

УДК 541.64:678.746

**ИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЕМ
1,4-бис-(α,β -дибромэтил)БЕНЗОЛА
В ПРИСУТСТВИИ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ**

К. Симионеску, В. Булаковский

В последнее время особое внимание уделяется высокомолекулярным соединениям на основе ацетилена и его производных; эти полимеры обладают полупроводниковыми свойствами и представляют несомненный практический интерес [1—8].

В поисках новых методов получения полимеров с двойными сопряженными связями Паушкин и сотр. [9—14] открыли способ синтеза, основанный на дегидрогалогенировании различных дигромпроизводных. В качестве катализаторов дегидрогалогенирования они применяли окиси и гидрокиси щелочных металлов, карбид кальция и другие вещества, обладающие основными свойствами. Полученные полимеры обладают системой двойных сопряженных связей и рядом парамагнитных и полупроводниковых свойств.

В настоящей работе приведены данные по изучению реакции дегидрогалогенполимеризации 1,4-бис-(α,β -дибромэтил)бензола в присутствии карбида кальция, а также результаты исследования свойств получаемых полимеров.

Исходный тетрабромид получали бромированием *n*-дивинилбензола при низких температурах в растворе в CCl_4 и очищали перекристаллизацией из хлороформа и абсолютного этанола [15], т. пл. 156—157° (по литературным данным т. пл. 157° [15]).

Дегидрогалогенполимеризацию проводили в закрытых автоклавах малой емкости, в которые помещали смесь тетрабромида и размолотого карбида кальция в молярном соотношении 1 : 4. Реакцию осуществляли в течение 5 час. при различных температурах (180—400°). По окончании процесса содержимое автоклава обрабатывали 10%-ным раствором азотной кислоты для удаления минеральных примесей, после чего фильтровали и хорошо промывали сначала горячей, а потом холодной дистиллированной водой. Полученный полимер, высущенный под вакуумом при температуре 50°, подвергали экстракции в аппарате Сокслета последовательно абсолютным этанолом и хлороформом, выделяя таким образом две фракции.

Продукт, выделенный хлороформом, представляет собой устойчивый на воздухе порошок темно-коричневого цвета, легко растворимый в феноле и в диметилформамиде. Молекулярный вес $M_n = 680—920$ (криоскопически определенный в феноле) свидетельствует об олигомерном характере этого продукта.

Найдено, %: C 45,82; H 3,86; Br 50,32. $C_{12}H_{10}Br_2$. Вычислено, %: C 45,85; H 3,18; Br 50,96.

Температуру плавления этой фракции определить не удалось, так как при 190—195° в ней начинаются химические превращения: по всей вероятности, дальнейшее дегидрогалогенирование, приводящее к появлению поперечных связей и получению неплавкого продукта.

После отделения растворимых в этаноле и хлороформе фракций в остатке получали полимеры, характеристики которых, соответствующие различным условиям реакции, приведены в табл. 1.

Из приведенных выше данных видно, что полимеры, полученные при высоких температурах, обладают более темной окраской и характеризуются более высокой степенью дегидробромирования. Хотя полимеры многократно промывали и обрабатывали раствором азотной кислоты, они продолжали содержать образующие золу примеси.

Интересно отметить, что содержание золы снижается от 3—3,5% в полимерах, полученных при 180°, и до 1,5% в полимерах, синтез которых проводили при 400°.

Наблюдая за изменением выхода полимера от температуры (рис. 1), установили, что вначале происходит быстрый рост выхода, достигающий

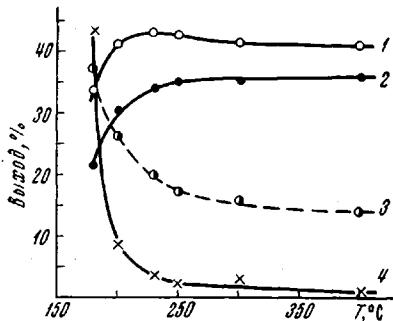


Рис. 1

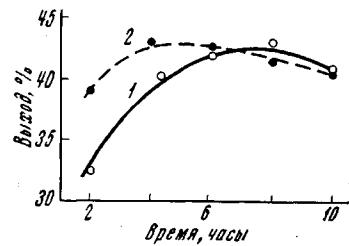


Рис. 2

Рис. 1. Изменение выхода полимера (1), содержания в нем брома (3) и растворимой в хлороформе фракции (4) в зависимости от температуры, 2 — «теоретическая» кривая выхода полимера. Продолжительность реакции 5 час.

Рис. 2. Изменение выхода полимера в зависимости от продолжительности реакции при 200° (1) и 250° (2)

максимума при 230—250°, после чего он постепенно уменьшается, приближаясь к постоянному значению (кривая 1). Получение при некоторых температурах выхода большего, чем вычисленный, можно объяснить наличием в полимере брома и золы. Уменьшение выхода при температурах выше 250° мы объяснили тем, что в этих условиях происходят в основном интенсивные межмолекулярные реакции дегидробромирования, приводящие к образованию поперечных связей, а также некоторое аккумулирование акрилата за счет сополимеризации. Это вытекает из формы кривой 3 (рис. 1), которая указывает на непрерывное уменьшение количества брома при незначительном падении содержания водорода (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые свойства полимеров
(Мольное соотношение тетрабромид : $\text{CaC}_2 = 1 : 4$, продолжительность дегидробромирования 5 час.)

T, °C	Выход, %	Цвет полимера	Найдено, %			Растворимость полимера в хлороформе, %
			C	H	Bг	
180	33,4	Коричневый	58,67	4,14	37,19	43,1
200	41,4	»	69,38	4,38	26,24	8,9
230	43,2	Темно-коричневый	75,55	4,4	20,5	3,2
250	42,7	»	78,12	4,45	17,43	2,8
300	41,6	Черный	80,0	4,0	16,0	3,0
400	41,4	»	81,93	3,95	14,07	1,1

На основании кривых 1 и 3 (рис. 1) и данных табл. 1 была построена кривая 2, которая изображает «теоретический» рост выхода полимера (без брома) в зависимости от температуры. Как видно по этой кривой, начиная с 300°, выход практически остается постоянным. Рост температуры ведет к резкому уменьшению содержания фракции, растворимой в хлороформе (кривая 4).

На рис. 2 представлена зависимость выхода полимера от продолжительности реакции при 200 и 250°. Из рис. 2 следует, что при более высокой температуре время, необходимое для достижения максимального выхода, меньше.

Для характеристики полученных продуктов были сняты ИК-спектры в области 400—4000 см^{-1} как для растворимых фракций, так и для нерастворимых полимеров, полученных при различных температурах. На рис. 3 приведена часть спектров для области 400—2000 см^{-1} . На ИК-спектрах кроме полос, характерных для ядра двухзамещенного бензола, имеются также полосы, соответствующие высокомолекулярным соединениям с сопряженной системой ненасыщенных связей.

Наблюдение за изменением полосы поглощения при 600 см^{-1} , соответствующей валентным $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$ колебаниям С—Br-связей, показало, что по мере роста температуры реакции интенсивность этой полосы уменьшается, и она почти полностью исчезает на ИК-спектрах продуктов, полученных при 400°.

Из общего рассмотрения спектров видно, что по мере перехода в область более высоких температур синтеза, они упрощаются, по всей вероятности, в результате повышения жесткости структуры, вызванной сшивирующими связями.

Рассмотрение области с частотой валентных колебаний С = С-связей показывает, что для растворимых соединений появляются две полосы: одна при 1600 см^{-1} (сопряженная система связей), а другая при 1670 см^{-1} (рис. 3, кривые 2 и 4). Для олигомерного продукта, растворимого в этаноле* (рис. 3, кривая 2), эти две полосы сливаются в одну сплошную с максимумом при 1625 см^{-1} . Легкий сдвиг максимального поглощения в направлении больших частот объясняется появлением систем двойных связей, сопряженных с π-электронами бензольного ядра [16].

* Данные по элементарному анализу не приведены из-за экспериментальных трудностей выделения.

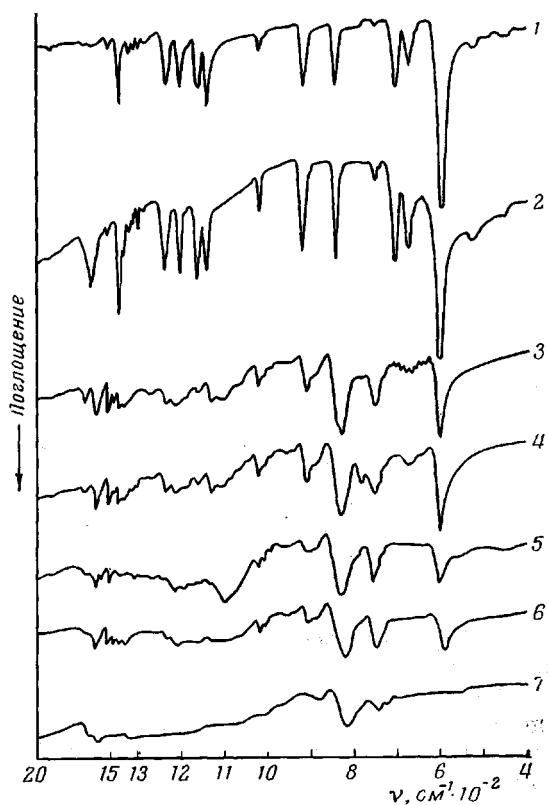


Рис. 3. ИК-спектры:

1 — 1,4-бис-(α, β -дигалогенометил)бензол; 2 — фракция, растворимая в этаноле; 3, 4 — фракция, растворимая в хлороформе (мольное соотношение 1 : 4 и 1 : 6, соответственно); 5, 6, 7 — нерастворимый полимер, полученный при 200, 300 и 400° соответственно

Наличие полосы при 1670 см^{-1} у обеих фракций может быть объяснено появлением изолированной двойной алифатической связи. С ростом молярного отношения тетрабромид : CaC_2 (до 1 : 6) интенсивность полосы поглощения при 1670 см^{-1} в полимере уменьшается (рис. 3, кривая 4).

Для нерастворимых полимеров, кроме уменьшения интенсивности $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$ полосы связи $\text{C}-\text{Br}$ наблюдается резкое падение интенсивности пи-

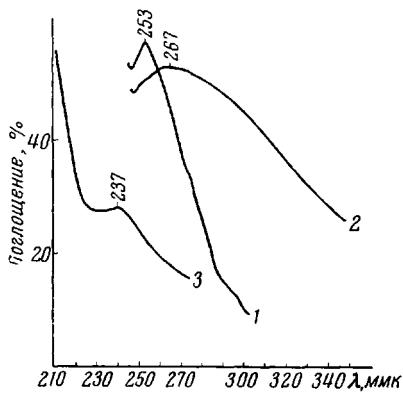


Рис. 5



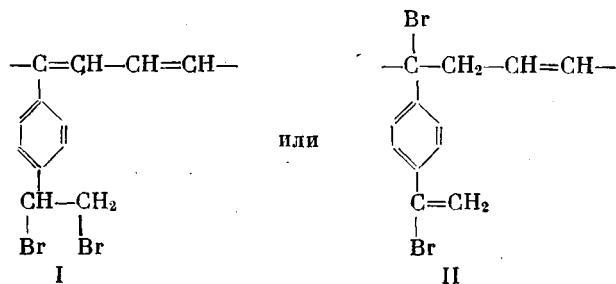
Рис. 6

Рис. 5. УФ-спектры:
1 — 1,4-бис-(α,β -дигрометил)бензол, 2 — фракция, растворимая в хлороформе, 3 — в этаноле

Рис. 6. ЭПР-спектры полимеров: 1 — фракция, растворимая в хлороформе; 2, 3 — нерастворимый полимер, полученный при 180 и 300° соответственно

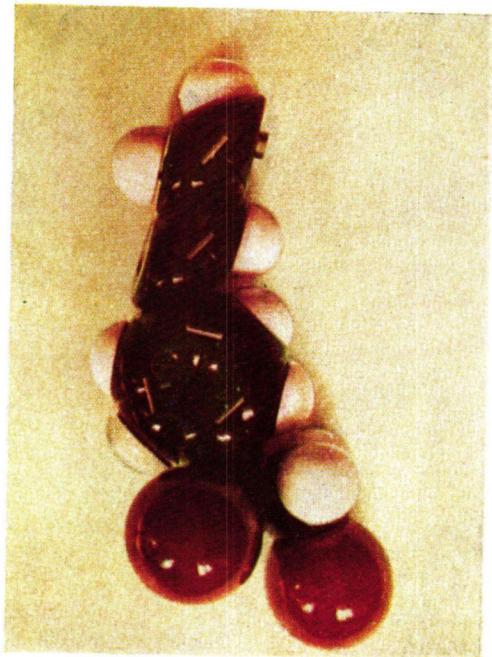
ка 1670 см^{-1} ; полоса поглощения при 1600 см^{-1} , характеризующая систему двойных сопряженных связей, остается без изменений.

Сопоставляя результаты элементарного анализа с кинетическими и спектроскопическими данными, можно прийти к выводу о том, что процесс дегидробромирования 1,4-бис-(α,β -дигрометил)бензола в присутствии карбида кальция происходит по схеме, аналогичной [9]. Химический состав олигомера, растворимого в хлороформе, может соответствовать двум гипотетическим структурам:

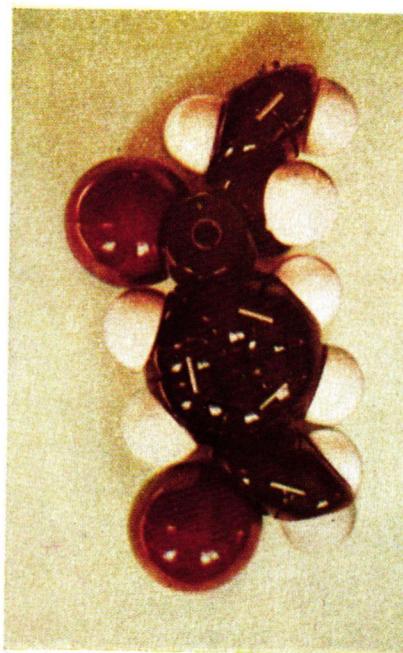


На рис. 4 приведены атомные модели этих структур.

Появление полосы поглощения при 1670 см^{-1} в ИК-спектрах олигомеров подтверждает структуру II; тот факт, что у этих же продуктов появляется сигнал ЭПР (см. далее), делает более предпочтительным предположение о существовании смеси обеих структур.



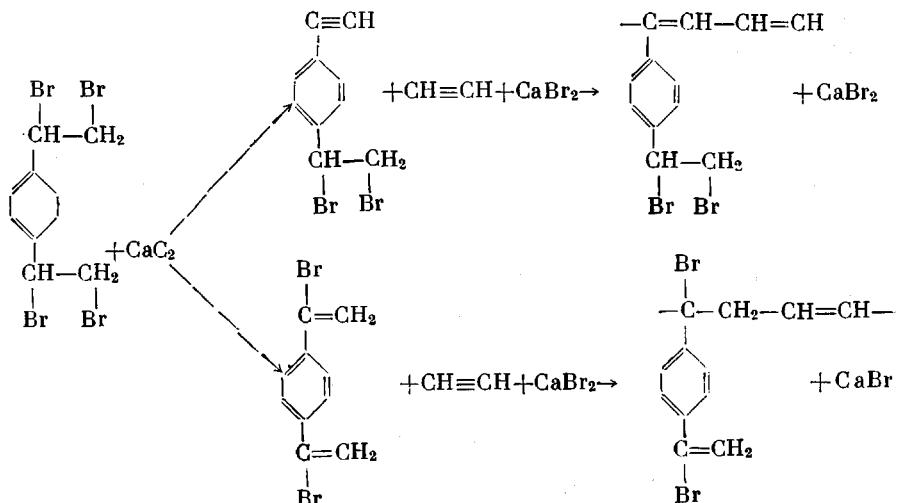
a



b

Рис. 4. Атомные модели структур I (*a*) и II (*b*)

Начальные фазы процесса дегидробромирования могут быть представлены схемой:



Для обеих растворимых фракций были сняты также УФ-спектры в области длины волн 220—400 мк (рис. 5) при помощи спектрофотометра типа «CF-Optica Milano». Фракция, растворимая в хлороформе, имеет максимум при 267 мк, в то время как в растворимой в этаноле фракции этот максимум смещается в область 237 мк. Так как изучаемые продукты обладают максимумом, характерным для замещенного бензола, трудно определить, какой группировкой обусловлено появление этих максимумов, хотя некоторые соображения (бурая окраска олигомеров и УФ-поглощение исходного тетрабромида) указывают на появление новых двойных связей. Таким образом, исходя из предположения о существовании системы сопряженных связей, сдвиг максимумов в области малых длин волн указывает на незначительное количество этих связей.

Спектры ЭПР синтезированных полимеров выявили их парамагнитные свойства. Следует заметить, что интенсивность сигнала ЭПР повышается с ростом температуры синтеза (рис. 6). g-Фактор, вычисленный для нерастворимой фракции, полученной при 300°, имеет значение 2,0085,

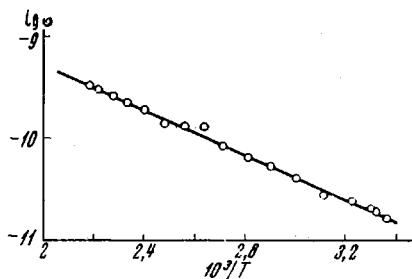


Рис. 7. Изменение $\lg \sigma$ в зависимости от температуры для полимера, полученного при 300°

Таблица 2

Электрические свойства полимеров

Температура синтеза полимеров, °C	σ_{25} , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	σ_{50} , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	E_a , эВ	Количество неспаренных электронов в 1 г
180 *	$\ll 10^{14}$	—	—	$1,64 \cdot 10^{17}$
180	—	$2 \cdot 10^{-16}$	1,88	$5,33 \cdot 10^{17}$
250	$5 \cdot 10^{-14}$	$1,58 \cdot 10^{-13}$	0,88	—
300	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	0,35	$3,2 \cdot 10^{18}$

* Данные относятся к фракции полимера, растворимой в хлороформе.

очень близкое к значению свободного электрона, что указывает на высокосопряженный характер соединений. Полученные сигналы представлены в виде единичных линий типа Лоренца без сверхтонкой структуры. Соответствующие электрические и парамагнитные характеристики приведены в табл. 2.

Измерения удельной электропроводности порошковых продуктов показали, что она существенно зависит от температуры, подчиняясь закону полупроводников $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT)$ (рис. 7). Этот же закон справедлив для всех полученных полимеров, независимо от температуры их синтеза.

Изменение энергии активации в зависимости от температуры синтеза показывает значительное уменьшение E_a с увеличением температуры (табл. 2) при одновременном повышении удельной электропроводности.

Для продукта, полученного при 400° , электропроводность (σ_{25}) равна $2 \cdot 10^{-7} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Выводы

Дегидрогалогенполимеризацией 1,4-бис-(α, β -дигалогенил)бензола в присутствии карбида кальция получены нерастворимые и неплавкие полимеры, обладающие хорошими электрическими свойствами. Выделены и исследованы растворимые в этаноле и хлороформе олигомерные фракции. Электрические измерения синтезированных порошкообразных полимеров показали, что они обладают полупроводниковыми свойствами и отличаются электропроводностью, термостойкостью и парамагнитностью.

Ясский политехнический институт
Румыния

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Oshima, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 1818, 1967.
2. K. Higashiura, K. Tanimoto, N. Hamaji, M. Oiwa, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 374, 1963.
3. K. Higashiura, M. Oiwa, Kogyo Kagaku Zasshi, 69, 109, 1966.
4. K. Higashiura, S. Yokomichi, M. Oiwa, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 379, 1963.
5. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, О. Н. Пирогов, Высокомолек. соед., А9, 1835, 1967.
6. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чусер, П. П. Шифрина, Высокомолек. соед., А9, 2219, 1967.
7. Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, Revue Roumaine de Chimie, 12, 4, 1967.
8. Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu, Plaste und Kautschuk, 1968, № 15, 84.
9. Я. М. Паушкин, М. С. Акутина, С. А. Низова, Нефтехимия, 3, 515, 1963.
10. Я. М. Паушкин, Ю. Я. Марков, Высокомолек. соед., 7, 1481, 1965.
11. Я. М. Паушкин, Ю. Я. Марков, Высокомолек. соед., 8, 339, 1966.
12. Я. М. Паушкин, Л. Н. Амелехина, Высокомолек. соед., А9, 2531, 1967.
13. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1203, 1967.
14. Я. М. Паушкин, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1203, 1967.
15. E. Deluchat, Ann. chimie, 11, 181, 1934.
16. M. Avram, Gh. D. Mateescu, Spectroscopia in infrarosu, aplicatii in chimia organică, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1966, p. 266.

SYNTHESIS OF POLYMERS BY DEHYDROHALOGENATION

Cr. Simionescu, V. Bulacovschi

Summary

The authors deal with products of dehydrohalogen polymerization of 1,4-bis-(α, β -dibromomethyl)benzene in the presence of calcium carbide. The prepared products are black and brown powders, insoluble in organic solvents and possess paramagnetic and electric properties ($\sigma_{25} = 2 \cdot 10^{-7}$ to $5 \cdot 10^{-14} \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ and 10^{17} – 10^{18} spins/g, respectively). Calculated value of g-factor (2,0085) for the polymers obtained at elevated temperature (300°C), is close to that for the free electron.