

УДК 547.62

ХИМИЯ

Академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, А. Ф. ЛУНИН, Т. И. НАЗАРОВА,
М. Г. АХМАДЕЕВА

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ НА ОСНОВЕ ДИЛИТИЙПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ранее нами сообщалось о новом методе синтеза полимеров с сопряженными связями по реакции поликонденсации дигалоидопроизводных ароматических углеводородов с динатрийацетиленом ⁽¹⁾.

Данная работа посвящена разработке метода синтеза полимеров с сопряженными связями на основе продуктов присоединения лития к ароматическим углеводородам. Представляет интерес исследовать реакцию поликонденсации дилитиевых производных ароматических углеводородов с дигалоидопроизводными и выяснить возможность применения этой реакции для синтеза полимеров с системой сопряженных связей. Продукты присоединения лития к ароматическим углеводородам (в частности, к нафталину и антрацену) получали присоединением металлического лития к соответствующим углеводородам по обычной методике ⁽²⁾. Реакция проходит с выходом 50—65%, судя по дальнейшим реакциям с диметилсульфатом ⁽³⁾. В качестве второго компонента в реакциях поликонденсации были выбраны различные дигалоидопроизводные: диодэтилен, 1,5-дибромнафталин, 9,10-дибромантрацен.

Синтез полимеров протекает по следующему уравнению:

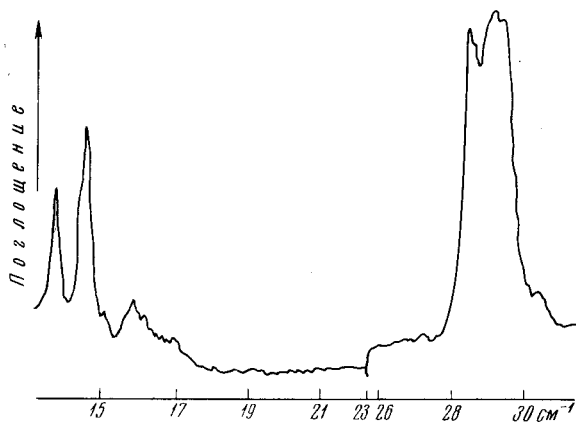
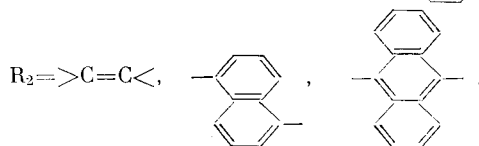
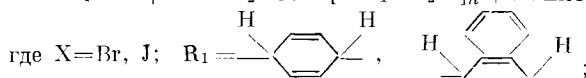
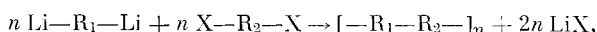
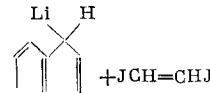
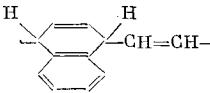
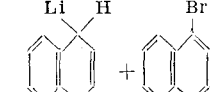
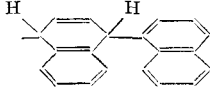
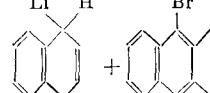
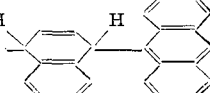
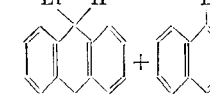
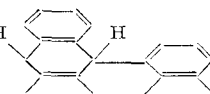
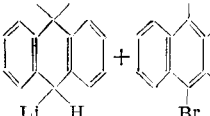
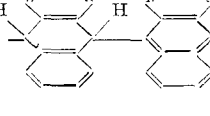


Рис. 1. И.-к. спектр полимера, полученного из 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталина и 1,5-дибромнафталина

Реакцию поликонденсации проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром, устройством для

Таблица 1

Свойства полученных полимеров

Исходные мономеры	Структура звена поли- мера	Т-ра реакции, °С	Выход полимера		С, %		Н, %		Li, %	
			г	% от теории	найде- но	вычисл.	найде- но	вычисл.	найде- но	вычисл.
		150 200	0,4021 0,5500	12,3 15,9	89,29 92,55	92,55 6,82	6,52 0,5	0,93		
		150 200 250	0,8540 2,4186 2,7470	12,9 38,9 68,7	90,03	93,04	6,43 6,18	0,67 0,78		
		150 200 250	1,9609 3,2759 1,8764	23,5 59,0 28,0	91,52	93,81	5,66 5,43	0,82 0,76		
		150 200	0,1742 0,5825	6,3 12,0	91,02	93,73	5,15 5,58	0,4 0,69		
		150 200 250	0,3900 0,5037 0,5580	15,7 20,5 20,5	90,27	94,36	6,65 5,07	1,01 0,57		

Примечание. Продолжительность реакции 5 час.

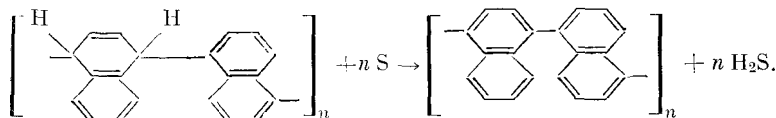
ввода аргона и нисходящим холодильником в инертном растворителе (цетане) в интервале температур 150—200—250° С. В колбу загружали расчетное количество дилитийорганического соединения и постепенно нагревали до температуры реакции. При достижении нужной температуры в реакционную смесь загружали расчетное количество определенного дигаллоидпроизводного и перемешивали в течение 5 час. По истечении 5 час. смесь охлаждали, отфильтровывали от цетана и промывали диэтиловым эфиром. Продукт коричневого цвета переносили в стакан с водой для разложения непрореагировавшего дилитийорганического соединения. Непрореагировавшие мономеры удаляли экстрагированием соответствующим растворителем в аппарате Сокслета. Полимер на фильтре промывали горячей водой от образовавшейся в реакции соли (LiI, LiBr) и сушили в вакуумном шкафу. Выход полимера 6—68%.

Получаемые полимеры — порошки различных оттенков коричневого цвета, нерастворимые в органических растворителях и серной кислоте.

Для подтверждения предполагаемой структуры полимеры были охарактеризованы данными элементарного состава и и.-к. спектрами. Как видно из и.-к. спектра (рис. 1), полосы поглощения в области 3030 и 1600 см⁻¹ говорят о наличии ароматических соединений. Данные микроанализа имеют удовлетворительную сходимость с вычисленными значе-

ниями (табл. 1). Для ряда полимеров были сняты дериватограммы и установлено, что полимеры термостабильны до 300°. Исследование влияния температуры на выход полимера показало, что в большинстве случаев с увеличением температуры выход полимера возрастает. В случае же полимера, полученного поликонденсацией 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталина с 9,10-дибромантраценом был установлен максимум выхода (табл. 1) в исследуемой нами области температур. Увеличение температуры выше 200° ведет к разложению полимера, что обуславливает уменьшение выхода.

Как и следовало ожидать, полученные полимеры обладают низкими значениями электропроводности (10^{-12} ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Этот факт можно объяснить значительной локализацией электронов внутри молекулы, в связи с чем затруднен переход электронов вдоль всей цепи сопряжения. Поскольку в синтезированных полимерах сопряжение нарушено, полимеры подвергались дегидрированию с целью получения полимеров с полностью сопряженной структурой.



Дегидрирование осуществляли путем нагревания с серой в течение 5 час. при 220—230° в инертной среде (цетан). Затем превращенный полимер отфильтровывали от цетана и промывали бензолом и сероуглеродом от остатков серы. Превращенный полимер имел черный цвет, тогда как до реакции наблюдалась более светлая окраска, что свидетельствует об улучшении сопряжения. Это подтверждается данными электронного парамагнитного резонанса. Если в полимерах, полученных из 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталина и 9,10-дибромантрацена и 1,5-дибромнафталина, концентрация неспаренных электронов равна $7 \cdot 10^{19}$ и $3 \cdot 10^{17}$ спин/г, то после дегидрирования $9 \cdot 10^{19}$ и $5 \cdot 10^{19}$ спин/г соответственно.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступило
9 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, В. И. Комиссаров и др. Высокомолек. соед., **Б12**, 1, 53 (1970). ² Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, **1**, 1971, стр. 538. ³ Б. М. Михайлов, Т. К. Козмичская, ДАН, **58**, 811 (1947).