

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА,
СОДЕРЖАЩЕГО ТРИАЦИЛМЕТАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ,
И КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ В ЕГО ЦЕПЯХ¹

© 1997 г. С. С. Скороходов*, А. И. Кольцов*, И. Л. Ушакова*, А. С. Хачатуров**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 12.02.97 г.
Принята в печать 26.02.97 г.

Впервые применена реакция С-ацилирования Na-производных β -кетоэфиров для синтеза полимеров и получен полимер, содержащий триацилметановую группировку. По спектрам ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C установлено, что повторяющееся звено полимера имеет структуру дibenзоилкуссного эфира и подобно ему существует в трех таутомерных формах: кетонной и двух енольных с внутримолекулярными водородными связями енольной бензоильной группы со сложноэфирной (главный таутомер) и второй бензоильной группами. Доля енольных форм снижается при переходе от твердого полимера к растворам.

ВВЕДЕНИЕ

Внутримолекулярные превращения в полимерных цепях, к числу которых относятся как перегруппировки с изменением углеродного скелета, так и различные виды таутомерии, сравнительно плохо изучены. В то же время совершенно очевидно, что эти превращения, изменения строение цепи, могут вызвать изменение свойств полимера. Соответствующий подход, основанный на обратимых изменениях строения вследствие перегруппировок или таутомерных превращений, используется в молекулярной электронике для получения систем, дающих отклик на воздействие внешних факторов: излучений, полей различной природы [1].

Широко известна область прототропной изомерии и более всего кето-енольной таутомерии. Среди наиболее распространенных объектов исследований – β -дикарбонильные соединения, таутомерные превращения которых хорошо изучены [2–4]. Полимеры с β -карбонильными фрагментами в боковых группах были получены рядом авторов [5, 6]. Исследование таутомерного равновесия в полимерах показало, что в сравнимых условиях структура енольной формы и положение равновесия обычно близко к таковому в соединениях, моделирующих мономерное звено [5, 6].

Начало синтеза полимеров, содержащих β -дикарбонильные группировки в основной цепи, было положено работами Платэ и сотрудников [7]. Ими была использована реакция поликонденсации, приводящая к образованию β -дикарбонильных групп в процессе роста полимерной цепи. В дальнейшем для синтеза использовали мономеры, заранее содержащие β -дикарбонильную группировку [8]. Главное внимание было сосредоточено на получении комплексов соответствующих полимеров с ионами металлов. На этой основе могут быть получены как специфические сорбенты, так и материалы с задаваемыми оптическими свойствами [1, 9]. Другой синтетический подход связан с реакциями полимеризации кетена или его производных [10] и аллоксиацетиленов [11]. Особенности кето-енольной таутомерии фрагментов, встроенных в основную цепь полимеров, никем не изучены.

Ранее мы предприняли синтез полиэфира, содержащего β -кетоэфирные группы в составе циклогексанового кольца, включенного в основную цепь полимера [12]. Спектроскопическое исследование показало наличие эффекта цепи. Аналогичный эффект был выявлен при исследовании политетрафталоилдиацетодеканата, синтезированного нами реакцией переэтерификации соответствующих мономеров [13]. В обоих случаях наблюдалось снижение степени енолизации в полимерном производном по сравнению с мономером, которое мы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08436).

объяснили дополнительным понижением конформационной энтропии цепи, обусловленным возникновением в последней циклических группировок с внутримолекулярной водородной связью [12].

В настоящей работе была поставлена задача синтеза более сложной структуры цепи, допускающей несколько вариантов енолизации и образования внутримолекулярной водородной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества очищали по стандартным методикам. Мономер терефталоилдиацетоуксусного эфира синтезировали по описанной методике [13]. Полимерное производное получали по той же методике, что и синтез мономера, используя в качестве ацилирующего агента терефталоилхлорид. Реакцию проводили в среде диэтилового эфира при эквимольном соотношении компонентов. Следует строго выдерживать рекомендуемый порядок введения компонентов и температурный режим. Из 2.08 г (6 ммолей) исходного диэфира после переосаждения из хлороформа в этиловый спирт

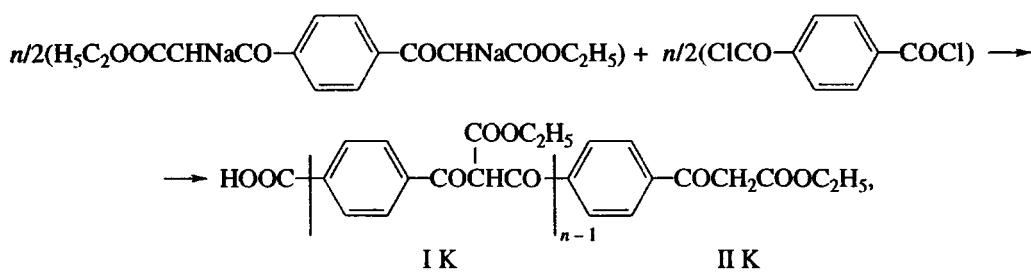
получили 1.8 г белого порошка полимера, выход 54%.

Строение полимера установлено на основании данных спектроскопии ЯМР; степень полимеризации равна 6–10.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C ~0.1 М растворов полимера в CDCl_3 и $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ снимали на спектрометре АМ-500, а спектр ЯМР ^{13}C твердого полимера – на спектрометре СХР-100 (оба фирмы “Bruker”) при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

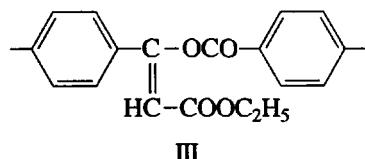
Для синтеза полимера впервые использовали реакцию бисхлорангидрида с бис-С-натриевым производным мономера, содержащего две β -кетоэфирные группы. Реакция идет в типичных условиях С-ацилирования β -кетоэфиров [2, 14]. В качестве мономера был выбран изученный нами ранее терефталоилдиацетоуксусный эфир, в качестве сомономера – терефталоилхлорид. Процесс поликонденсации и строение ожидаемого полимера в кето-форме могут быть представлены следующим образом:



где I K и II K – фрагменты цепи и концевого звена в кето-форме.

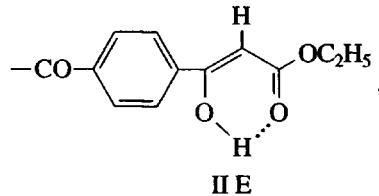
Осложняющим моментом могла быть побочная реакция О-ацилирования, которая обычно сопровождает основной процесс [2].

Спектры ЯМР протонов растворов полимера в CDCl_3 (рис. 1) и $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (таблица) показывают отсутствие заметного количества звеньев – продуктов О-ацилирования



Слабый сигнал 5.7 м. д., расположенный в области виниловых протонов (имеющихся в струк-

туре III) следует приписать концевым звеньям в енольной форме



поскольку в спектрах имеются равный по интенсивности сигнал 12.6 м. д., типичный для енольных протонов бензоилуксусных эфиров, отсутствующий в структуре III. Исходя из относительной интенсивности этих сигналов и учитывая, что в хлороформе доля енола в структурах II близка к 1/3 [13], можно оценить долю концевых групп в цепи, равной 10–15%, что соответствует среднечисленной степени поликонденсации 7–10, если только на одном кольце цепи имеется звено II K или II E. Именно такой случай реализован, видимо, в исследуемом олигомере, поскольку интенсивности сигналов свидетельствуют о приблизительном равенстве

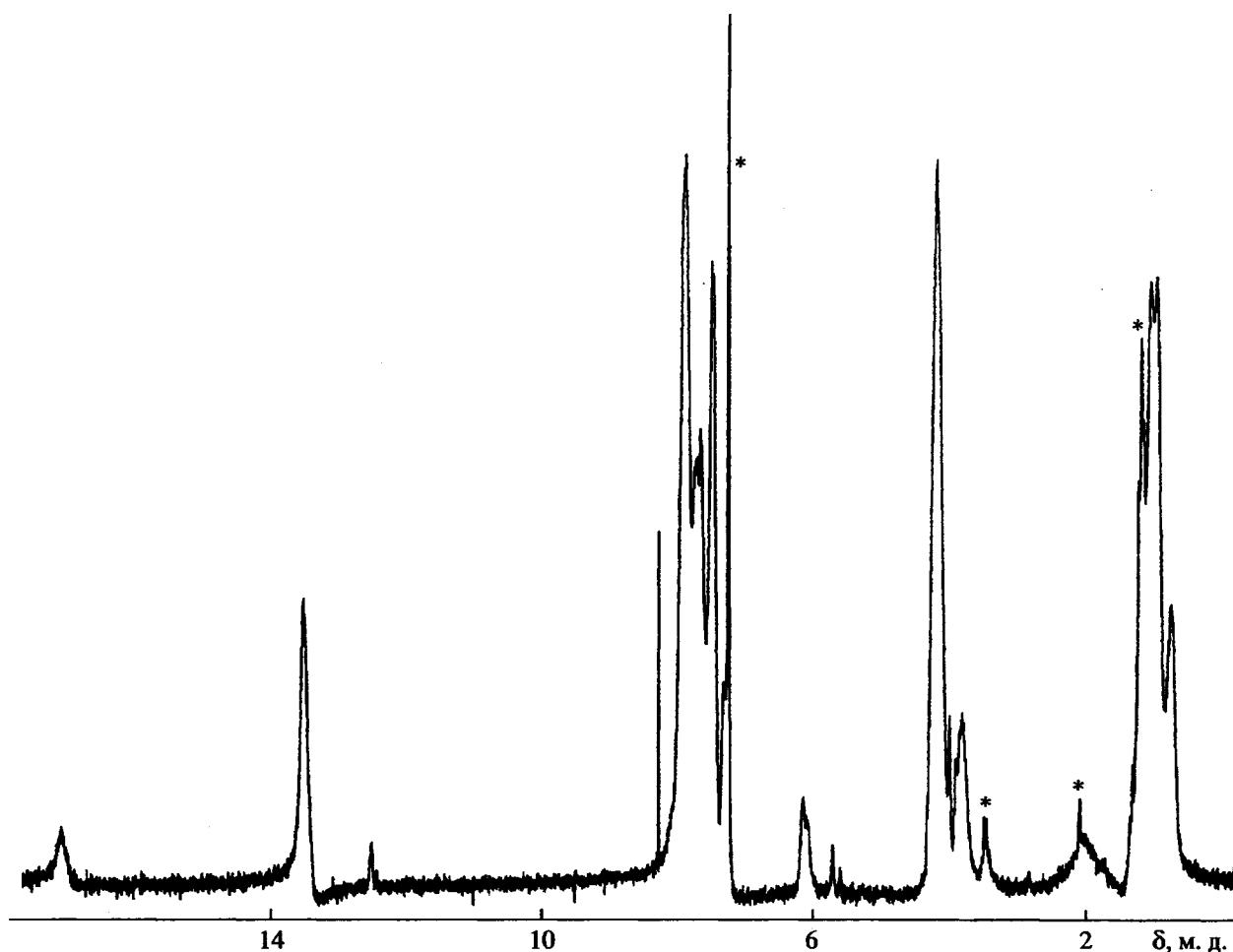
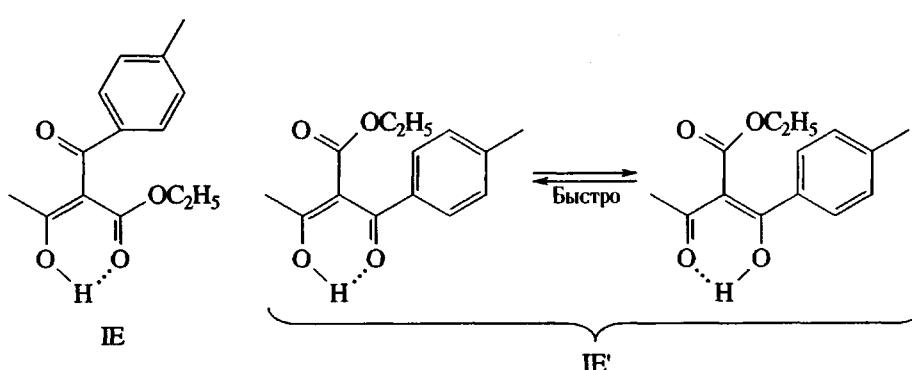


Рис. 1. Спектр ЯМР протонов 0.1 М раствора полимера I в CDCl_3 на частоте 500 МГц. Отнесение сигналов – в таблице и в тексте. Звездочкой помечены примесные сигналы (CHCl_3 , этанола, воды).

числа фениленовых и метильных групп. Сигнал группы COCH_2CO кето-формы ИК следует ожидать вблизи 3.80 м. д.

Судя по спектрам, срединные звенья полимера кроме трикарбонильной формы ИК существуют в

двуих еноольных формах – IE и IE', подобно модельному мономерному соединению – дибензоилуксусному эфиру $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CHCOOEt}$ (IV), спектры ЯМР которого проанализированы в работе [15] (таблица):



Содержание таутомерных форм было изменено по относительным интенсивностям соот-

ветствующих сигналов ЯМР метиновых и еноольных протонов. Как в хлороформе, так и в ДМСО,

Химические сдвиги ЯМР-протонов и содержание таутомерных форм повторяющегося полимерного звена I и соответствующего модельного соединения IV – дibenзоилэтилацетата [15] в 0.1 М растворах при комнатной температуре

Объект	Среда	Химические сдвиги, м. д.									Содержание, %		
		CH			OH			-CH ₂ -			CH ₃		
		K	E	E'	K	E	E'	K	E	E'	K	E	E'
I	CDCl ₃	6.20	13.6	17.2	~4.2	~4.2	3.80	~1.0	~1.0	0.80	20	55	25
IV	CDCl ₃	6.25	13.7	17.5	4.28	4.22	3.93	1.21	0.95	0.84	44	43	13
I	(CD ₃) ₂ SO	7.20	13.5	–	~4.2	~4.2	–	1.1	1.1	–	70	30	~0
IV	(CD ₃) ₂ SO	6.81	–	–	3.83	–	–	0.85	–	–	94	6	~0

Примечание. Прочерк – интенсивность сигналов недостаточна.

полимер I оказывается енолизированным в большей степени, чем модельный триацилметан IV. Главной причиной этого эффекта является наличие в повторяющемся полимерном звене (в отличие от модели IV) электроноакцепторного бензильного заместителя (входящего в соседнее звено) в *para*-положении фениленового ядра. Известно [2, 3], что такие заместители резко усиливают способность к енолизации бензоилуксусных эфиров. Второй причиной повышенного содержания енольной формы в полимере могут быть имеющиеся в цепи препятствия для сольватации таутомерных фрагментов используемыми растворителями, подавляющими енолизацию [2, 3].

Следует отметить близость спектроскопических ($\delta_{\text{он}}$) характеристик обоих енольных таутомеров полимера I и модельного соединения IV. Это свидетельствует о практически одинаковой прочности внутримолекулярных водородных связей в обоих объектах.

Для оценки таутомерного состава твердого полимера I был снят спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения с вращением образца под магическим углом (рис. 2). Наличие сигнала 105.9 м. д. центрального С-атома енолизированного триацильного фрагмента и трех ацильных сигналов, близких по интенсивности, свидетельствует о том, что в твердом полимере доминирует енольный таутомер. Из имеющихся в спектре слабых сигналов при 45 и 3.6 м. д. первый может принадлежать концевому звену ПК.

Таким образом, впервые удалось применить реакцию С-ацилирования Na-производных β -кетоэфиров для синтеза полимеров, с помощью которой получен новый полимер, содержащий триацилметановую группировку. Относительно невысокий выход связан, по-видимому, с протеканием побочной реакции О-ацилирования и процессами деструкции в ходе обработки продукта конденсации.

Авторы выражают глубокую благодарность З.А. Удаловой за проведение синтеза и А.В. Грибанову за съемку спектра ЯМР ^{13}C высокого разрешения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanabusa K., Hashimoto M., Kimura M., Koyama T., Shirai H. // Makromol. Chem. Phys. 1996. B. 197. S. 1853.
2. Henecka H. Chemie der Beta-dicarbonyl-verbindungen Berlin: Springer-Verlag, 1950.
3. Кольцов А.И., Хейфец Г.М. // Успехи химии. 1971. Т.40, № 9. С. 1646.
4. Нейланд О.Я. Строение и таутомерные превращения бета-дикарбонильных соединений Рига: Зиннатне, 1977.
5. Masuda S., Tamida T. // Makromol. Chem. Phys. 1996. B. 196. S. 621.
6. Панарин Е.Ф., Копейкин В.В., Денисов В.М., Кольцов А.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. Т. 3. С. 551.
7. Давыдова С.Л., Рашидова С.Ш., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 150.

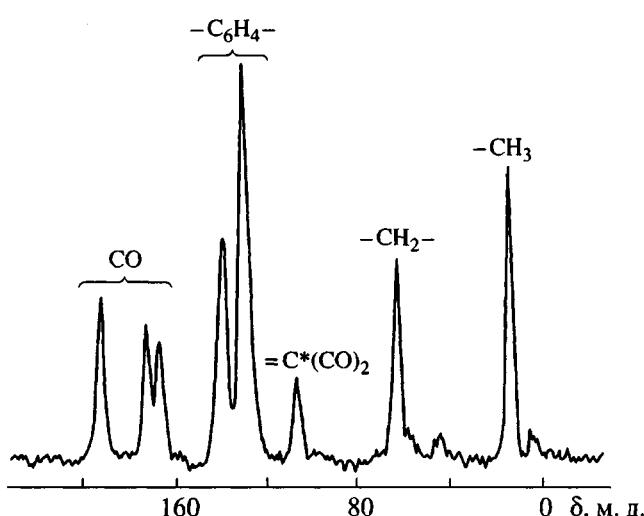


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C с вращением образца под магическим углом твердого полимера I. Скорость вращения 3700 Гц.

8. Hanabusa K., Tanimura Y., Suzuki T., Koyama T., Shirai H. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 2. S. 233.
9. Okamoto Y. // J. Macromol. Sci. Chem. 1987. V. 24. P. 455.
10. Olah G.A., Zadok E., Edler R., Adamson D.A., Kasha W., Prakash G.K.S. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 9123.
11. Shoda S.-I., Komenoi A., Fujika T., Okamura Y., Kabayashi S. // Makromol. Chem. Phys. 1996. B. 197. S. 633.
12. Geller N.M., Gindin V.A., Koltsov A.I., Purkina A.V., Skorokhodov S.S. // Mendeleev. Comm. 1994. № 4. P. 148.
13. Денисов В.М., Кольцов А.И., Скорокходов С.С., Удалова З.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 2053.
14. Berend L., Herms P. // J. Prakt. Chem. B. 1906. V. 74. P. 124.
15. Courtot P., Le Saint J., Platzer N. // Bull. Soc. Chim., France. 1969. № 9. P. 3281.

Synthesis of a Linear Polymer with Triacetylmethane Fragments and Study of Keto-Enole Tautomerism in the Polymer Backbone

S. S. Skorokhodov*, A. I. Kol'tsov*, I. L. Ushakova*, and A. S. Khachaturov**

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber,
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

A reaction of the C-acylation of Na-derivatives of β -ketoesters was used for the first time and a polymer containing triacetyl methane groups was obtained. The results of ^1H and ^{13}C NMR measurements showed that a repeating unit of the polymer has a structure similar to dibenzoylacetic ester and exists in three tautomeric forms, including a ketone and two enole forms. The latter forms have intramolecular hydrogen bonds between the enole benzoyl group and the ester group (main tautomer) or between the two enole benzoyl groups. The proportion of enole forms decreases upon going from a solid polymer to solutions.