

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОНОЗАМЕЩЕННОЙ АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ В ПОЛИМЕРАХ

М. Г. ЧАУСЕР, В. Д. ЕРМАКОВА, О. Б. МИЩЕНКО, В. С. ГУНОВА
 и М. И. ЧЕРКАШИН

Институт химической физики АН СССР

Поступило 12 X 1972

В последние годы в связи с интенсивными поисками новых полимерных материалов с высокой термической и радиационной устойчивостью, специфическими магнитными, каталитическими и электрофизическими свойствами все большее внимание исследователей привлекают полимеры на основе соединений ацетиленового ряда [1—3].

Одной из задач, которую приходится решать при изучении механизма образования и структуры такого типа полимеров, является определение тройных углерод-углеродных связей. В литературе практически отсутствуют данные по этому вопросу.

Наиболее доступным и простым инструментальным методом определения монозамещенной ацетиленовой связи может быть ИК спектроскопия, а из химических—различные методы, связанные с определением активного водорода в образце.

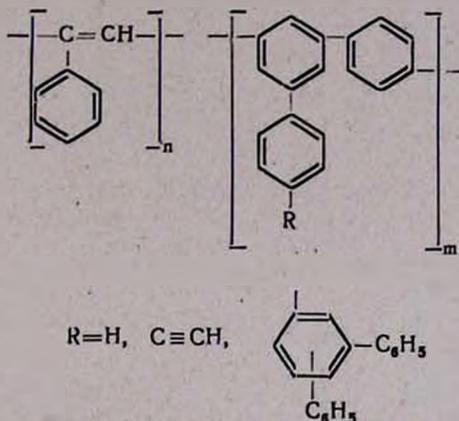
Для низкомолекулярных монозамещенных ацетиленовых производных разработаны методы определения активного водорода под действием магнийорганических соединений (метод Чугаева-Церевитинова и его модификация Ротом [4—6]), литийалюминийгидрида [6,7] и натрийдиэтилалюминийгидрида [8,9], а также указывается возможность определения монозамещенной ацетиленовой связи титрованием азотнокислым серебром [10].

Рассмотрение литературных данных позволяет прийти к выводу, что реакция даже между низкомолекулярными монозамещенными ацетиленовыми соединениями и реактивом Гриньяра в ряде случаев протекает неколичественно [9]. Использование LiAlH_4 для аналитических целей в данном случае затруднительно из-за длительности протекания реакции [11]. Успешное проведение анализа, т. е. уменьшение продолжительности реакции связано, возможно, с использованием алюмогидридов других щелочных металлов [11].

В недавно появившемся сообщении Мацояна с сотр. метод ИК спектроскопии был успешно использован для определения монозамещенной ацетиленовой связи в продуктах окислительной дегидрополиконденсации α, ω -диацетиленовых соединений [12].

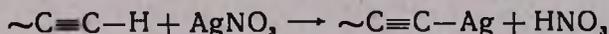
В связи с изложенным нами на примере продуктов сополимеризации *l*-диэтилнитлбензола с фенилацетиленом рассмотрена возможность коли-

качественного определения монозамещенной ацетиленовой связи в полимерах методом ИК спектроскопии, а также по реакции с AgNO_3 и $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}_2]$ (аланатом). Сополимеры, полученные на каталитической системе $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3-\text{TiCl}_4$ в бензоле при 40° и различных соотношениях Al/Ti , имели брутто-состав



Количественный ИК анализ сополимеров, основанный на измерении абсолютных значений интенсивности полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{C}-\text{H}$ (3310 см^{-1}) с использованием градуировочной кривой зависимости оптической плотности указанной полосы от концентрации выбранного в качестве эталона *n*-диэтилбензола, проводили на приборе UR-20. Для построения градуировочной кривой готовили растворы *n*-диэтилбензола различной концентрации в CCl_4 ($1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2} \text{ г-моль/л}$). Для измерения оптической плотности готовили растворы сополимеров в CCl_4 концентрации примерно 10^{-2} г-моль/л .

Количество монозамещенных ацетиленовых связей в сополимерах по реакции с AgNO_3 определяли следующим образом. К раствору образца в растворителе, смешивающемся с водой (спирт, диоксан), добавляли избыток водного раствора AgNO_3 и затем выделившуюся по реакции HNO_3 оттитровывали щелочью (NaOH):



Титрование проводили на приборе „Radiometer“ (Дания).

Микроопределение монозамещенных ацетиленовых связей в сополимерах аланатным методом проводили по описанной методике [9].

Полученные различными методами результаты представлены в таблице и свидетельствуют о возможности определения монозамещенных тройных углерод-углеродных связей в полимерных соединениях методом ИК спектроскопии, а также по реакции с AgNO_3 и аланатом.

Таблица

Количество монозамещенных ацетиленовых связей в сополимерах *n*-диэтилбензола с фенилацетиленом (мольное соотношение $Al:Ti=1:1^*$) в трех образцах

M_n		Количество $-C\equiv C-H$ на макромолекулу			
фракция А	фракция Б	по ИК данным		титрованием $AgNO_3$	
		фракция А	фракция Б	фракция А	фракция Б
1180	3580	3,64	3,00	3,42	2,64
1840	3640	2,25	2,60	1,89	2,25
1180	3700	1,02	0,95	0,99	0,90

* Аналогичные результаты получены и для сополимеров, синтезированных при других мольных соотношениях $Al:Ti$, а также при определении тройных связей аланатным методом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Чаусер, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Усп. хим., 41, 1494 (1972).
2. М. И. Черкашин, Г. И. Банцырев, М. Г. Чаусер, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, ИХФ АН СССР, М., 1970, стр. 126.
3. М. J. Beneš, M. Janic, J. Peška, Chem. Listy, 64, 1094 (1970).
4. H. Roth, Mikrochemie, 11, 140 (1932).
5. Губен-Ведль, Методы органической химии, т. II, Изд. 4-ое, М., 1963, стр. 302.
6. Б. Бобранский, Количественный анализ органических соединений, М., 1961, стр. 172.
7. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т. II, М., 1970, стр. 163.
8. W. Merz, Z. analyt. Chem., 181, 147 (1961).
9. K. Müller, W. Merz, Z. analyt. Chem., 239, 151 (1968).
10. G. Eglinton, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1953, 3052.
11. Л. Л. Иванов, В. В. Гавриленко, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, Серия хим., 1981, 1989.
12. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацюян, Высокомолекулярное соединение, Б13, 350 (1971).