

УДК 541.64:546.659.547.571

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИПИНАКОНОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ РЕАКЦИЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЛЬДЕГИДОВ С ЙОДИСТЫМ САМАРИЕМ

© 1994 г. Н. Е. Брандукова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 01.06.93 г.

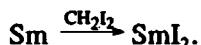
Впервые реакцией ароматических диальдегидов с йодистым самарием в ТГФ в мягких условиях синтезированы полипинаконы. Исследовано влияние условий реакции и природы диальдегида на химическое строение, ММ и выход полимера. Наличие реакционноспособных α -дигидроксильных групп позволило осуществить реакции в макромолекулярных цепях таких полимеров, в частности ацетилирование альдегидами. Оценены растворимость, термические и молекулярно-массовые характеристики как исходных, так и модифицированных полимеров.

Реакции с йодистым самарием – новый, эффективный способ получения многих органических соединений в мягких условиях с высоким выходом [1, 2]. При исследовании возможности использования йодистого самария в качестве реагента в полимерной химии нами был получен ряд новых функциональных ароматических полимеров [3 - 5].

Среди различных органических реакций с участием SmI_2 высокоселективная реакция, протекающая с ароматическими альдегидами, представляет несомненный интерес применительно к синтезу полипинаконов – мало изученного класса ВМС [6]. В отличие от бензоиновой конденсации моноальдегидов сведения об использовании в этой реакции диальдегидов крайне скучны. Так, при действии на терефталевый альдегид цианидов щелочноземельных металлов в присутствии краун-эфиров или четвертичных аммониевых солей [7], а также комплекса TiCl_4/Zn в ТГФ [8] получены низкомолекулярные олигомеры: бензоины и пинаконы соответственно.

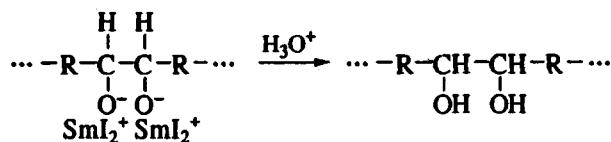
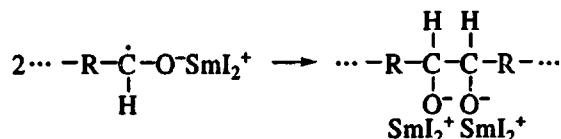
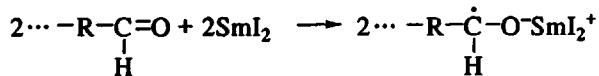
Цель настоящей работы – исследование возможностей получения полипинаконов из ароматических диальдегидов и йодистого самария. В качестве исходных мономеров были выбраны тере- и изофталевый альдегиды, а также *bis*-(3-гидроформил-2,4,6-триметилфенил)метан (БГФМ).

Поскольку сведения о получении полипинаконов такой реакцией в литературе отсутствуют, были исследованы некоторые закономерности их образования на примере взаимодействия терефталевого альдегида с SmI_2 , синтезированным согласно схеме



Результаты исследований представлены в табл. 1.

Согласно приведенному в литературе механизму образования гидробензоина – простейшего модельного соединения полипинаконов [6], очевидно, справедливому и для реакций с участием соответствующих бифункциональных соединений, реакция протекает путем переноса электронов от SmI_2 к диальдегиду с образованием ион-радикалов с их последующей рекомбинацией и дальнейшим восстановлением (гидрированием) на стадии гидролиза



Своеобразие данного процесса заключается в том, что, как это видно из приведенной схемы, в нем происходит координация полимера с самарием, характеризующимся высоким координационным числом (10 - 12) [9].

Взаимодействие терефталевого альдегида с SmI_2 осуществляли в среде ТГФ в атмосфере аргона. Гидролиз проводили разбавленной соляной кислотой, хорошо растворяющей соединения трехвалентного самария.

Исследование влияния температуры реакции в интервале $-25 \dots +65^\circ\text{C}$ показало, что при более

Таблица 1. Влияние условий реакции на образование полипинакона из терефталевого альдегида и SmI_2 (молярное соотношение 1 : 2) в ТГФ

Полимер, №	Условия реакции		Концентрация, моль/л	Элементный анализ*, %			ИК-спектр ν, см ⁻¹	Выход**, %	η_{in} , дЛ/г (МП)	Растворимость***
	T, °C	время, мин		C	H	зола				
1	-25 ... -20	75	0.05	72.79	5.99	2.00	1650 2800 - 3000 3400 - 3500	40	0.09 ($\bar{M}_w = 15000$)	МП, ДМАА, ДМФА
2	5 - 7	30	0.05	69.40	6.32	0.90	1650 - 1670	36	0.16	То же
3	20	30	0.05	72.40	6.56	0.70	1650 2800 - 3000	25	0.17	ТГФ, ДМАА, ДМФА, МП
4	65	30	0.05	69.68	6.59	3.00	2800 - 3000 3400 - 3500	40	0.22	МП(н), ДМАА(н), ДМФА
5	65	240	0.05	64.44	6.16	10.00	2800 - 3000 3400 - 3500	57	-	Нерастворим
6	5 - 7	30	0.50	68.83	6.61	3.00	2800 - 3000 3400 - 3500	24	0.16	ТГФ, ДМАА, ДМФА, МП
7****	5 - 7	30	0.50	70.03	6.23	0.70	2800 - 3000 3400 - 3500	33	0.10	То же

* Рассчитано для $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})-$, %: C 70.58; H 5.90.

** Приведен выход нерастворимой в 0.1 N HCl части полимера.

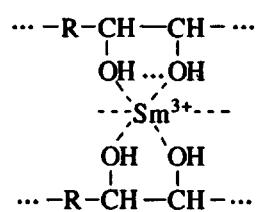
*** Указаны растворители, в которых растворимы данные полимеры при 20°C; (н) – лишь при нагревании; МП – метилпирролидон.

**** В присутствии катализитических количеств дибензо-18-краун-6 (1.5 мас. % от SmI_2).

низких температурах (-25 ... -20°C) часть альдегидных групп не вступает в реакцию, о чем свидетельствует наличие в продукте реакции полос поглощения в области 1650 - 1670 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям связи CO альдегидных групп, и образуется лишь низкомолекулярный полимер (табл. 1, полимер 1). Повышение температуры реакции до 5 - 7°C приводит к некоторому увеличению логарифмической вязкости полимера, однако при этом опять-таки не все альдегидные группы вступают в конденсацию (ср. полимеры 1 и 2). При дальнейшем росте температуры вплоть до 65°C удается получить полимер заданного строения, что подтверждается данными ИК-спектроскопии: исчезновением полосы поглощения при 1680 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям карбонильной группы, и появлением интенсивных полос поглощения при 3400 - 3500 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп (полимеры 3 и 4). При этом наблюдается и некоторый рост молекуллярной массы полимера. В то же время полимер, полученный при 65°C, характеризуется значительно худшей растворимостью в органических растворителях: растворим лишь при длительном нагревании в растворителях амидного типа. При этом полимеры утрачивают растворимость в случае увеличения продолжительности синтеза до нескольких часов при 65°C, по-видимому, за

счет сшивания по гидроксильным группам (полимер 5).

Обращает на себя внимание заметное содержание золы (самария) в продуктах реакции. Это в соответствии с приведенным выше механизмом, по всей видимости, связано с образованием устойчивых координационных соединений самария с образующимся полимером



Этим можно объяснить и невысокий выход полимеров, поскольку такое координационное соединение частично растворяется в разбавленной соляной кислоте. В случае одноядерного терефталевого альдегида стабилизация образующегося ион-радикала, координированного с самарием, вероятно, достигается за счет как бензольного ядра, так и второй альдегидной группы.

Увеличение концентрации диальдегида в растворе в ТГФ с 0.05 до 0.50 моль/л не приводит к возрастанию вязкостных характеристик полимеров, в то же время увеличивается тенденция к образованию координационных соединений с самарием: даже в продуктах, очищенных путем

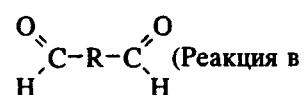


Таблица 2. Полипинаконы на основе ароматических диальдегидов общего формулы

ТГФ; молярное соотношение $\text{SmI}_2 : \text{OHC}-\text{R}-\text{CHO} = 2 : 1$; концентрация мономера 0.05 моль/л для полимеров 1, 2 и 0.03 моль/л для полимера 3; $T = 20^\circ\text{C}$)

Поли- мер, №	-R-	ИК-спектр ν , cm^{-1}	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)			Выход*, %	η_{sp} , дл/г (МП)	ММ
			C	H	Sm			
1		1690 2800 - 3000 3400 - 3500	69.40 70.58	6.56 5.90	0.90 —	33	0.10	15000 (M_w)
2		1690 2800 - 3000 3400 - 3500	69.12 70.58	6.36 5.90	0.40 —	25	0.09	—
3		2800 - 3000	81.10 81.25	8.59 8.44	—	81**	0.08	12000 (M_w)

* Выход полимеров после очистки путем переосаждения из 5%-ного раствора полимера в МП в 0.1 N соляную кислоту.

** Выход неочищенного продукта 100%.

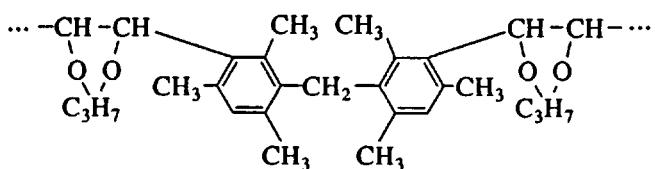
переосаждения, содержится самарий (табл. 1, полимеры 6 и 7).

В сходных условиях были получены полипинаконы из других диальдегидов и SmI_2 . Полимеры заданного строения с высоким выходом удалось получить на основе БГФМ (один из примеров представлен в табл. 2). Их строение подтверждено ИК-спектроскопией (отсутствием полосы поглощения при 1690 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям CO альдегида, и наличием интенсивных полос поглощения при $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям групп OH). По данным элементного анализа, очищенные продукты реакции содержат углерод и водород в количествах, соответствующих расчетным, зала в них полностью отсутствует. Это, по-видимому, обусловлено тем, что побочные процессы, затрагивающие OH-группы, подавлены вследствие стерических факторов, а также вследствие того, что взаимное влияние альдегидных групп в таком случае ослаблено. Меньшая ММ образующихся полимеров может быть обусловлена более низкой концентрацией исходного мономера из-за его ограниченной растворимости в ТГФ.

Синтезированные полимеры представляют собой порошкообразные вещества белого цвета (на основе БГФМ) и желтого цвета (на основе тере- и изофталевого альдегидов). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, они имеют аморфную структуру. Температура размягчения полученных полимеров, по результатам термомеханических испытаний, составляет $160 - 190^\circ\text{C}$.

температура 5%-ной потери массы на воздухе – $200 - 230^\circ\text{C}$, причем наиболее высокими температурами размягчения и начала термодеструкции характеризуются полипинаконы на основе БГФМ. Отличительным качеством синтезированных полимеров является их растворимость в ряде органических растворителей. При этом наличие метильных заместителей в бензольных ядрах улучшает растворимость в органических растворителях: полимеры на основе БГФМ растворимы в хлороформе и даже в ацетоне.

Эти полимеры интересны как функциональные соединения с точки зрения последующего получения производных по гидроксильным группам, например реакцией с изоцианатами и т.д., координации с металлоорганическими соединениями, синтеза поли- α -дикетонов путем окисления. В частности, нами показана возможность модификации таких полимеров реакцией с альдегидами. Так, взаимодействием полипинакона на основе БГФМ с масляным альдегидом получены полимеры следующего строения:



В результате реакции наблюдалось некоторое увеличение логарифмической вязкости полимеров, а также рост температуры начала разложения по сравнению с исходными в среднем на $\approx 80^\circ\text{C}$.

Модифицированные таким образом полимеры хорошо растворимы в различных органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

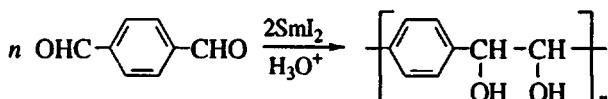
Тере- и изофталевый альдегиды, БГФМ очищали вакуум-сублимацией ($T_{\text{мл}} = 115 - 116$, 94 - 96 и 144 - 145°C соответственно отвечают литературным данным [10]). Дийодметан марки "Merck" очищали известным способом [11]. Металлический самарий марки М-1, содержащий 99.9% основного вещества (соответствует ТУ 40-79), измельчали до порошкообразного состояния. Для синтеза полимеров использовали ТГФ ($T_{\text{кпп}} = 64.5^{\circ}\text{C}$), очищенный по известной методике [11], дополнительно осущененный над молекулярными ситами 12 и 3 Å, при этом содержание влаги, по Фишеру, не превышало 9×10^3 мас. %. Масляный альдегид очищали перегонкой в токе инертного газа ($T_{\text{кпп}} = 74.8^{\circ}\text{C}$, что соответствует литературным данным [12]).

Полипинаконы синтезировали из ароматических диальдегидов (изо- и терефталевого, БГФМ) и SmI₂, который брали в количествах 2 моля на 1 моль исходного мономера (из расчета 1 моль на 1 альдегидную группу), в среде ТГФ в атмосфере сухого аргона при 0 - 65°C в течение от 30 мин до нескольких часов. Гидролиз проводили в 0.1 N HCl, предварительно продутой аргоном.

Анализ полученных продуктов осуществляли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20, используя полимер в виде таблеток с KBr. Термостойкость полимеров оценивали методом ТГА на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Термомеханические кривые полипинаконов снимали по обычной методике [13] при скорости нагревания 1.5 град/мин. Температуру размягчения определяли как точку пересечения касательных к термомеханической кривой в области появления значительных деформаций полимера при напряжении 0.08 МПа. Логарифмическую вязкость η_{ln} определяли для раствора 0.05 г полимера в 10 мл МП при 25°C.

M_w рассчитывали из данных седиментации в ультрацентрифуге (скорость вращения ротора 40000 об/мин) и светорассеяния.

Ниже приведена методика синтеза полипинакона на основе терефталевого альдегида и SmI₂.



В круглодонную колбу емкостью 150 мл (с трехходовым краном и магнитной мешалкой), предварительно прокаленную в вакууме и заполненную аргоном, загружали 3.00 г (0.02 моля) металлического самария и медленно прикалывали 0.81 мл (0.01 моля) дийодметана в 100 мл ТГФ при

постоянном перемешивании в атмосфере аргона при 20°C. К полученному 0.1 М раствору SmI₂ в ТГФ при 5 - 7°C в течение 10 мин прикалывали раствор 0.34 г (0.025 моля) терефталевого альдегида в 6 мл ТГФ. Наблюдалось изменение окраски реакционной массы от сине-зеленої (Sm²⁺) до темно-коричневой (Sm³⁺). Перемешивание продолжали в течение 30 мин, добавляли 15 мл 0.1 N HCl, перемешивали в токе аргона еще 1 ч и отгоняли ТГФ на роторном испарителе. Полученный продукт отфильтровывали, промывали многократно 0.1 N HCl, водой, этианолом, горячим гексаном, этианолом. Сушили в вакууме при 30°C в течение 8 ч. Выход полимера 0.17 г (50% от теоретического). Полимер очищали от солей самария переосаждением из раствора МП в 0.1 N HCl, промывали 0.1 N HCl, водой, этианолом, сушили в вакууме при 60°C. Выход - 0.12 г (36% от теоретического), $\eta_{\text{ln}} = 0.16$ дL/g, $T_{\text{размягч}} = 180^{\circ}\text{C}$.

Соответствующие ацетали получали конденсацией полипинаконов с альдегидами. Реакция ацеталирования протекает при нагревании и перемешивании реакционной среды в присутствии минеральных кислот в качестве катализаторов. Ниже приведена методика синтеза ацетала на основе БГФМ и масляного альдегида.

В двухгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, трубкой для подачи аргона и обратным холодильником, соединенным со счетчиком пузырьков, загружали 0.35 г (1.14×10^{-3} моля) полипинакона, 0.10 мл (1.14×10^{-3} моля) масляного альдегида, 4 мл ТГФ (в расчете на 10%-ную концентрацию полимера), 2 капли концентрированной HCl. Реакционную смесь нагревали до 65°C при постоянном перемешивании и пропускании аргона и выдерживали в течение 2.5 ч при кипении ТГФ.

Полимер выделяли осаждением в воду. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали водой, этианолом и сушили в вакууме при 80 - 100°C в течение 8 ч. Выход полимера 0.28 г (77% от теоретического), $\eta_{\text{ln}} = 0.13$ дL/g (0.05 г/10 мл МП, 25°C). Температура размягчения составляла 185°C, температура начала уменьшения массы на воздухе 285°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Long J.R. // Aldrichim. 1985. V. 18. № 4. P. 87.
- Kagan H.B., Namy J.L. // Tetrahedron. 1986. V. 42. № 24. P. 6573.
- Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А., Брандукова Н.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1480.
- Brandukova N.E., Vygodskii Ya.S., Vinogradova S.V. // Acta Polymerica. 1991. V. 42. № 2/3. P. 82.
- Брандукова Н.Е., Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Металлорг. химия. 1992. Т. 5. № 6. С. 1251.

6. Namy J.L., Souuppe J., Kagan H.B. // Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. № 8. P. 765.
7. Nallaiah C. // J. Polym. Mat. and Int. J. 1986. V. 3. № 1. P. 11.
8. Cooke A.W., Wagener K.B. // Synthetic Metals. 1989. V. 29. P. 529.
9. Kagan H.B. // New J. Chem. 1990. V. 14. № 67. P. 453.
10. Словарь органических соединений / Под ред. Хейльброна И., Бенбери Т.М. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 3.
11. Girard P., Namy J.L., Kagan H.B. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. P. 2693.
12. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
13. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. С. 352.

Synthesis and Properties of Polypinacols Prepared by the Reaction of Aromatic Dialdehydes with Samarium Diiiodide

N. E. Brandukova, Ya. S. Vygodskii, and S. V. Vinogradova

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Polypinacols were first prepared by the reaction of aromatic dialdehydes with samarium diiodide in THF under mild conditions. The effects of reaction conditions and dialdehyde nature on the chemical structure, MM, and yield of polymers were studied. The availability of the reactive α -dihydroxyl groups made it possible to carry out reactions in the macromolecular chains of these polymers, in particular, acetalation with aldehydes. Solubility, thermal, and molecular-mass characteristics of both starting and modified polymers were evaluated.