

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 9

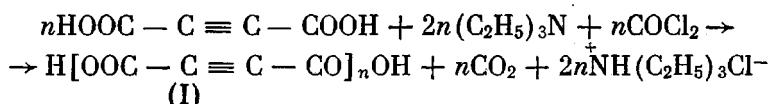
УДК 541.64:678.744:678.01:(59+54)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПОПЫТКЕ СИНТЕЗИРОВАТЬ ПОЛИАНГИДРИД АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

И. Шопов

Ацетилендикарбоновая кислота (АДКК) и ее производные изучены довольно подробно. До сих пор, однако, неизвестны как ее циклический ангидрид, так и гетероцепной полиангидрид. Попытки получить эти вещества были безуспешны. Так, при нагревании АДКК с уксусным ангидридом не получается ожидаемый ангидрид с тройной связью, а образуется ацетоксималеиновый ангидрид [1]. Недавно был описан карбоцепной полимер циклической формы ангидрида АДКК [2], полученный в результате полимеризации по тройной связи. Изолирование мономерного ангидрида с тройной связью не удалось.

В работе [3] описан новый метод получения ангидридов кислот. Реакция протекает при низкой температуре с количественными выходами. Опыты, проведенные в нашей лаборатории, показали, что этим методом можно получить также полимерные ангидриды алифатических и ароматических дикарбоновых кислот [4]. Нам представлялось интересным исследовать возможность синтеза этим новым методом гетероцепного полиангидрида АДКК. Вероятность получения циклического ангидрида очень мала, так как напряжения в таком цикле должны быть велики. Ввиду мягких условий реакции и больших ее выходов можно было ожидать ее протекание без затруднения по схеме:



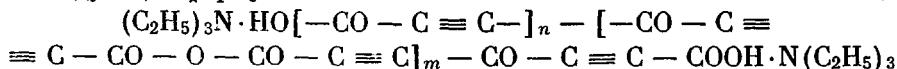
Действительно, в результате этой реакции образуется полимерный продукт, но его свойства нельзя объяснить структурой I. Исследование строения этого полимера является целью данной работы.

### Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что если проводить реакцию при тщательном удалении следов влаги, то получается полимер с большим выходом. Этот полимер обладает весьма неожиданными свойствами. Он представляет собой вещество от темно-бурого до черного цвета, растворимое в ограниченном числе полярных растворителей. Попытки гидролизировать полимер до ацетилендикарбоновой кислоты оказались безуспешными как в кислой, так и в щелочной среде. Даже после многочасового кипячения раствор полимера сохраняет темный цвет.

Подробное изучение свойств полимера привело к заключению, что он представляет собой полиязотиленкетоангидрид, который можно предста-

вить следующей формулой:



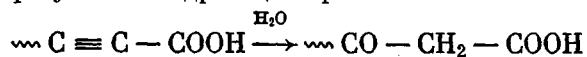
Такая структура подтверждается следующими фактами. В ИК-спектре полимера имеется характерное поглощение для  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ненасыщенной ангидридной группы при  $1725$  и  $1777\text{ см}^{-1}$ , а также и при  $1045$ ,  $1180$  и  $1250\text{ см}^{-1}$ . После щелочного гидролиза эти полосы заменяются поглощением, характерным для карбоксильной группы. В кислотной среде ангидридная группа не гидролизуется. Тройная связь не могла быть обнаружена в ИК-спектре, так как она симметрично замещена [5]. Она была установлена в спектре комбинационного рассеяния, в котором наблюдается полоса  $2280\text{ см}^{-1}$ . Спектр был снят при возбуждении зеленой ртутной линией с  $\lambda_a = 5461\text{ \AA}$  ввиду цветности щелочного раствора полимера. Темным цветом раствора можно объяснить и слабую интенсивность указанной полосы, а также и то обстоятельство, что вторая характерная частота тройной связи не наблюдается.

Присутствие тройных связей в полимере подтверждается также и тем, что после присоединения брома он обесцвечивает раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Допущение, что в полимерной цепи имеются карбонильные группы, было сделано исходя из присутствия в ИК-спектре полимера сильного поглощения при  $1635\text{ см}^{-1}$ . Это поглощение может быть обусловлено также и системой сопряженных связей, образовавшейся при полимеризации по тройной связи. Существование тройной связи в полимере, однако, было уже доказано. Характерная полоса  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ненасыщенной карбонильной группы лежит около  $1660\text{ см}^{-1}$  [6]. Ввиду участия этой группы в длинную цепь сопряжения сдвиг до наблюдаемой частоты вполне возможен. Присутствие карбонильных групп в полимере доказано и получением фенилгидразона полимера (это было сделано после гидролиза ангидридной группы с целью исключения возможности ацилирования фенилгидразина). В ИК-спектре фенилгидразона полимера полоса карбонильной группы полностью исчезает и заменяется характерными для бензольного кольца полосами  $1600$ ,  $1500$ ,  $760$  и  $698\text{ см}^{-1}$ . Известно, что при получении фенилгидразонов  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов очень часто происходит циклизация до пиразоловых производных [7]. Чтобы проверить, не имеет ли место это и в настоящем случае, фенилгидразон полимера был подвергнут окислению марганцевокислым калием. В таких условиях пиразоловый цикл стабилен [8]. Ожидаемую 1-фенилпиразол-2,4-дикарбоновую кислоту выделить не удалось. Это показывает, что циклизации не произошло. По всей вероятности, участие тройной связи в цепи сопряжения уменьшает ее реакционную способность. Таким же образом можно объяснить и тот факт, что не образуются аддукты полимера с антраценом, в то время как аналогичные аддукты производных ацетилендикарбоновой кислоты довольно широко изучены. То, что полимеры с системой сопряжения не принимают участия в реакции Дильса — Альдера, уже отмечалось в [9].

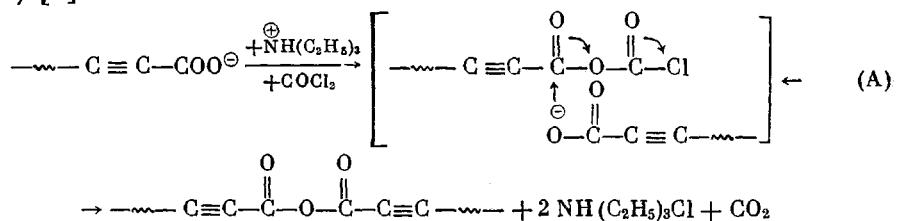
Анализ показал, что полимер содержит азот, по всей вероятности, в виде триэтиламина в концевых группах, так как в разных фракциях содержание азота различное. Попытки устранить триэтиламин растворением и пересаждением полимера из серной и хлорной кислот показали, что это возможно только частично. Полимер ведет себя как сильная дикарбоновая кислота, в которой карбоксильные группы активированы, длиной цепью сопряжения. Полное устранение триэтиламина и его качественное определение было достигнуто только продолжительной перегонкой с водяным паром из сильно щелочного раствора полимера. Имея в виду, что сопряженная тройная связь сравнительно легко гидратируется, можно допустить, что это происходит и в описанных условиях. В этом случае в цепи полимера образуются группы  $-(\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO})-$ . Действительно, в ИК-спектре полимера, обработанного водным паром, появляются характерные по-

лосы метиленовой группы ( $1460$ ,  $2860$  и  $2930\text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, содержание водорода превышает ожидаемое вычисленное с учетом только концевых карбоксильных групп. Полоса поглощения  $\beta$ -дикетонов перекрываетя выпущенюю полосой при  $1635\text{ см}^{-1}$ , характерной для сопряженной карбонильной группы. Имеется поглощение и при  $1720\text{ см}^{-1}$ , которое можно отнести к двум кетогруппам в  $\alpha$ -положении [10]; оно может быть обусловлено также и несопряженной карбоксильной группой. Насыщенный углеродный атом в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе может образоваться в результате гидратации тройной связи:

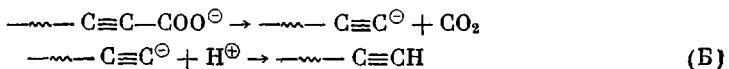


В обоих случаях спектры являются подтверждением гидратации частично тройных связей полимера.

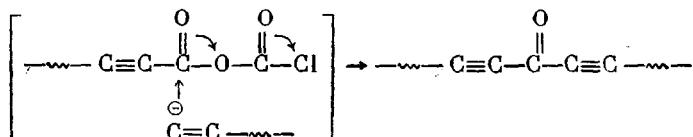
Интересен вопрос о механизме образования полимера указанной структуры, точнее о механизме возникновения карбонильной группы. Существуют две возможности. Реакция образования ангидридной группы по схеме (A) [3]



может конкурировать с реакцией декарбоксилирования (Б) [11]:



Если это так, то возможно включение аниона, полученного по схеме (Б), в промежуточном комплексе от схемы (А) вместо карбоксилатного аниона. После выделения  $\text{CO}_2$  образуется карбонильная группа:



Исследования показали, что декарбоксилирования по схеме (Б) не происходит — АДКК устойчива в растворе в хлороформе в присутствии триэтиламина. Кроме того, в ИК-спектре полимера нет полос, характерных для концевой тройной связи.

Вторая возможность образования кетогрупп состоит в том, что сначала образуется ангидридная группа, которая в результате отщепления  $\text{CO}_2$  превращается в кетогруппу



С учетом этого следовало бы ожидать, что и сохранившиеся в полимере ангидридные группы также можно превратить в кетогруппы. Это предположение подтвердилось: при нагревании полимера в полярных растворителях выделяется  $\text{CO}_2$ . При этом в ИК-спектре полимера интенсивность поглощения ангидридной группы понижается вследствие усиления поглощения, характерного для карбонильной группы (рис. 1). Выделение  $\text{CO}_2$  происходит легче в полярных растворителях, но не обусловливается их кислотностью или основностью. В растворе в диметилформамиде, к которому прибавлена уксусная кислота, как и в концентрированной серной кислоте, выделение  $\text{CO}_2$  также происходит, но медленнее. Реакционная среда при

получении полимера (раствор солей триэтиламина с АДК и HCl в хлороформе) также имеет весьма полярный характер. Этим можно объяснить и протекание реакции превращения ангидридной группы в карбонильную при низкой температуре. Сухой полимер претерпевает то же самое превращение, но при более высоких температурах. Выделение CO<sub>2</sub> во всех случаях обнаружено не было. Это показывает, что здесь не происходит пиролитического распада ангидридных групп, так как в подобных случаях CO<sub>2</sub> был

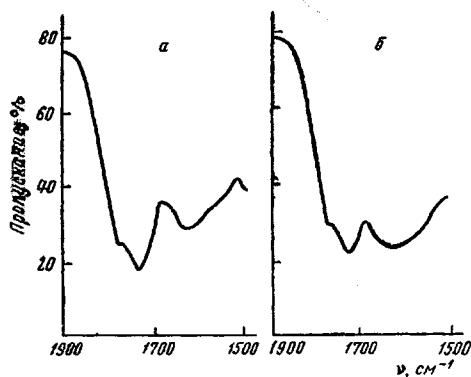


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры полимера: а — до выделения, б — после выделения CO<sub>2</sub>

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для растворов полимера:

1 — в диметилформамиде, 2 — в концентрированной серной кислоте

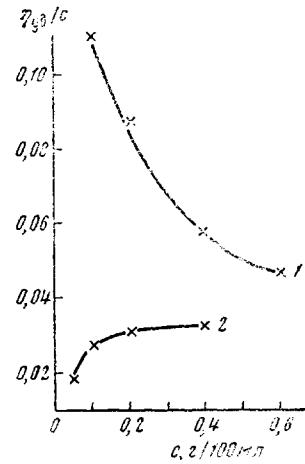


Рис. 2

бы обнаружен [12]. Реакция превращения ангидридной группы в карбонильную очень интересна и будет в дальнейшем исследована.

Исходя из предложенной структуры полимера, можно было ожидать, что он будет обладать свойствами полимеров с системой сопряжения. Действительно, он темного цвета, растворяется только в полярных растворителях и его растворы показывают, подобно растворам других полимеров [13—16], аномалии вязкости (рис. 2). Следует отметить, что характер кривых зависит от природы растворителя, как это уже наблюдалось нами [16].

Молекулярный вес полимера, по-видимому, не высокий; во всяком случае, не выше 1000, если исходить из содержания азота в полимере.

Полимер показывает характерный для полисопряженных полимеров сигнал электронного парамагнитного резонанса. Число неспаренных спинов, определенное сравнением с дифенилпикрилгидразилом, составляет  $7,0 \cdot 10^{17}$  спин/г. Сигнал узкий (ширина 5,3 э), симметричный, с g-фактором свободного электрона. В растворе полимера (в концентрированной серной кислоте и в водных растворах щелочи) сигнал сохраняет свой вид и ширину. Полимер, который не содержит азота (после щелочного гидролиза), а также его фенилгидразон показывают сигнал ЭПР.

### Экспериментальная часть

**Мономеры и растворители.** Ацетилендикарбоновая кислота получена по методике [17], т. пл. 175°.

Триэтиламин — «чистый» сушили едким кали и перегоняли несколько раз.

Фосген. Применили 19%-ный раствор фосгена в толуоле, приготовленный растворением фосгена в толуоле, высушенному металлическим натрием.

Хлороформ сушили фосфорным ангидридом и перегоняли.

**Получение полимера.** К охлаждаемому льдом и перемешиваемому раствору 17,1 г АДК и 30,36 г триэтиламина в 120 мл хлороформа прибавляли в течение 3 час.

14,85 г фосгена, растворенного в толуоле, при этом происходило интенсивное выделение  $\text{CO}_2$  и раствор становился темно-бурым. На следующий день отсасывали выпавший полимер, промывали, а потом экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета и высушивали; вес полимера 5,9 г. Разбавлением фильтрата большим количеством хлороформа высаживали и выделяли еще 3,6 г полимера более светлого цвета.

Полимер растворим в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, концентрированной серной кислоте, муравьиной кислоте и водных растворах щелочей и карбонатов; хуже растворяется в *m*-крезоле и воде.

Найдено, %: С 52,63; Н 5,06; Н 3,85.

**Удаление триэтиламина из полимера.** а) Раствор полимера в концентрированной серной кислоте высаживали большим количеством воды. Выделившийся полимер промывали водой и высушивали. Содержание азота 2,86 %. Полимер, высажденный из хлорной кислоты, содержит 2,66 % азота.

б) Из раствора 0,3 г полимера и 1 г едкого натра в 50 мл воды отгоняли воду при непрерывном добавлении воды, пока дистиллят не перестанет давать щелочной реакции на метиловый красный. Перегонка продолжается около 50 час. Катионообменной смолой освобождали раствор от щелочи и высушивали. Остаток представлял собой темно-буровое вещество, не содержащее азота.

Найдено, %: С 35,71; Н 4,34.

**Получение фенилгидразона полимера.** Раствор 0,34 г полимера и 1 г едкого натра в 500 мл воды высушивали до объема 30 мл. Едкий натр устраивали катионообменной смолой и высушивали раствор досуха. Остаток весом 0,33 г содержит 1,05 % азота. К 0,2 г этого продукта, растворенного в 10 мл воды, прибавляли уксуснокислый раствор 2 г фенилгидразина. Сразу же выпадал осадок, который на следующий день отсасывали, промывали водой и высушивали. Он темно-бурового цвета, не плавится и содержит 9,5 % азота.

**Превращение ангидридных групп полимера в карбонильные.** 0,1 г полимера нагревали при 70° в токе азота. Выходящий газ пропускали через промывные склянки с растворами серной кислоты (10-%ного), гидроксида бария и хлористого палладия. После 30 мин. нагревания не наблюдалось никакого изменения индикаторных растворов. Затем к полимеру добавили 5 мл абсолютного диметилформамида. Полимер растворился и сразу началось выделение углекислого газа (осаждается  $\text{BaCO}_3$ ). Выделения CO не наблюдалось. После охлаждения раствор выливали в эфир. Высадившийся полимер отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали.

При нагревании сухого полимера при 170° наблюдалось выделение  $\text{CO}_2$ , триэтиламина; образования CO не наблюдалось.

Автор выражает благодарность П. Ковачеву и Т. Чалыковой за оказанную ему помощь в экспериментальной части работы.

## Выводы

1. При попытке синтезировать полиангидрид ацетилендикарбоновой кислоты действием фосгена и триэтиламина на ацетилендикарбоновую кислоту получен полимер, представляющий собой полизтиенилкетоангидрид и обладающий свойствами, характерными для полимеров с системой сопряжения: он темного цвета, дает сигнал электронного парамагнитного резонанса, растворы его показывают аномалии вязкости.

2. Установлено протекание интересной реакции превращения ангидридной группы в карбонильную с отщеплением двуокиси углерода.

Институт органической химии  
АН Болгарии

Поступила в редакцию  
19 IX 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michael, J. E. Bucher, Ber., 28, 2511, 1895.
2. J. I. Jones, Chem. Communic., 1967, 938.
3. H. Rinderknecht, V. Ma, Helv. Chim. Acta, 47, 162, 1964.
4. И. Шопов, С. Драмов. Изв. отд. хим. науки Болг. АН, 2, кн. 1, 45, 1969.
5. Chemical Applications of Spectroscopy, Ed. W. West, New York, Interscience, 1956, p. 385.
6. Там же, p. 447.
7. L. Knorr, A. Blank, Ber., 18, 931, 1885; E. Fischer, O. Knoevenagel, Liebig's Ann. Chem., 239, 194, 1887.
8. L. Claisen, P. Roosen, Liebig's Ann. Chem., 278, 286, 1894.
9. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 139.
10. L. G. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, Wiley, New York, 1962, p. 132.

11. Methoden der organischen Chemie (Houben — Weyl), G. Thieme, Stuttgart 1952, VIII, 3, s. 484.
  12. E. K. FIELDS, S. MAYERSON, J. Organ. Chem., 31, 3307, 1966.
  13. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960; 3, 1491, 1961; Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 705; Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 134.
  14. В. И. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 87.
  15. В. В. Пеньковский, Высокомолек. соед., 6, 1755, 1964.
  16. И. Шопов, Высокомолек. соед., Б9, 546, 1967.
  17. Синтезы органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1949, сб. 2, стр. 71.
- 

## THE POLYMER OBTAINED AT THE ATTEMPT TO SYNTHESIZE POLYANHYDRIDE OF ACETYLENEDICARBOXYLIC ACID

*I. Shopov*

### Summary

At the attempt to prepare polyanhydride of acetylenedicarboxylic acid by action of phosgene and triethylamine on acetylenedicarboxylic acid the polymer has been obtained which is found to be polyethynyleneketooanhydride. It is typical polyconjugated polymer (dark, shows ESR signal and anomalous solution viscosity). Reaction of transformation of anhydride group into carbonyl with CO<sub>2</sub> elimination has been proved to occur.