

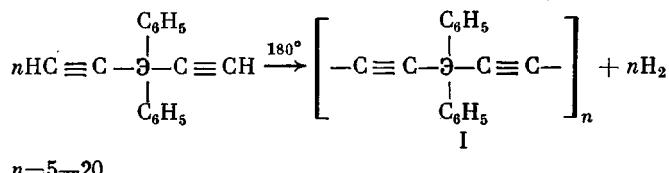
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 30, 1235, 1975.
9. Д. Рашиан, В кн. Методы исследования полимеров, под ред. Г. М. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 354.
10. И. П. Тютюнджаев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., А17, 104, 1975.
11. И. Геци, Высокомолек. соед., 7, 642, 1965.
12. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Л. А. Осинина, Высокомолек. соед., Б10, 277, 1968.
13. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин, Курс физической химии, т. 1, «Химия», 1970, стр. 580.
14. N. Bodor, M. G. Dewar, A. Hardet, E. Heselbach, J. Amer. Chem. Soc., 92, 3854, 1970.
15. N. C. Baird, M. G. Dewar, J. Chem. Phys., 50, 1262, 1969.

УДК 541.64 : 547.245

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИИНОВ

Васнева Н. А., Казанкова Т. А., Юркевич О. И.

Кремний- и германийорганические олигомеры с сопряженными углерод-углеродными связями в цепи получают термической дегидрополиконденсацией диэтинильных соединений по схеме работы [1]

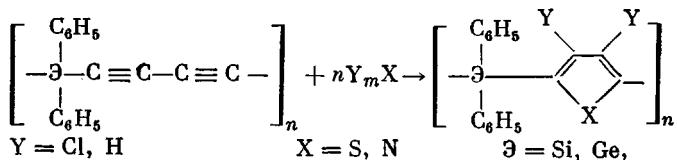


$n=5-20$

Можно было ожидать, что хорошая растворимость таких полиинов и наличие диацетиленовых группировок в цепи обеспечат возможность проведения ряда реакций и тем самым модифицировать свойства олигомеров.

В настоящей работе исследовано взаимодействие элементоорганических полиинов типа I с нуклеофильными и электрофильными реагентами, катализитическое гидрирование, а также изучено их отношение к гидролитическим агентам.

При взаимодействии соединения I с нуклеофильными агентами, такими, как двуххлористая сера, сероводород, анилин и диазометан, были получены гетероциклические кремний- и германийорганические олигомеры

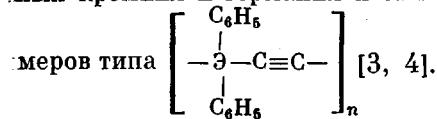


которые обладают повышенной теплостойкостью, сохраняя достаточно высокую термостойкость ($300-350^\circ$), (рис. 1) [2].

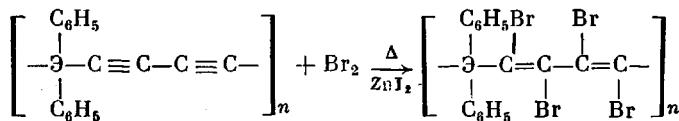
С двуххлористой серой, сероводородом и анилином процесс полигетероциклизации протекает по обеим ацетиленовым группировкам, о чем свидетельствуют данные элементного анализа, ИК-спектроскопии и измерение молекулярных масс. В ИК-спектрах полученных продуктов отсутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ в области 2040 cm^{-1} . Если в качестве гетероциклизующего агента использовали диазометан, то реакция идет только по одной тройной связи, что подтверждается данными элементного анализа. На ИК-спектрах в этом

случае обнаруживается полоса поглощения в области 2040 cm^{-1} , но менее интенсивная, чем в исходном полиине (рис. 2). Попытка построения звена полимера, содержащего два пиразольных кольца, на моделях Стюарта-Бриглеба показала, что это невозможно в силу стерических препятствий. Элементарное звено полиина может содержать только один пиразольный цикл между ацетиленовой группировкой и элементом.

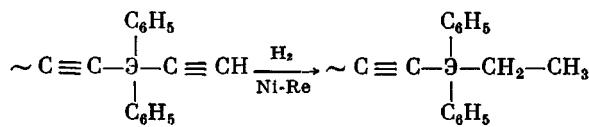
В литературе имеются данные о бромировании, гидрировании и гидролитической устойчивости мономерных этинильных производных кремния и германия и олиго-



Нами было показано, что в условиях электрофильного бромирования исчезающего присоединения по тройным связям полиина не происходит [1]. Данные ИК-спектроскопии выделенного продукта свидетельствуют о сохранении части тройных связей; в соответствии с элементным анализом к полимеру присоединяется лишь 40% брома от теоретически возможного количества (табл. 1). На основании этих данных мы считаем возможным предположить, что бромирование протекает до двойных связей и на глубину 70%.



При гидрировании полидифенилдиэтинилсилина и полидифенилдиэтинилгермана в присутствии Ni-Ренея при повышенных температуре и давлении также не удалось получить насыщенных соединений (табл. 2). На ИК-спектрах продуктов гидрирования присутствовали полосы поглощения, характерные для связей $\text{C}\equiv\text{C}$, хотя элементный анализ свидетельствовал о незначительном увеличении содержания водорода по сравнению с исходными полиинами. Имеются данные [3], что при любом положении гетероатома по отношению к тройной связи гидрирование протекает легче для производных с концевой ацетиленовой связью, чем для дизамещенных производных. И в данном случае, по-видимому, гидрированию подвергаются в основном концевые группы



В то же время известно, что кремний- или германийорганические полимеры с одной ацетиленовой группировкой между гетероатомами типа $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ -\text{Э}-\text{C}\equiv\text{C}- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ гидрируются до насыщенных соединений в мягких условиях на Ni-Ренея [5]. Столь сильное отличие в поведении исследо-

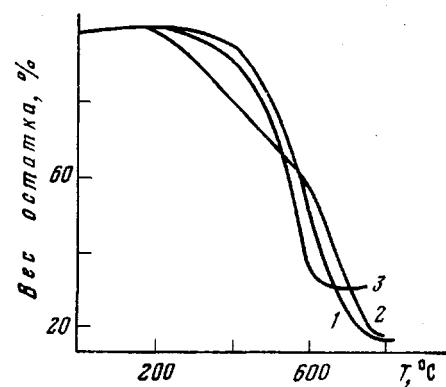


Рис. 1. Кривые ТГА: 1 – полидифенилдиэтинилсилан, 2, 3 – полидифенилдиэтинилсилан после гетероциклизации с SCl_2 и анилином соответственно

ванных нами полиинов от ранее изученных в реакции гетерогенного гидрирования, по-видимому, следует объяснить в основном пространственными факторами. Конфигурация цепи полимеров с диацетиленовой группировкой, вероятно, не соответствует благоприятному расположению активных центров на Ni-Ренея. Кроме того, энергия сопряжения полимеров I выше, чем у полимеров с одной ацетиленовой группой между

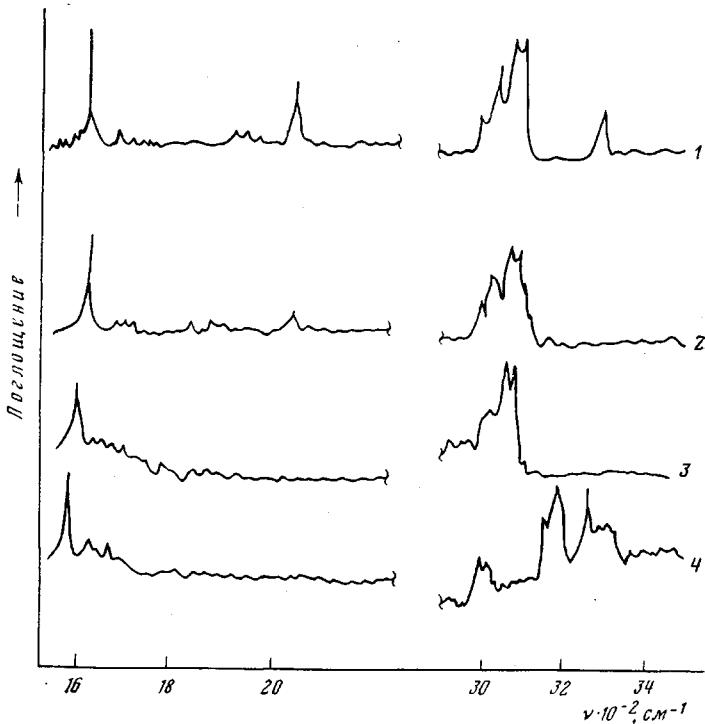


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — полидифенилдиэтилсилан, 2—4 — то же после гетероциклизации с диазометаном, SCl_2 и анилином соответственно

гетероатомами, что приводит к понижению реакционной активности тройных связей.

Исследование гидролитической устойчивости было проведено на мономерных соединениях: $\text{Ph}_2\text{Э}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$, (II) и $\text{Ph}_2\text{Э}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$, (III), а затем на полидифенилдиэтилсилане и германе. Оказалось, что модельные соединения II и III устойчивы к действию 0,1 н. растворов минеральных кислот. Температуры плавления и данные ИК-спектров продуктов гидролиза свидетельствуют о их полной идентичности с исходными соединениями. В условиях щелочного гидролиза соединения II и III полностью разлагаются. При этом фенилэтинильные производные гидролизуются значительно труднее, чем соединения с концевой ацетиленовой группой. Этинильные производные германия оказались более устойчивыми, чем кремниевые аналоги. Это можно объяснить тем, что в результате более высокой, по сравнению с атомом кремния, электроположительности атома германия, происходит смещение электронной плотности тройной связи к гетероатому, что экранирует атом элемента от атаки его нуклеофильными частицами. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии продуктов реакции позволили предположить следующую схему гидролиза:

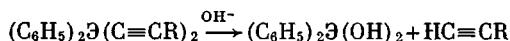


Таблица 1
Бромирование полиинов

Полиины	Время реакции, часы	Содержание брома, % *	$\nu_{C\equiv C}$, cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ [-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	10	<u>31,96</u> 58,18	2040
	25	<u>25,68</u> 58,18	2040
	35	<u>40,99</u> 58,18	—
	12 (катализатор ZnI_2)	<u>39,23</u> 58,18	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ [-\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	10	<u>40,13</u> 54,80	—
	20	<u>47,75</u> 54,80	—

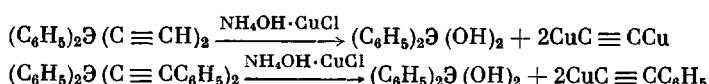
* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Таблица 2
Гидрирование полиинов

Полиины	T, °C	Время реакции, часы	Содержание водорода *, %	$\nu_{C\equiv C}$, cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \\ [-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	20	4	<u>5,37</u> 7,57	2035
	70	4	<u>5,43</u> 7,57	2035
	150	2	<u>5,72</u> 7,57	2035
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ [-\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70	4	<u>4,90</u> 6,37	2040
	150	2	<u>5,18</u> 6,37	2040

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Полидифенилдиэтинилсилан и полидифенилдиэтинилгерман гидролитически устойчивы к продолжительному действию 0,1 н. растворов кислот и щелочей как при комнатной температуре, так и при нагревании. Полиины также устойчивы к аммонолизу в присутствии ионов одновалентной меди, а модельные соединения II и III в этих условиях разлагаются по схемам



Различие в гидролитической устойчивости полиинов и мономеров можно объяснить высокой степенью полисопряжения в макромолекулах; так, энергия сопряжения полидифенилдиэтинилсилана равна 10 ± 2 ккал на звено полимера [6].

Таким образом можно заключить, что исследованные полимерные системы склонны к реакциям с нуклеофильными реагентами и значительно менее подвержены электрофильному присоединению.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 170.
2. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Н. А. Васнева, Авт. свид., 480731, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 30, 77.
3. P. Mazerolles, Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, 856.
4. H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4531, 1953.
5. Л. К. Лунева, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1966.
6. Б. В. Лебедев, В. И. Милов, В. И. Лебедев, Е. Г. Кипарисова, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Тезисы докладов на V Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, «Мецниереба», 1975, стр. 164.

УДК 541.64 : 547.538.141

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ И СТИРОЛОМ

Щербина Ф.Ф.

В данной работе исследована сополимеризация пропиоловой кислоты с фенилацетиленом. Мономеры получали по методикам работ [1, 2]; их константы соответствовали литературным. Для сравнения проводили сополимеризацию пропиоловой кислоты с винильным аналогом фенилацетиленом — стиролом.

Сополимеризацию осуществляли в массе в запаянных ампулах в атмосфере аргона или вакуумированных ампулах ($2 \cdot 10^{-3}$ тор) под действием γ -излучения Co^{60} при $20 \pm 0,1^\circ$. Мощность дозы излучения изменяли от 131 до 1012 рад/сек. После облучения в течение заданного времени ампулы вскрывали, продукт полимеризации растворяли в ацетоне и осаждали смесью этилового и петролейного эфиров (1 : 1), переосаждали, отфильтровывали и сушили до постоянного веса при 40° и 10 тор.

Сополимер пропиоловой кислоты с фенилацетиленом выделяется в виде порошка, цвет которого с увеличением содержания фенилацетиленена в исходной мономерной смеси изменяется от темно-оранжевого до темно-коричневого. Он растворяется в ацетоне, метилацетате, диоксане, водных растворах щелочей и значительно набухает в спирте. Известно, что полифенилацетилен не растворяется в водных растворах щелочей, а полипропиоловая кислота — в ацетоне [3]. Сополимер пропиоловой кислоты со стиролом окрашен в желтый цвет. Он растворим в диоксане и водных растворах щелочей.

Выход сополимера фенилацетиленена с пропиоловой кислотой (рис. 1) мало зависит от соотношения мономеров в исходной смеси. Скорость сополимеризации при мощности дозы излучения 1012 рад/сек составляет $7 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$ сек $^{-1}$. Порядок реакции сополимеризации, определенный по зависимости скорости полимеризации от мощности дозы излучения (рис. 2), как и для полимеризации ацетиленовых мономеров, равен единице. Сополимер пропиоловой кислоты с фенилацетиленом парамагнитен. Его спектр ЭПР представляет собой синглет. В сополимере, полученном из эквимольной смеси при дозе 270 Мрад, по данным ЭПР, $4,6 \cdot 10^{17}$ МПЧ/г, электропроводность при 20° равна $1,2 \cdot 10^{-17}$ ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, а ММ, определенная методом криоскопии в диоксане, составляет 3200. ММ сополимера