрыш энергии за счет комплексообразования с растущей полиеновой цепью, весьма склонной к донорно-акцепторным взаимодействиям. Как было показано в ряде работ (см. например [1]), комплексообразование может оказывать решающее влияние на направление реакции образования полимера.

Высказанные соображения позволяют надеяться, что предлагаемый принцип поликонденсации с образованием полиенов («полиеновая конденсация») окажется плодотворным как удобный метод получения полимеров с системой сопряженных связей.

Для иллюстрации возможностей, которые открывает полиеновая конденсация, в данном сообщении приводятся результаты, полученные при дехлорировании бензотрихлорида (фенилтрихлорметана) (БТХ), продуктом полиеновой конденсации которого является полифенилметин (ПФМ),

аналогичный по строению ранее описанному [2] полимеру дифенилацетилену — политолану:



В качестве дехлорирующего агента использовали металлический литий в среде тетрагидрофурана (ТГФ). Выбор реагентов был продиктован стремлением к максимальному удовлетворению перечисленным выше условиям преимущественного протекания полиеновой конденсации: склонность к комплексообразованию лития, ТГФ и литийорганических соединений [3], промежуточно образующихся при дехлорировании, проведение реакции в растворе, большой объем фенильного радикала.

Разумеется, эти факторы не могут полностью исключить образования разветвленных структур, однако результаты исследования строения полученного ПФМ подтверждают его идентичность политолану и свидетельствуют об отсутствии значительного числа разветвлений в макромолекуле.

При взаимодействии лития с БТХ в среде ТГФ при температурах от -7 до $+60^\circ$ с выходом 80—85% (от теоретич.) образуются светло- или красновато-коричневые полимеры, которые, как и политолан, растворимы в бензоле, CCl_4 , CHCl_3 , диоксане, ТГФ и других органических растворителях и не растворяются в алифатических углеводородах и спиртах. Однако продукты полиеновой конденсации лишь частично растворяются в эфире и ацетоне, которые являются растворителями для политолана. Это отличие, по-видимому, обусловлено более высоким молекулярным весом полученных нами полимеров (таблица).

Полученные полимеры дают характерный для полиенов сигнал ЭПР — узкий синглет, соответствующий концентрации неспаренных электронов 10^{17} — 10^{18} г^{-1} , и обладают электропроводностью 10^{-14} — $10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20° с энергией активации проводимости 1,5—2,0 эВ.

Характеристика полимеров, полученных при дехлорировании БТХ в различных условиях

(Опыты 1—8 проведены в атмосфере азота, содержащего 0,5% O_2 ,
опыты 9, 10 — атмосфере аргона)

Опыт, №	Условия опыта		Элементарный состав			Выход, % от тео- ретич.	\bar{M}_n
	температура, $^\circ\text{C}$	продолжитель- ность, часы	C	H	Cl		
1	-7	6	82,89	5,17	10,30	62	5500
2	Продукт опыта 1, дополнитель- но выдержанный 14 час. при 20°		90,53	5,97	10,49	80	9000
3	20	1	90,25	5,88	Следы	31	3200
4	20	2	85,78	4,96	4,71	62	5000
5	20	3	85,42	4,86	4,58	76	6500
6	20	4	86,21	5,74	3,28	83	8000
7	20	5	86,68	5,37	3,24	85	8000
8	20	20	90,35	5,70	1,21	86	8000
9	20	5	90,20	5,97	0,83	83	9000
10	20	20	91,56	5,60	Следы	0	12000
			91,11	5,81			
			90,35	6,07			
			90,47	5,90	0		
			89,44	5,63			
			89,62	5,99	0		
			92,48	5,94	0		
			92,20	5,88			
			90,38	6,04			
			90,07	6,03	0		

ИК-спектры всех образцов ПФМ (рис. 1) почти идентичны спектру политолана [2]. Причины незначительных отличий (появление нескольких новых по сравнению с политоланом полос), связанных с некоторыми побочными реакциями, будут объяснены ниже.

В спектрах не наблюдается фона поглощения в области $700-1800 \text{ см}^{-1}$, характерно для разветвленных полисопряженных структур [4].

Для получения заведомо разветвленного ПФМ в реакционную смесь был добавлен CCl_4 в количестве 50 мол. % от БТХ. В спектре полученного полимера, который растворим и практически не отличается по элементарному составу, электропроводности и сигналу ЭПР от продукта гомо-

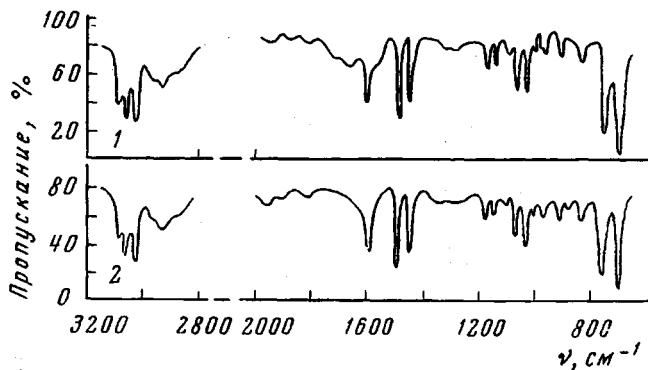


Рис. 1. ИК-спектры полимеров: 1 — опыт 7; 2 — опыт 9 (см. таблицу)

поликонденсации БТХ в тех же условиях, наблюдается фон в области $700-1800 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает правильность отнесения последнего к разветвленной структуре.

УФ-спектр ПФМ аналогичен спектру политолана: наблюдается характерный для полиенов батохромный спад с наложением поглощения бензольных колец около 240 мкм . В отличие от политолана, для которого уже при 400 мкм поглощение практически отсутствует, для ПФМ область поглощения простирается до 500 мкм . Таким образом средняя длина участков сопряжения в ПФМ не меньше, а возможно, и больше чем в политолане [5]. Очевидно, что при сильно разветвленной структуре ПФМ, исключающей высокое содержание полиеновых блоков указанной длины, в УФ-спектре наблюдался бы четкий максимум поглощения бензольных ядер при $240-260 \text{ мкм}$ без ярко выраженного батохромного спада.

Как видно из данных, приведенных в таблице, процесс полиеновой конденсации БТХ в присутствии лития характеризуется высоким выходом полимера. Отбор проб в ходе реакции показал характерное для поликонденсационного процесса возрастание молекулярного веса полимера во времени. При 20° реакция практически заканчивается за 4 часа и в дальнейшем не наблюдается существенного увеличения выхода и молекулярного веса полимера.

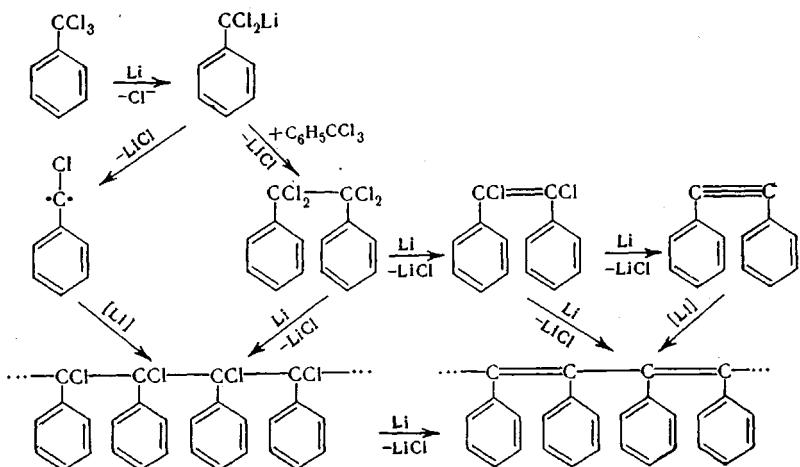
Для всех приведенных в таблице полимеров более высоким значениям молекулярного веса соответствует большая диффузность полос в ИК-спектрах полимеров.

Температура реакции оказывает значительное влияние на степень дехлорирования: если при 20° уже в течение 1 часа образуется полимер, содержащий лишь $\sim 5\%$ хлора, то при -7° даже через 6 час. полимер содержит более 10% хлора, что соответствует наличию в среднем двух атомов хлора на 7 углеродных атомов полимерной цепи. Последующее выдерживание этого полимера с литием в среде ТГФ при комнатной температуре приводит к практически полному дехлорированию полимера

с одновременным возрастанием его молекулярного веса. Таким образом, при дополнительной обработке полимера литием имеют место как дальнейшая конденсация макромолекул, так и внутримолекулярное дехлорирование.

Из опытов 3—6 видно, что такие же процессы происходят во времени в ходе полиеновой конденсации БТХ при 20°.

Процесс образования ПФМ может проходить через различные промежуточные стадии:



Возможность образования ПФМ в результате полимеризации дифенилацетилен следует исключить, так как специальными опытами было показано, что дифенилацетилен в ТГФ не

полимеризуется в присутствии лития и систем линий — БТХ и литий — БТХ — ПФМ. Поликонденсация дихлорфенилэтилена не является преобладающим направлением реакции, так как в этом случае невозможно образование высокомолекулярных продуктов со значительным содержанием Cl, наблюдаемое при низкой температуре и в начальной стадии процесса.

В применяемых условиях можно ожидать образования фенилхлоркарбена [6] и его полимеризации, однако нарастание молекулярного веса во времени говорит о преобладании поликонденсации БТХ или олигомеров карбена по реакции Вюрца с параллельно протекающим внутримолекулярным дехлорированием макромолекулы, приводящим к образованию полиеновых блоков.

Рис. 2. Изменение содержания насыщенных CH -групп в полимере в процессе полиеновой конденсации БТХ. D_1 и D_2 — оптические плотности полос поглощения при 1445 и 1495 cm^{-1} соответственно

Ввиду того что реакции дехлорирования литием протекают через стадию замещения хлора на литий [4], в реакционной среде должны присутствовать литийсодержащие макромолекулы. Как известно [7], литийорганические соединения легко присоединяют кислород и CO_2 с образованием соответственно спиртов и карбонильных соединений, а под действием воды или спирта происходит замещение атомов лития на водород. Такими побочными реакциями в процессе синтеза и выделения полимера, по-видимому, и объясняется некоторое расхождение данных микроанализа с вычислительным составом и наличие в ИК-спектрах ПФМ полос погло-

ления, соответствующими насыщенным CH -группам.

щения при 1680 и 1720 см^{-1} , характерных для C=O-групп, и в области 2800 – 3000 см^{-1} , характеризующих колебания CH насыщенных углеводородных групп. Присутствие последних, по-видимому, обусловлено также удерживанием в полимере некоторого количества ТГФ вследствие комплексообразования или присоединения ТГФ к литийорганическим группам по эфирной связи [7]. Это подтверждается присутствием в ИК-спектре ПФМ слабого размытого максимума поглощения C—O—C-групп в области 1000 – 1300 см^{-1} .

Предположение о взаимодействии промежуточного литийорганического полимера с примесями в реакционной среде подтверждается более высоким молекулярным весом, более низким содержанием кислорода и отсутствием C=O-групп в полимерах, полученных в атмосфере аргона в условиях, исключающих попадание воздуха в процессе синтеза и осаждения полимера (см. опыт 9 и рис. 1).

В спектрах ПФМ отчетливо проявляются полосы скелетных колебаний бензольных колец при 1445 и 1495 см^{-1} (рис. 1). Однако отношение интенсивностей этих полос изменяется в зависимости от продолжительности реакции. Это объясняется наложением колебаний насыщенных углеводородных групп на полосу 1445 см^{-1} . Поэтому по отношению интенсивностей указанных полос можно судить об относительном содержании указанных групп в полимере. Как видно из рис. 2, в ходе реакции содержание насыщенных CH-групп проходит через минимум. Уменьшение их количества в начальной стадии процесса объясняется уменьшением количества лития, связанного с полимером, вследствие внутри- и межмолекулярного отщепления Li. Дальнейшее повышение содержания насыщенных групп, по-видимому, связано с присоединением ТГФ.

Экспериментальная часть

Бензотрихлорид марки х.ч. перед использованием перегоняли в вакууме, $n_D^{20} 1,5584$, т.пл. $4,75^\circ$, т.кип. 221° .

Тетрагидрофуран обезвоживали натрием и перегоняли непосредственно перед использованием.

Получение полифенилметина. В четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода газа и термометром, помещали 500 мл ТГФ и 98 г БТХ. После продувания смеси азотом (аргоном) в течение 15 мин. и достижения заданной температуры при непрерывном токе азота (аргона) добавляли свежеприготовленную стружку лития такими порциями, чтобы температура реакционной смеси не превышала заданную. Все необходимое количество лития (11 г) вводили в течение 1 часа. Перемешивали еще 5–6 час., отбирая через определенные промежутки времени пробы по 25 мл . Полимер осаждали метанолом, очищали 5-кратным переосаждением из диксана метанолом и сушили в вакууме при 40° .

Электропроводность полимеров измеряли в вакууме 10^{-3} мм с помощью усилителя У-1-2 при напряжении 50 в . Образцы запрессовывали в кварцевый капилляр под давлением 1000 кГ/см^2 .

Молекулярный вес определяли термоэлектрическим методом по величине температурного максимума [8] в растворах полимеров в хлороформе с применением термостатирования с точностью $\pm 0,005^\circ$ и термисторов МТ-54.

ИК-спектры получали на спектрофотометре UR-10. Полимеры запрессовывали в таблетки с KBr (5 мг на 400 мг KBr).

Выходы

1. На примере дехлорирования бензотрихлорида литием в среде тетрагидрофурана показана возможность получения полиенов поликонденсацией соединений, содержащих три отщепляемых заместителя у одного углеродного атома.

2. Получен растворимый полифенилметин, аналогичный по строению и свойствам полимеру дифенилацетилена. Выход и молекулярный вес полимера при поликонденсации бензотрихлорида значительно выше, чем при полимеризации дифенилацетилена.

Иркутский институт органической химии СО
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 131, 1962.
2. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1959.
3. О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 36, 34, 1967.
4. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1669, 1961.
5. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Часэр, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 1727, 1968.
6. О. М. Нefедов, В. И. Ширяев. Ж. общ. химии, 37, 1223, 1967.
7. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд-во АН СССР, 1949.
8. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.

SYNTHESIS OF POLYPHENYLMETHINE BY DECHLORINATION OF BENZOTRICHLORIDE

Yu. G. Kryazhev, V. B. Petrinska, E. I. Brodskaya

Summary

On the example of benzotrichloride dechlorination at action of lithium in tetrahydrofuran medium, the possibility of preparation of polyconjugated compounds by polycondensation of the substances having three mobile substituents at one carbon atom has been demonstrated.