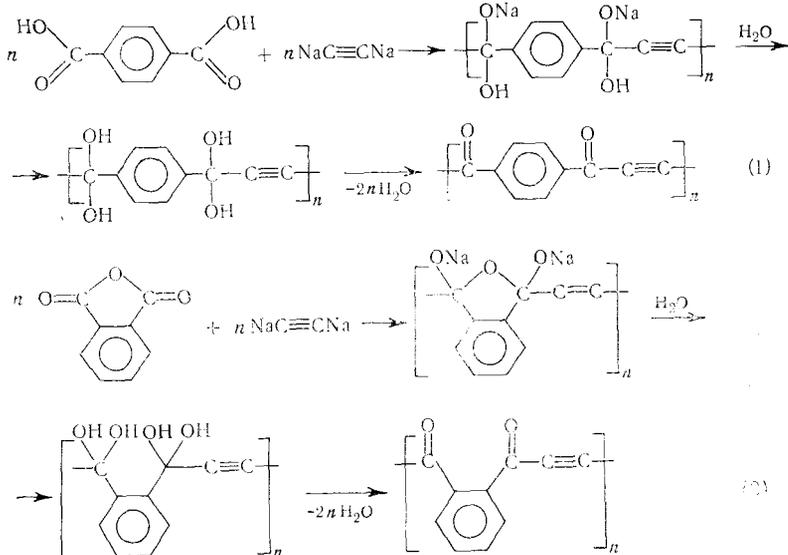


Академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, А. Ф. ЛУНИН, В. В. ФАРАФОНОВ

**СИНТЕЗ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В ЦЕПИ**

До настоящего времени в литературе появились только две работы по синтезу полимеров из карбонильных соединений с металлорганическими производными ацетилена. Первая работа посвящена синтезу полимеров из недоокиси углерода с динатрияцетиленидом ⁽¹⁾, а вторая — синтезу из хинона и его производных с реактивом Иоцича ⁽²⁾. Однако авторы ставили целью получить карбин, имеющий кумуленовую структуру.

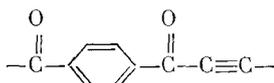
Нами предложен метод получения полимеров, содержащих карбонильную группу и тройные связи в цепи макромолекулы. В качестве мономеров использовались динатрияцетиленид (ДНА) и карбонильные соединения (терефталевая кислота, фталевый ангидрид). Реакции протекают по схемам:



ДНА получали по методике, предложенной в работе ⁽³⁾.

Реакции получения полимеров проводили в интервале температур 180—280° С в колбе. Затем для увеличения молекулярного веса некоторых из получаемых продуктов была проведена вторая стадия в автоклаве при температуре 450°. Получаемые полимеры — порошки черного цвета, нерастворимые в органических растворителях и серной кислоте. Для подтверждения предполагаемой структуры полученные полимеры были охарактеризованы элементарным составом и и.-к. спектрами. Как видно из и.-к. спектра (рис. 1), в области 1680—1720 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса, соответствующая поглощению карбонильной группы. Данные микроанализа имеют удовлетворительную сходимость с вычисленными значениями (табл. 1). Для ряда полимеров были сняты дериватограммы и определено, что все исследуемые полимеры термостойки до 300°.

В табл. 1 представлены данные по изучению электрофизических свойств полученных продуктов. По значениям электропроводности полимеры можно отнести к классу органических полупроводников, хотя в них нет обычного для этого класса чередования кратных связей (двойных и тройных), а наблюдается даже разрыв цепи сопряжения



Очевидно, π -электроны двойной связи карбонильной группы, включаясь в общую систему делокализованных электронов макромолекулы, обеспечивают непрерывность цепи сопряжения у полученных полимеров. Таким образом, карбонильная группа служит как бы мостиком при передаче электронов вдоль цепи. Это предположение можно подтвердить, синтезировав полимер, в котором кислород карбонильной группы был бы замещен, например, на гидроксил. Этому требованию отвечает продукт конденсации терефталового альдегида и ДНА.

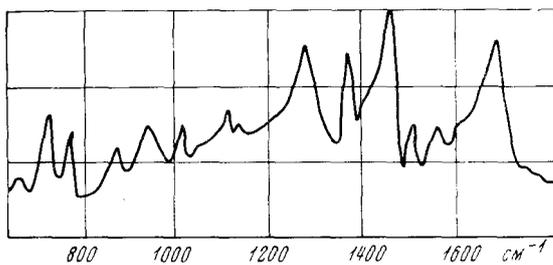
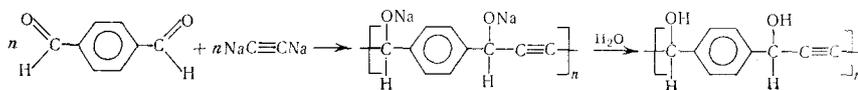


Рис. 1. И-к. спектр полимера, полученного из фталового ангидрида и динатрияцетиленда



Электропроводность полученного полимера $\sigma_{20} = 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Нарушение сопряжения сопровождается и изменением окраски продукта (в светло-коричневый). Полимер растворим в растворах щелочей, что связано с кислотным характером OH-групп в цепи. Данные исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

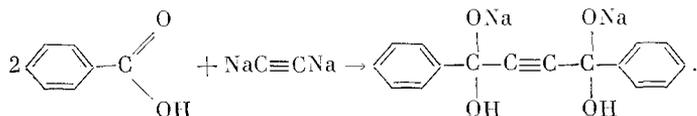
Свойства полученных продуктов

Структура звена полимера	Т-ра получения, °С	Выход, %	σ_{20} , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
1-й мономер (карбонильное соединение)							
	230	8,0	$2,2 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—
	250	38,0	$2,5 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—
	280	52,0	$3,4 \cdot 10^{-12}$	74,7	3,39	76,9	2,56
	180	1,1	$7,2 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—
	230	4,5	$4,0 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—
	250	5,7	$4,4 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
	280	7,2	$7,4 \cdot 10^{-10}$	78,1	3,51	76,9	2,56
	450	—	$3,8 \cdot 10^{-9}$	77,5	3,26	76,9	2,56
	250	51,0	$1,0 \cdot 10^{-10}$	73,7	6,47	75,0	5,00
Модельное соединение							
	78	—	—	56,0	3,89*	55,0	3,00*

Примечание. В качестве 2-го мономера использовался $\text{NaC}\equiv\text{CNa}$.

* Содержание натрия: найдено 16,2%, вычислено 14,7%.

Для подтверждения предполагаемого направления реакции ДНА с описываемыми карбонильными соединениями нами был проведен синтез модельного соединения



Данные микроанализа (табл. 1) и и.к. спектр полученного соединения полностью подтверждают предполагаемую структуру, а следовательно, и направление синтеза. Описываемый метод открывает широкие возможности для получения полимеров с системой сопряженных связей.

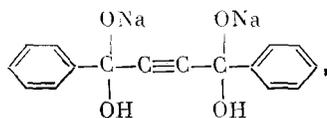
Получение полимера из терефталевой кислоты и ДНА. Реакцию получения полимеров проводили в колбе в среде инертного растворителя (гексадекана). Через реакционную массу пропускали аргон в течение всего синтеза. Температура синтеза от 230 до 280°. По истечении 5 час. смесь отфильтровывали от цетана, промывали серным эфиром. Продукт коричневого цвета переносили небольшими порциями в широкий стакан с водой для омыления групп —ONa и разложения непрореагировавшего карбида. Причем частицы полимера меняют окраску на черную, не растворяясь в воде. Это, видимо, связано с разложением группы —ONa в карбонильную и образованием непрерывной цепи сопряжения. Черный продукт отфильтровывали. Полимер на фильтре промывали горячей водой до исчезновения муты в фильтрате при прибавлении серной кислоты и сушили в вакуумном шкафу при 80°. Выход полимера на вступающую в реакцию терефталевую кислоту от 8 до 52%.

Получение полимера из фталевого ангидрида и ДНА. Синтез полимера осуществляли аналогично описанному выше. Температура синтеза от 180 до 280°. После отделения цетана и обработки серным эфиром непрореагировавшие мономеры удаляли экстрагированием метанолом в аппарате Сокслета. Оставшийся полимер — продукт черного цвета. Выход полимера в зависимости от температуры получения 1,5—12%.

Вторая стадия получения полимеров. Для увеличения молекулярного веса и для улучшения электрофизических свойств продуктов синтеза фталевого ангидрида с ДНА был осуществлен дополнительный прогрев полимеров. После отделения цетана реакционную массу из колбы переносили в толстостенную пробирку и помещали в автоклав, который выдерживали при 450° в течение 5 час. После охлаждения из реакционной массы удаляли непрореагировавшие мономеры, как описано выше.

Получение полимера из терефталевого альдегида и ДНА. Синтез осуществляли аналогично синтезу из терефталевой кислоты. Продукт после отделения цетана обрабатывали водой, причем он полностью растворялся в ней. Полимер высаживали при подкислении в виде осадка желтого цвета. Непрореагировавший альдегид удаляли метиловым спиртом. Выход полимера — 55% от теоретического.

Синтез модельного соединения. Бензойную кислоту растворяли в бензоле и при 76—78° прикапывали во взвесь ДНА в бензоле. Реакцию вели в течение 3 час. при 78°. ДНА брали в избытке для более легкого удаления непрореагировавших мономеров. По окончании реакции бензол отфильтровывали, продукт промывали 4—5 порциями эфира и сушили при комнатной температуре. После этого продукт обрабатывали спиртом для удаления непрореагировавшего ДНА. Полученный продукт — серо-коричневый порошок. Структура полученного соединения



что подтверждено и.-к. спектром и данными микроанализа. Перевести группу —ОНА в карбонил не удалось, так как продукт полностью разлагается водой. При подкислении раствора выпадает белый осадок бензойной кислоты (т. пл. 122°) и выделяется ацетилен.

Поступило
27 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Коршак, А. М. Сладков, Вестн. АН СССР, № 9, 89 (1968). ² А. М. Сладков, Б. В. Локшин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, № 6, 1312 (1968). ³ Я. М. Паушкин, А. Ф. Луниц, В. А. Александрова, Высокомолек. соед., Б11, 18 (1969).