

УДК 541.64:542.954

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ- α -ДИКЕТОНОВ¹

© 1996 г. Н. Е. Брандукова, Я. С. Выгодский, Т. В. Стрелкова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.12.95 г.

Изучено влияние соотношения реагентов, их концентрации, способа введения и продолжительности реакции дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилоксида с йодистым самарием на строение образующихся полимеров. При добавлении дихлорангидрида к раствору SmI₂ получены разнозвенные полимеры с равным содержанием α -дикетонных и α -гидроксикетонных групп. Обратный порядок введения реагентов и увеличение их концентрации сопровождаются ростом содержания α -дикетонных групп в полимере и увеличением ММ полимера.

Ранее нами было описано получение поли- α -дикетонов реакцией дихлор- и дифторангидридов ароматических дикарбоновых кислот с SmI₂ [1–3].

Было показано, что наряду с α -дикетонными группами полимеры содержат в своем составе α -гидроксикетонные группы и в некоторых случаях сложноэфирные связи, соотношение между которыми можно изменять, варьируя условия ион-радикальной поликонденсации. Цель настоящей работы – более подробное исследование влияния условий реакции на соотношение α -дикетонных и α -гидроксикетонных групп в полимере методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹³C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлорангидрид 4,4'-оксидибензойной кислоты (хлорангидрид 4,4'-дикарбоксидифенилоксида) (ХАДФО) получали по известной методике из соответствующей дикарбоновой кислоты и свежеперегнанного тионилхлорида и очищали перекристаллизацией из гексана с последующей сублимацией в вакууме; $T_{\text{пп}} = 91\text{--}92^\circ\text{C}$ соответствовала литературным данным [4].

Йодистый метилен фирмы "Aldrich" (содержание основного вещества 99%) очищали водным раствором тиосульфата натрия и водой, сушили над прокаленным сульфатом магния, перегоняли в вакууме над медной стружкой.

Металлический самарий марки М-1, содержащий 99.9% основного вещества (соответствует ТУ-48-4207-72), измельчали до порошкообразного состояния непосредственно перед синтезом. SmI₂ получали реакцией металлического самария с йодистым метиленом в безводном ТГФ в атмосфере сухого аргона по известным методикам в виде 0.1 M раствора [5] и в виде суспензии [6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08082а).

Синтез полимеров осуществляли, используя два способа введения реагентов – "нормальный" и "обратный".

"Нормальный" способ введения реагентов (пример)

В колбу с двухходовым краном и магнитной мешалкой в противотоке аргона загружали 3.25 г (0.021 моля) порошка металлического самария, 20 мл свежеперегнанного ТГФ и в течение 30 мин прикалывали раствор 1.61 мл (0.02 моля) йодистого метиlena в 20 мл ТГФ при постоянном перемешивании в токе сухого аргона. Сначала наблюдалось выпадение осадка зеленого цвета, который большей частью растворялся и окраска постепенно становилась интенсивного сине-зеленого цвета. К полученной суспензии в течение 10 мин прикалывали раствор 1.47 г (0.005 моля) ХАДФО при 5–7°C в токе сухого аргона. В конце прикалывания наблюдалось изменение окраски реакционной массы от сине-зеленой [Sm(II)] до светло-коричневой [Sm(III)]. Перемешивание продолжали 10 мин при данной температуре, прекращали охлаждение и перемешивали реакционную массу еще 2–5 мин. Полимер выделяли осаждением в 0.1 N HCl. Выпавший осадок отфильтровывали, многократно промывали 0.1 N HCl, водой до нейтральной реакции, этанолом, горячим гексаном, этанолом и сушили в вакууме при 70°C. Выход полимера 1.12 г (~100%). Полимер дополнительно очищали от возможных остатков неорганических солей переосаждением из раствора в N-метилпирролидоне (МП) в 0.1 N HCl, промывали многократно 0.1 N HCl, этанолом, сушили в вакууме при 70°C. Выход полимера 0.89 г (80% от теоретического). Логарифмическая вязкость η_{\log} раствора 0.05 г полимера в 10 мл МП при 25.0°C составляет 0.09 дL/g.

*"Обратный" способ введения реагентов
(пример)*

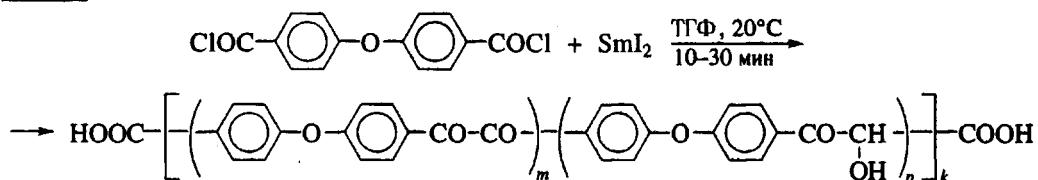
В круглодонную колбу емкостью 100 мл с двухходовым краном и магнитной мешалкой, тщательно высущенную и заполненную аргоном, загружали 2.71 г (0.018 моля) порошка металлического самария. В капельной воронке растворяли 0.81 мл (0.009 моля) йодистого метилена в 90 мл свежеперегнанного ТГФ, полученный раствор в течение 1 ч при постоянном перемешивании в токе аргона при 20°C добавляли к металлическому самарию. При отсутствии в реакционной системе следов кислорода, влаги и т.п. синяя окраска появлялась сразу же, а по окончании прикапывания йодистого метилена получался раствор йодистого самария интенсивного темно-синего цвета. Полученный раствор SmI₂ передавливали аргоном через стеклянную трубку с фильтром на конце в двухгорлую колбу, содержащую раствор 0.664 г (0.0225 моля) ХАДФО в 5 мл ТГФ. Передавливание осуществляли в течение 7 мин, при этом окраска реакционной массы менялась от сине-зеленой [Sm(II)] до желто-коричневой. Пере-

мешивание продолжали 30 мин. К реакционной массе добавляли 15 мл 0.1 N HCl, упаривали на роторном испарителе, выпавший осадок отфильтровывали, промывали многократно 0.1 N HCl, водой, этанолом и сушили в вакууме при 60°C. Выход полимера 0.52 г, $\eta_{\text{лог}} = 0.23 \text{ дL/g}$.

ИК-спектры мономеров и полимеров в таблетках с KBr регистрировали на спектрометре UR-20. Спектры ЯМР ¹³C записывали в DMSO-d₆ на спектрометрах "Bruker AMX-400" и "Bruker WP-200 SY" с рабочими частотами 79.46 и 50.32 МГц соответственно. Для количественного измерения интенсивностей спектры ЯМР ¹³C (¹H) снимали с импульсным подавлением, исключающим ядерный эффект Оверхаузера, с длительными задержками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение закономерностей образования поли- α -дикетонов проводили на примере реакции ХАДФО с SmI₂



Синтезированные полимеры имеют аморфную структуру, температуру размягчения ~190°C (данные термомеханических испытаний), температуру начала уменьшения массы на воздухе ~300°C (ТГА), хорошо растворимы в различных органических растворителях.

Ранее при изучении модельной реакции бензоилхлорида с SmI₂ было показано, что наряду с основным продуктом (бензилом) образуются продукты его восстановления йодистым самарием – бензоин и гидробензоин, а также парафин [1]. Исходя из этого возможно образование в зависимости от условий реакции разнозвездных полимеров, содержащих в своем составе –CO–CO–, –CO–CH(OH)–, –CH(OH)–CH(OH)– и другие фрагменты, также

способные к различным химическим превращениям. Поэтому для идентификации строения полимеров методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹³C были изучены простейшие соединения, моделирующие звенья полимера, а именно, бензил, бензоин, гидробензоин.

В ИК-спектре бензила имеется полоса при 1690 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям групп CO дикетона. В ИК-спектре бензоина наряду с ней появляются полосы поглощения при 2940 и 3400 см⁻¹, связанные с валентными колебаниями групп –CH– и OH соответственно. В ИК-спектре гидробензоина отсутствует полоса поглощения при 1690 см⁻¹ и имеются интенсивные полосы при 2910 и 3400 см⁻¹ метиновой и гидроксильной групп. Спектры ЯМР ¹³C перечисленных соединений приведены на рис. 1, а отнесение соответствующих сигналов содержится в табл. 1. На рис. 2 представлен спектр ЯМР ¹³C поли- α -дикетона на ХАДФО. Отнесение сигналов сделано на основании данных табл. 1 и известных значений хим. сдвигов [7, 8].

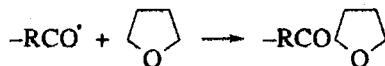
Было изучено влияние продолжительности реакции, концентрации и мольного соотношения реагентов, а также способа их введения на строение и ММ образующихся полимеров. Как видно

Таблица 1. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹³C модельных соединений

Соединение	Атом углерода группы	Хим. сдвиг ¹³ C, м. д.
Бензил	–CO–CO–	194.3
Бензоин	–CO–	197.7
	–CH(OH)–	75.2
Гидробензоин	–CH(OH)–CH(OH)–	76.6

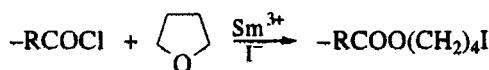
из табл. 2, полимер содержит приблизительно одинаковое количество α -дикетонных и α -гидроксикетонных групп. Присутствие в системе металлического самария, также являющегося сильным восстановителем, по-видимому, ускоряет процесс дальнейшего восстановления образующихся α -дикетонных групп SmI_2 . Расщепление сигнала при ~ 77 м. д. и появление сигнала с большим хим. сдвигом может быть связано как с образованием гидробензоиновых фрагментов, так и со структурными деформациями: взаимное пространственное расположение структурных элементов, т.е. групп $-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-$ и $-\text{CO}-\text{CO}-$ относительно друг друга в одном звене и вдоль основной полимерной цепи может быть различным. Учитывая небольшое смещение сигналов (менее 1 м. д.), расщепление сигнала метинового углерода, как и расщепление сигнала карбонильного углерода (194 м. д.), может быть обусловлено неоднородностью стереохимической конфигурации цепи полимера. На рис. 3 приведен ИК-спектр полимера и гидробензоина. При большом количестве гидробензоиновых фрагментов в полимерной цепи полосы при 3450 и 2910 см^{-1} должны были бы быть более интенсивными.

Следует отметить, что образующиеся полимеры имеют невысокую ММ, что может быть связано с низкой концентрацией раствора мономера в ТГФ и реакцией обрыва цепи путем отрыва водорода от ТГФ [9] при добавлении хлорангидрида ко всему объему восстановителя



Однако увеличение концентрации мономера (при этом реакция протекает в гетерогенных условиях из-за низкой растворимости SmI_2 в ТГФ) при "нормальном" способе введения реагентов не привело к заметному возрастанию ММ полимера, соотношение α -дикетонных и α -гидроксикетонных групп в полимере составляло 1 : 1 (табл. 2, образец 2).

Ранее было показано, что добавление раствора хлорангидрида к раствору SmI_2 , отфильтрованному от металлического самария, даже при избытке SmI_2 приводит к образованию полимера, содержащего, по данным ИК-спектроскопии, аномальные сложноэфирные звенья, появление которых, по-видимому, связано с тем, что быстро накапливающийся Sm(III) катализирует расщепление цикла ТГФ; при этом в присутствии хлорангидрида возможно образование сложного эфира по схеме [2]



В связи с этим в настоящей работе был впервые использован "обратный" порядок введения

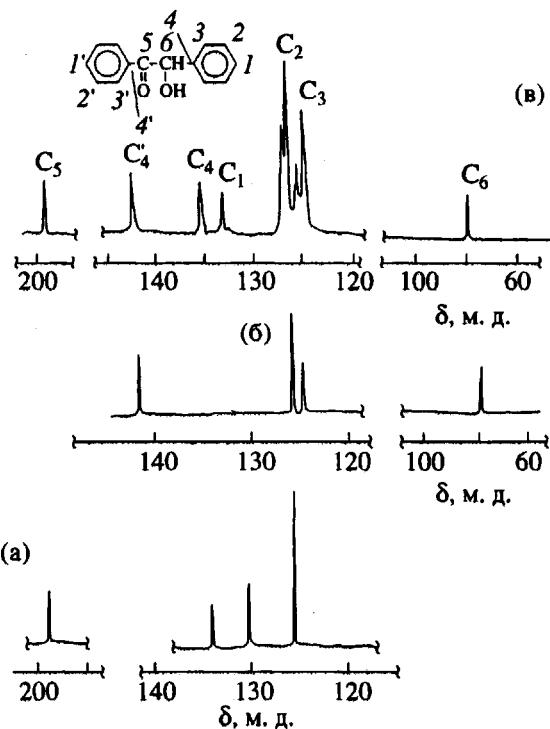


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C бензила (а), гидробензоина (б) и бензоина (в).

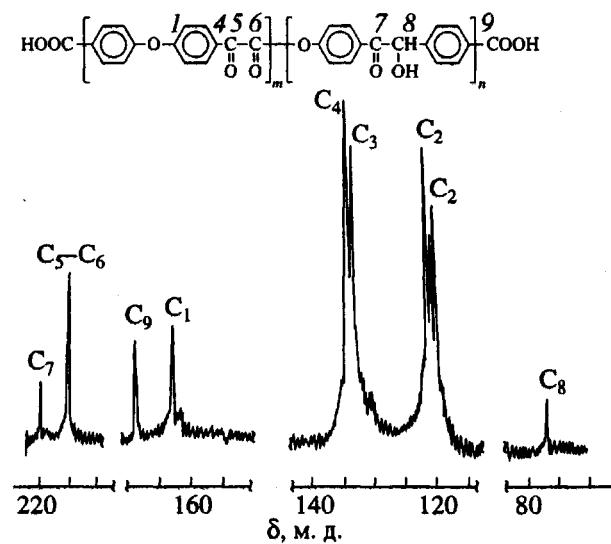


Рис. 2. Общий вид спектра ЯМР ^{13}C поли- α -ди-кетона на основе ХАДФО.

реагентов: фильтрованный раствор йодистого самария добавляли постепенно к хлорангидриду, растворенному в ТГФ. Такой прием, с одной стороны, препятствует быстрому накоплению Sm(III) , с другой стороны, реакция при этом начинается при большей концентрации мономера в растворе. В ИК-спектре полимера, полученного таким

Таблица 2. Влияние условий реакции ХАДФО с SmI_2 на соотношение α -дикетонных и α -гидроксикетонных групп в полимере

Образец №	Условия реакции				$\eta_{\text{лог}}$, дL/g	Атом углерода	Хим. сдвиг ^{13}C , м. д.	Интегральная интенсивность	$m : n$
	мольное соотношение $\text{SmI}_2 : \text{ХАДФО}$	время, мин	$T, ^\circ\text{C}$	концентрация, моль/л					
“Нормальный” способ введения реагентов									
1	4 : 1	10	5–7	0.03	0.09	C_5-C_6	193.4 194.6	0.8	1 : 1
						C_7	197.7	0.3	
						C_8	76.5; 77.1	0.5	
2	4 : 1	30	5–7	0.13	0.12	C_5-C_6	195.6	0.5	1 : 1
						C_7	200.2	0.5	
						C_8	78.9		
“Обратный” способ введения реагентов									
3	4 : 1	30	20	0.3–0.03	0.23	C_5-C_6	194.4 192.8	1.0 0.4	2.5 : 1.0
						C_7	198.2		
						C_8	75.5; 77.0	0.4	
4	4 : 1	10	20	0.3–0.03	0.20	C_5-C_6	195.1 193.2	1.0	5 : 1
						C_7	199.2	0.2	
						C_8	76.9	0.2	
5	2.8 : 1.0	30	20	0.3–0.03	0.18	C_5-C_6	196.2 194.7 193.6	1.0	

путем, отсутствуют полосы поглощения при 1720–1730 cm^{-1} (группы CO сложного эфира). При этом наблюдается заметное возрастание вязкости полимера (табл. 2, образец 3). Согласно данным ЯМР, соотношение групп $-\text{CO}-\text{CO}$ и $\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}$ в полимере увеличивается в пользу первых.

Уменьшение продолжительности реакции с 30 до 10 мин при прочих равных условиях приводит к заметному росту содержания α -дикетонных групп (табл. 2, образец 4), что также может быть связано с уменьшением вклада реакции восста-

новления образующихся кетогрупп под действием SmI_2 .

Для получения исключительно поли- α -дикетонов синтезированные полимеры окисляли HNO_3 [10]. При этом в спектре ЯМР исчезали сигналы углерода гидроксикетонной группы и появлялись сигналы углерода концевых групп COOH , по-видимому, вследствие расщепления относительно неустойчивых бензоиновых группировок [11], $\eta_{\text{лог}}$ уменьшалась до 0.08 дL/g.

Полимеры, не содержащие гидроксикетонных групп, удалось получить при “обратном” порядке введения реагентов и уменьшении мольного соотношения $\text{SmI}_2 : \text{ХАДФО}$ до 2.8 : 1 (табл. 2, образец 5). В спектре ЯМР полимера отсутствовали сигналы 76 и 197 м. д. Сигнал карбонильного углерода сильно расщеплен, вероятно, из-за различного пространственного расположения групп $\text{CO}-\text{CO}$ относительно друг друга вдоль полимерной цепи. Вместе с тем $\eta_{\text{лог}}$ раствора полимера немного уменьшается, что может быть связано с реакцией обрыва цепи вследствие образования сложного эфира. Об этом свидетельствует появление в ИК-спектре полимера полос поглощения, отвечаю-

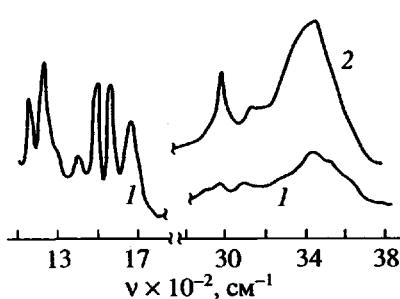


Рис. 3. ИК-спектр поли- α -дикетона на основе ХАДФО (1) и фрагмент спектра гидробензоина (2).

щих сложноэфирной связи, а в спектре ЯМР ^{13}C усиливается сигнал 169 м. д. (сигнал сложноэфирной группы лежит в области 160–180 м. д.).

Для подтверждения структуры была осуществлена блокировка α -дикетонных групп полимера взаимодействием с *o*-фенилендиамином. В спектре ЯМР такого полимера сигналы в области 194–196 м. д. исчезают, а появляется сигнал 153 м. д., характерный для хиноксалиновых углеродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А., Брандукова Н.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1480.
2. Brandukova N.E., Vygodskii Ya.S., Vinogradova S.V., Raubach H. // Acta Polymerica. 1991. B. 42. № 2/3. S. 82.
3. Брандукова Н.Е., Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Металлоорган. химия. 1992. Т. 5. № 6. С. 1251.
4. Partidge C.W. // J. Pharm. Pharmacol. 1952. V. 4. P. 533.
5. Kagan H.B., Namy J.L. // Tetrahedron. 1986. V. 42. № 24. P. 6573.
6. Molander G.A., Hahn G. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 7. P. 1135.
7. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1978. С. 292.
8. Pom G.-K., Келлер Ф., Шнейдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987. С. 380.
9. Kagan H.B., Namy J.L., Girard P. // Tetrahedron. 1981. № 9. Suppl. 1. P. 175.
10. Nallaiah C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3107.
11. Stickney K.W., Glass T., Riffle J.S. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 531.

Regularities of the Formation of Poly(α -diketone)s

N. E. Brandukova, Ya. S. Vygodskii, and T. V. Strelkova

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

Abstract—Effects of the ratio between the reagents, their concentration, the order of feeding the reagents, and the duration of reaction between 4,4'-oxybis(benzoic acid) dichloride and SmI_2 on the structure of the resulting polymers was studied. When the diacid dichloride is added to a SmI_2 solution, the polymers bearing α -diketone and α -hydroxyketone groups are obtained. The reverse order of adding the reagents and an increase in their concentration lead to the rise in the content of α -diketone groups in the polymer and an increase in its molecular mass.