

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

УДК 541.64 : 678.76

СИНТЕЗ ПОЛИЕНОВ  
НА ОСНОВЕ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ*Климов В. И., Райда В. С., Кряжев Ю. Г.*

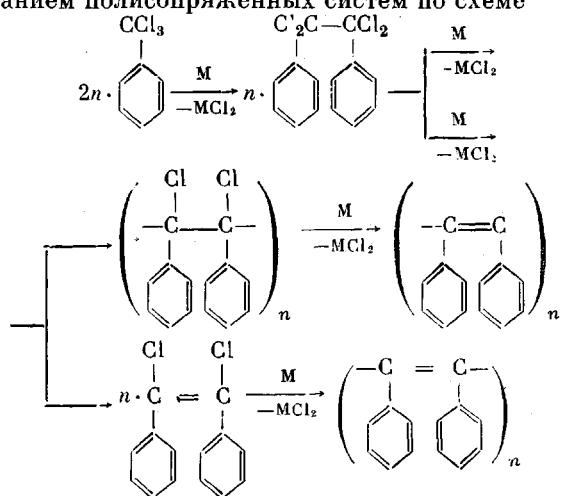
При дехлорировании бензотрихлорида и 2,3,4,5,6-пентафторбензотрихлорида под действием цинка и магния получены растворимые полиены — полифенилметин и полиперфторфенилметин.

Ранее сообщалось [1–3] о возможности получения полиенов дехлорированием трихлорметильных производных под действием лития в среде ТГФ по так называемому методу полиеновой конденсации. Однако возможности данного метода до сих пор ограничивались применением лития в качестве дехлорирующего агента и ТГФ как растворителя.

Цель настоящей работы — изыскание других дегалогенирующих агентов для синтеза полиенов на основе трихлорметильных производных.

В синтетической органической химии для отщепления галогена с образованием новых двойных ( $C=C$ ) связей широко применяются такие дегалогенирующие агенты, как медь, магний, цинк, алюминий и железо [4]. Эти металлы получили, в частности, применение для получения стильтебенов [5]. Примером такой реакции служит реакция дехлорирования бензотрихлорида (БТХ) под действием цинка, в результате которой происходит конденсация двух молекул БТХ с последующим  $\beta$ -эlimинированием хлора и образованием 1,2-дихлорстильбена и толана [6].

Однако до сих под оставалась без внимания возможность протекания в присутствии этих металлов многократной линейной конденсации тригалогенметильных соединений с последующим  $\beta$ -элиминированием галогенов и образованием полисопряженных систем по схеме



В настоящем сообщении приведены результаты, полученные при поликонденсации БТХ и 2,3,4,5,6-пентафторбензотрихлорида под действием цинка и магния.

Применение БТХ в качестве исходного мономера обусловлено возможностью сравнения продукта его конденсации — полифенилметина — с полимерами, ранее описанными и аналогичными ему по строению — продуктом полимеризации дифенилацетилена [7] и продуктом полиеновой конденсации БТХ в присутствии лития в среде ТГФ [1]. Кроме того, в работе была изучена возможность применения цинка и магния для синтеза по указанному способу полиперфторфенилметина при поликонденсации 2,3,4,5,6-пентафторбензотрихлорида.

Растворители обезвоживали и очищали по общепринятым методикам. Магний применяли в виде стружки. Цинковую пыль активировали перемешиванием с 10%-ной соляной кислотой в течение 2 мин., затем отделяли, промывали водой, ацетоном и сушили. БТХ перед использованием перегоняли в вакууме. 2,3,4,5,6-Пентафторбензотрихлорид получали по методике [8].

Поликонденсация БТХ под действием цинка. В четырехгорную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода аргона и капельной воронкой с противодавлением, помещали 15 г активированной цинковой пыли и 80 мл ДМФ. При непрерывном пропускании аргона и перемешивании доводили реакционную смесь до кипения. Через 10–15 мин. начинали прибавлять по каплям в реакционную смесь 19,6 г БТХ. После прибавления всего количества БТХ смесь кипятили еще 2 часа. Остывшую реакционную массу отфильтровывали от непреагировавшего цинка, а затем высаживали в воду. Полученный полимер отфильтровывали, а затем очищали двукратным пересаждением из ТГФ в воду и трехкратным пересаждением из ТГФ в гексан, отфильтровывали и сушили в вакууме над  $P_2O_5$  при 20°.

Поликонденсацию БТХ в среде ТГФ под действием магния, а также 2,3,4,5,6-пентафторбензотрихлорида в среде ДМФ в присутствии цинка и в среде ТГФ под действием магния проводили по аналогичной методике.

Для выделения более высокомолекулярных продуктов все полученные полимеры промывали метанолом в аппарате Сокслета не менее 50 час.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в таблетках с КBr. УФ-спектры — в диоксане на приборе Specord UV-Vis. ПМР-спектры — в  $CCl_4$  на приборе BS-487C. ЯМР  $^{19}F$ -спектры получали на приборе Varian A56/60 на частоте 56,4  $MHz$ , внутренний стандарт —  $C_6F_6$ , в качестве растворителя использовали ТГФ. Для записи ПМР-спектров полимеров, полученных на основе 2,3,4,5,6-пентафторбензотрихлорида, использовали импульсный спектрометр JMRX-90 фирмы «Bruker». Фурье-преобразование интерферограмм производили на ЭВМ B-NC12 «Nicolet». Спектры ЭПР снимали на приборе JES-3BX. Молекулярную массу определяли на основании изменения тепловых эффектов конденсации (метод ИТЭК).

При дехлорировании БТХ и 2,3,4,5,6-пентафторбензотрихлорида под действием цинка в среде ДМФ или магния в среде ТГФ с выходом 25–70% образуются светло-коричневые полимеры.

Выбор растворителей обоснован предварительными опытами. При этом установлено, что реакция протекает со значительным тепловым эффектом, и синтез удобнее всего осуществлять при постепенном добавлении галогенсодержащего реагента в кипящую суспензию металла с растворителем.

Полимерные продукты растворимы в бензоле,  $CCl_4$ , хлороформе, диоксане, ДМФ, ТГФ и других органических растворителях и нерастворимы в алифатических углеводородах, воде и спиртах.

Как видно из таблицы, продолжительность реакции в интервале 0,5–10 час. не оказывает значительного влияния на степень дехлорирования полимеров. В них содержится 2–5% хлора, что соответствует наличию в среднем одного атома хлора на 5–20 углеродных атомов ожидаемой полиеновой цепи.

Полифенилметин, полученный при дехлорировании БТХ под действием магния, лишь частично растворим в ацетоне, который является растворителем для полифенилметина, образующегося на цинке. Это отличие, по-видимому, обусловлено более высокой молекулярной массой продукта поликонденсации в присутствии магния (таблица). Аналогичные закономерности были отмечены ранее [1] и для полифенилметина, полученного при поликонденсации БТХ под действием лития, и полигитолана: ацетон является растворителем для полигитолана, имеющего значительно меньшую молекулярную массу, чем полифенилметин, полученный дехлорированием БТХ литием.

Наблюдается характерное для поликонденсационного процесса возрастание молекулярной массы полимеров во времени (таблица).

ИК-спектры полифенилметина, полученного в присутствии цинка и магния, почти идентичны: в них обнаружены полосы 700 и 760  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания монозамещенного бензольного кольца); 1035, 1080 и 1180  $\text{см}^{-1}$  (плоскостные деформационные колебания С—Н-связей ароматического кольца), 1445, 1500 и 1600  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания С—С-связи бензольного кольца) и 3040 и 3070  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания С—Н ароматических колец). В спектре полимера, полученного при

#### Характеристика полимеров, полученных при дехлорировании трихлорметильных производных

Мономер	Металл	Время реакции, часы	Выход, %	Результаты элементного анализа, %			$\text{ПМР}_{\text{N}} \cdot 10^{-17}, \text{e}^{-1}$	$\overline{M}_n$
				C	H	Cl		
Бензотрихлорид	Магний	0,5	50	89,6; 89,6	5,74; 5,68	1,99; 1,92	2,4	4000
	»	2	68	86,3; 86,2	5,12; 5,40	2,34; 2,19	2,6	5000
	»	8	80	87,5; 86,9	6,05; 6,15	3,84; 3,91	2,5	8600
	Цинк	2	45	83,6; 83,7	6,60; 6,35	2,56; 2,34	3,0	530
	»	6	60	80,7; 80,3	6,97; 6,41	4,71; 4,82	4,0	650
	»	10	70	84,7; 81,7	6,06; 5,77	3,10; 3,22	1,5	850
2,3,4,5,6-Пентафторбензотрихлорид	Магний	8	30	42,4; 42,7	0,72; 0,85	4,63; 4,61 *	69	15000
	Цинк	8	25	45,9; 45,6	2,10; 1,96	2,02; 2,20 **	38	1300

\* Найдено F, %: 47,1; 47,2. \*\* Найдено F, %: 44,0; 44,2.

поликонденсации БТХ под действием цинка, присутствует фон поглощения в области 700–1800  $\text{см}^{-1}$ , который характерен для разветвленных полисопряженных структур [1, 9], в то время как для продукта поликонденсации этого же мономера под действием магния такого фона не наблюдается, что свидетельствует о более регулярной структуре данного полимера. Сказанное хорошо подтверждается изучением ИК-спектров полимеров, полученных в присутствии цинка, в которых проявляются две линии поглощения в области 1600–1640  $\text{см}^{-1}$ ; первая — 1600  $\text{см}^{-1}$  — по-видимому, относится к валентным колебаниям связи C=C бензольного кольца, вторая — 1620  $\text{см}^{-1}$  (плечо) — отвечает, очевидно, валентным колебаниям C=C-связи ислиеновой цепи. В спектрах полимеров, полученных в присутствии магния, полоса 1620  $\text{см}^{-1}$  отсутствует, так как валентные колебания являются неактивными вследствие высокой симметрии макромолекул с транс-полиеновой цепью.

ПМР-спектры этих полиенов идентичны спектрам полифенилметина, полученного при поликонденсации БТХ под действием лития, и политолана; в них наблюдается только широкий сигнал протонов бензольного кольца в области  $\delta=6,5-7,5$  м.д.

В электронных спектрах синтезированных полимеров наблюдается характерный для полиенов длинноволновый спад с наложением поглощения бензольных колец около 240 нм. Так же как и для полифенилметина, полученного дехлорированием БТХ литием, область поглощения для синтезированных полимеров простирается до 500 нм. Таким образом, средняя длина участков сопряжения в продуктах поликонденсации на цинке и магнии, по-видимому, не ниже, чем в политолане и полифенилметине, полученных конденсацией БТХ под действием лития. Характер спектров и протяженность спада в длинноволновую область для синтезированных полиенов, несмотря на различие в молекулярных массах, одинаков.

Тот факт, что при отборе проб полимера, образующегося из БТХ под действием цинка или магния, характер поглощения в УФ-спектрах не меняется с увеличением продолжительности реакции, свидетельствует об образовании полиеновой цепи одновременно с ростом макромолекулы. Последнее согласуется с низким содержанием хлора в полимерах.

Дополнительным подтверждением наличия в полученных полимерах развитой системы сопряжения являются их ЭПР-спектры, в которых присутствует характерный для полисопряженных систем узкий синглет интенсивностью  $10^{17}$ – $10^{18}$  е<sup>-1</sup> при ширине сигнала 5–9 э.

Полимеры, полученные при поликонденсации 2,3,4,5,6-пентафторбензотрихлорида под действием цинка или магния, по ИК-, УФ-, ЭПР- и ЯМР <sup>19</sup>F-спектрам и данным элементного анализа, аналогичны полиперфторфенилметину, образующемуся при дехлорировании этого же мономера под действием лития [10].

В ИК-спектрах полимеров на основе пентафторбензотрихлорида имеется фоновое поглощение в области 700–1800 см<sup>-1</sup>, характерное для разветвленных полимеров с системой сопряженных связей, и уширенные полосы перфторароматического кольца при 1000 и 1500 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемая полоса в области 1660 см<sup>-1</sup>, по-видимому, относится к валентным колебаниям перфторированного бензольного кольца. В эту область могут попасть и валентные колебания C=C-связи полиеновой цепи [11].

В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F имеются три уширенных сигнала, характерных для пентафторбензольного кольца, с химическими сдвигами –23, –11 и –0,5 м.д. Однако наблюдаемое соотношение интегральных интенсивностей (6 : 1 : 2 соответственно) свидетельствует о наличии *пара*-замещенного тетрафторбензольного кольца с эквивалентными атомами фтора, дающими сигнал в области –23 м.д. [12]. Из этого следует, что соотношение между пента- и тетрафторбензольными группами составляет ~1 : 1.

Однако значительное количество межмолекулярных спивок, которые могли бы образоваться в результате межмолекулярного дефторирования, очевидно, следует исключить, так как в этом случае образовался бы нерастворимый полимер трехмерной структуры. В реакции, по-видимому, идет металлизование кольца в *пара*-положение с последующим замещением на водород. Это согласуется и с данными по синтезу полиена на основе *n*-фторбензотрихлорида под действием лития [2], где также отмечено замещение фтора в *пара*-положении на водород в результате реакции металлизации. Этим, очевидно, можно объяснить и заниженное содержание фтора в полимере.

Сказанное хорошо подтверждается данными по изучению полимера с помощью ПМР-спектроскопии с Фурье-преобразованием. В спектре наблюдается уширенный сигнал протонов ароматических групп в области 6–8 м.д.

Приведенные выше данные подтверждают возможность получения полиенов путем дегалогенирования соединений с тригалогенметильной группой под действием цинка и магния. Это значительно расширяет синтетические возможности метода полиеновой конденсации для получения полимеров с системой сопряженных связей и различными боковыми заместителями.

Институт химии нефти  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
31 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., A11, 2609, 1969.
2. В. Б. Петринска, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская, Г. А. Кравченко, Высокомолек. соед., B13, 380, 1971.
3. В. И. Климов, Л. С. Путилова, Л. А. Науменко, Ю. Г. Кряжев, Тезисы докладов XIV научной сессии по химии и технология органических соединений серы и сернистых нефтей, Рига, 1976, стр. 227.

4. Вейган-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968.
  5. Y. Ogata, H. Nakamura, J. Organ. Chem., 21, 1170, 1956.
  6. T. A. Cooper, T. Takeshta, J. Organ. Chem., 36, 3517, 1971.
  7. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
  8. Синтезы фторорганических соединений, под ред. И. Л. Кнунианца и Г. Г. Якобсона, «Химия», 1973, стр. 145.
  9. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1669, 1961.
  10. В. И. Климов, Л. А. Науменко, Ю. Г. Кряжев, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1976, вып. 5, № 12, стр. 163.
  11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  12. Л. Н. Пушкина, А. П. Ступанов, В. С. Жуков, А. Д. Наумов, Ж. органич. химии, 48, 586, 1972.
- 

## THE SYNTHESIS OF POLYENES BASED ON TRICHLOROMETHYLIC DERIVATIVES

*Klimov V. I., Raitda V. S., Kryazhev Yu. G.*

### Summary

Soluble polyenes — polyphenylmethine and polypfluorophenylmethine have been obtained under the dechlorination of benzotrichloride and 2,3,4,5,6-pentafluorobenzotrichloride subjected to zink and magnesium.

---