

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ю. А. Шароков, Ж. техн. физики, 27, 2744, 1957.
2. P. Adamaski, Polimer — Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 3, 109, 1968.
3. G. Guzman, J. Fato u, Ann. Reol. Soc. esp. fiz. guim., B55, 129, 1959.
4. P. J. Flory, F. G. Fox Jr., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
5. M. Sato, Y. Koshishi, M. Asahina, J. Polymer Sci., B1, 233, 1963.
6. F. G. Fox Jr., P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
7. F. G. Fox Jr., P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.

УДК 541.64.678.86

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИФОСФОНАТОВ С ПОЛИЕНОВЫМИ ДИАЛЬДЕГИДАМИ

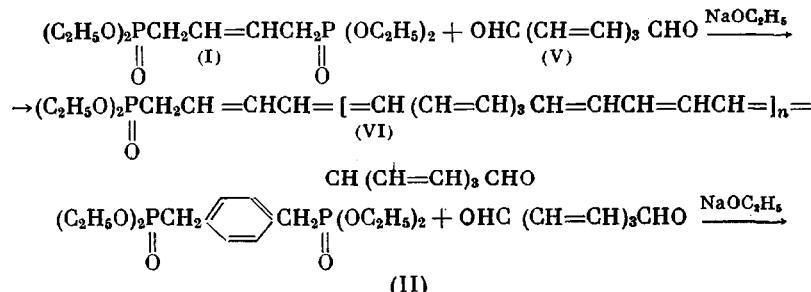
*Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, Е. К. Ляпина,
А. С. Чеботарев*

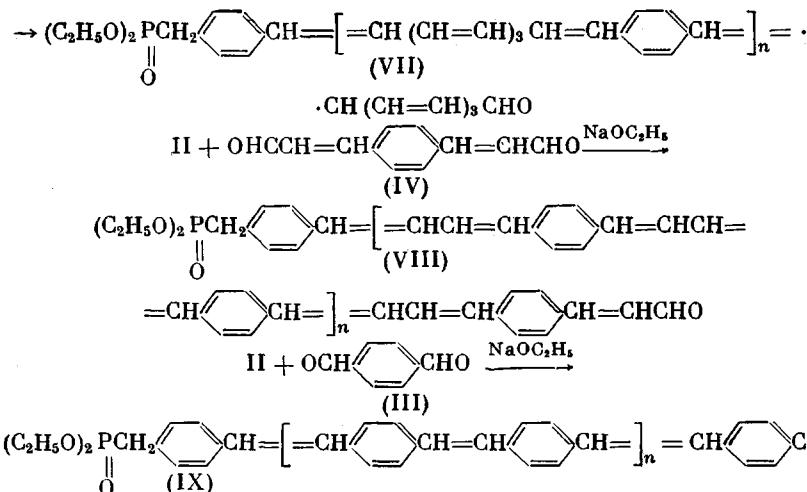
Синтез полимеров с системой сопряженных связей методом поликонденсации по типу реакции Хорнера впервые был осуществлен нами на примере взаимодействия 1,4-бис-(диэтилфосфон)бутена-2 с октатриен-2,4,6-диалем [1]. Позднее тот же принцип былложен Дрефалем [2] в основу получения некоторых полисопряженных полимеров.

В настоящем сообщении описывается синтез полисопряженных полимеров взаимодействием дифосфонатов с полиеновыми диальдегидами и проводится сопоставление свойств образующихся соединений со свойствами подобных полимеров, ранее полученных нами по реакции Виттига [3]. Исходные дифосфонаты: 1,4-бис-(диэтилфосфон)бутен-2 (I) и *n*-бис-(диэтилфосфон)ксиллен (II) — были получены по реакции Арбузова из 1,4-дибромбутена-2 и *n*-ксилилендибромида, соответственно. В качестве диальдегидов были использованы терефталевый альдегид (III), *n*-фенилендиакролеин (IV) и октатриен-2,4,6-диаль (V), методы получения которых были описаны ранее [4—6]. Константы полученных диальдегидов соответствовали литературным данным.

Поликонденсацию дифосфонатов с полиеновыми диальдегидами проводили в токе аргона в растворе в диметилформамиде (ДМФА) или абсолютном спирте в присутствии алкоголята натрия в качестве конденсирующего агента.

Исходя из имеющихся данных о механизме реакции Хорнера [7, 8], учитывая известную аналогию этой реакции с реакцией Виттига и строение продуктов поликонденсации по реакции Виттига [3], можно предположить, что осуществленные нами поликонденсационные процессы протекают по следующим схемам:





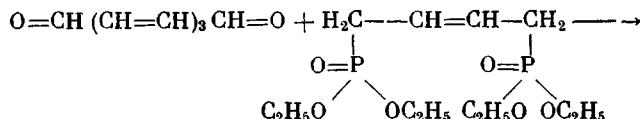
Было изучено взаимодействие I с V. При взаимодействии эквимолекулярных количеств компонентов в ДМФА получен полимерный продукт VIa, обладающий некоторым сходством с полиметином, полученным по реакции Виттига [3]. Оба полимера имеют черную окраску с металлическим блеском, в спектре ЭПР показывают узкий однокомпонентный сигнал без сверхтонкой структуры, не растворяются в органических растворителях. Однако в отличие от полиметина, полученного по реакции Виттига, полимер VIa устойчив к кислороду воздуха, может длительно храниться на воздухе без изменения окраски и не только не растворим в органических растворителях, но при нагревании их не окрашивает, не дает видимого эффекта взаимодействия с концентрированной серной кислотой. Следует отметить, что его парамагнитные характеристики, измеренные как на воздухе, так и в вакууме, совпадают.

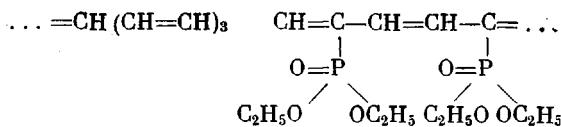
В ИК-спектре отмечена сплошная широкая полоса поглощения в области $1675 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, а также полосы поглощения около 1210 cm^{-1} (валентные колебания $\text{P}=\text{O}$) и близ 1045 и 1160 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям в группе $\text{C}-\text{O}-\text{P}$.

Анализ полимера VIa выявил сравнительно высокое содержание в нем фосфора (3—3,5%). Специальными опытами удалось показать, что это явление не связано с загрязнениями полимера, исходными или побочными (натриевая соль диэтилфосфата) продуктами реакции.

Особенности свойств полимера VIa требуют рассмотреть вопрос об отличии его структуры от полиметина, полученного по реакции Виттига [3]. Для выяснения структуры синтез полимера VI был осуществлен при различных соотношениях реагирующих компонентов, варьировались растворители и концентрации компонентов. Анализ данных о содержании фосфора, ИК-спектров (см. таблицу) с учетом свойств полимера приводит к выводу, что не весь содержащийся в полимере фосфор относится к концевым группам.

Мы предполагаем, что при взаимодействии V с I в растворе в ДМФА, наряду с поликонденсацией по типу реакции Хорнера, по-видимому, имеет место поликонденсационный процесс иного типа, с отщеплением элементов воды за счет активных водородных атомов диfosfonата I и кислорода карбонильной группы диальдегида V, приводящий к образованию полиметиновой цепи с фосфорсодержащими заместителями:





Рассмотренные выше некоторые особенности свойств полимеров VI а—д дают основание полагать, что они имеют спиральную структуру, образующуюся, по-видимому, в результате вторичных процессов вследствие алкилирующей способности эфиров алкилфосфоновых кислот.

Данные о синтезе полимеров VI, VII, VIII, IX

Полимеры	Количество диальдегида, г	Количество дифосфоната, г	Растворитель	Выход полимера, г	Содержание фосфора, %	Полоса С = О в ИК-спектре*, см ⁻¹
VI, а	0,6807	1,6414	ДМФА	0,70	3,34	1675
VI, б	0,7216	1,6414	ДМФА	0,74	3,42	1675
VI, в	0,6398	1,6414	ДМФА	0,67	5,74	Нет
VI, г	0,6867	1,6414	ДМФА, уда- вленное ко- личество	0,55	2,18	1675
VI, д	0,6807	1,6414	Абсолютный этанол с до- бавкой ДМФА	0,55	0,82 0,83	1660
VI, е	0,4356	0,9848	Абсолютный этанол	0,35	Следы	1660
VII, а	0,8577	2,2697	ДМФА	0,83	Следы	
VII, б	0,8577	2,2697	Абсолютный этанол	0,78	Следы	1680
VIII, а	1,1730	2,2697	ДМФА	0,80	Следы	1680
VIII, б	1,1730	2,2697	Абсолютный этанол	0,77	Следы	
IX, а	0,8450	2,2697	ДМФА	0,85	Следы	1700
IX, б	0,6706	2,0305	Абсолютный этанол	0,50	1,12	—

* ИК-спектры снимали на приборе UR-40 в вазелиновом масле.

При проведении реакции I с V в смеси ДМФА и абсолютного спирта относительная роль упомянутого выше процесса уменьшается, а в абсолютном спирте поликонденсация полностью протекает по схеме реакции Хорнера и приводит к продукту, свойства которого сходны со свойствами полимера, полученного по Виттигу [3].

Взаимодействие V с II в растворе в ДМФА происходит с образованием полимера VII в виде темно-коричневого порошка, не растворимого в органических растворителях. Сходные результаты получены при проведении поликонденсации в среде абсолютного спирта. Аналогично получены полимеры VIII и IX, являющиеся продуктами взаимодействия II с IV и III, соответственно. Полимер VII имеет коричневую, а полимер IX — желтую окраску.

Данные ИК-спектроскопии и результаты анализа на фосфор (см. таблицу) показывают, что большинство концевых групп у полимеров VII, VIII и IX альдегидные. Исключение составляет полимер IXб, синтезированный при избытке дифосфоната. Полученные данные позволяют предполагать, что полимеры VII, VIII и IX имеют строение, соответствующее представлениям о протекании поликонденсационного процесса по типу реакции Хорнера.

Экспериментальная часть

Этиловый спирт абсолютизировали по обычной методике кипячением с окисью кальция и перегонкой в присутствии металлического натрия. ДМФА обезвоживали азеотропной отгонкой воды в присутствии бензола с последующим кипячением над окисью бария.

1,4-бис-(диэтилфосфон)бутен-2 (I). В перегонную колбу, снабженную дифлегматором и нисходящим холодильником, вводили 23 г 1,4-дигромбутена-2 и 46 г триэтилфосфита. Смесь нагревали при 150—160° в течение 3 час. За это время выделение бромистого этила закончилось. Оставшийся в колбе продукт подвергли перегонке в вакууме. Получено 32 г (выход 90%) I, т. кип. 143°/0,09 мм, n_D^{20} 1,4575.

Найдено, %: C 43,55; 43,53; H 8,36; 8,01; P 18,51
 $C_{12}H_{26}O_6P_2$ Вычислено, %: C 43,90; H 7,98; P 18,87.

n-бис-(диэтилфосфон)ксилилен (II). Аналогично из 27 г *n*-ксилодибромида и 41 г триэтилфосфита получали 25 г (выход 65%) II, т. пл. 71—72° (из циклогексана), что соответствует литературным данным [10].

Поликонденсация I с V. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и барботером для ввода аргона, вводили раствор 0,005 моля V и 0,005 моля I в 20 мл ДМФА. При перемешивании в токе аргона по каплям добавляли раствор этилата натрия, приготовленный из 0,01 г-атома металлического натрия в 10 мл абсолютного этилового спирта с добавкой 5 мл ДМФА. Перемешивание проводили еще 2 часа. Черный осадок отфильтровали, высушали, промывали в токе аргона кипящим метанолом и высушали в вакууме при 80° в течение 6 час.

Остальные реакции поликонденсации проводили по аналогичной методике. Даные представлены в таблице.

Выводы

1. Исследована реакция поликонденсации ряда полиеновых диальдегидов с непредельными дифосфонатами.
2. Установлено, что при взаимодействии *n*-бис-(диэтилфосфон)ксилилена с октатриен-2,4,6-диалем, *n*-фенилендиакролеином и терефталевым альдегидом поликонденсация идет по типу реакции Хорнера.
3. При взаимодействии *n*-бис-(диэтилфосфон)бутена-2 с октатриен-2,4,6-диалем в абсолютном этаноле процесс идет по типу реакции Хорнера, а в диметилформамиде, наряду с реакцией Хорнера, имеет место поликонденсационный процесс типа альдольно-кротоновой конденсации, приводящий к образованию полиметина с фосфорсодержащими заместителями в боковой цепи.

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

Поступила в редакцию
8 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Макин, Г. А. Лапицкий, Тезисы докладов научно-технической конференции МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1964; Г. А. Лапицкий, Диссертация, 1965.
2. G. Drefahl, Angew. Chem., 77, 451, 1965.
3. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A9, 1274, 1967.
4. Синтезы органических препаратов, т. 3. Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 397.
5. О. А. Шаврыгина, С. М. Макин, Ж. общей химии, 33, 3176, 1963.
6. С. М. Макин, Н. И. Телегина, Ж. общей химии, 32, 1104, 1962.
7. Z. Horner, H. Hoffmann, H. Wipperl, Chem. Ber., 91, 61, 1958.
8. Z. Horner, H. Hoffmann, H. Wipperl, G. Kahle, Chem. Ber., 92, 2499, 1959.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Б. А. Арубузов, Б. П. Луговкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 56.