



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1655302** **A3**

(51)5 C 08 G 61/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 4027650/05
(22) 17.06.86
(31) Р 3531600.4
(32) 04.09.85
(33) DE
(46) 07.06.91. Бюл. № 21
(71) Вакер-Хеми (DE)
(72) Херманн Бройнлинг и Райнхард
Йира (DE)
(53) 678.83.02(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 153563, кл. C 08 G 61/02, 1961.
Авторское свидетельство СССР
№ 444418, кл. C 08 G 61/12, 1977.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С СО-
ПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ
(57) Изобретение относится к полимер-
ной химии, а именно к способу получе-

Изобретение относится к полимер-
ной химии, а именно к способу получе-
ния полимеров с сопряженными двойны-
ми связями, которые могут быть исполь-
зованы в качестве электропроводящих
или полупроводниковых материалов в
электронной и электротехнической про-
мышленности.

На фиг. 1 и 2 приведены диаграммы,
поясняющие предлагаемый способ.

П р и м е р 1. Конденсация пиррола
с 5-хлорметилфурфуролом.

При комнатной температуре 2,32 г
(34,6 ммоль) пиррола растворяют в
50 мл хлороформа и 5 г (34,6 ммоль)
5-хлорметилфурфуrolа также растворя-
ют в 50 мл хлороформа. Приготовленные

2
ния полимеров с сопряженными двойны-
ми связями, которые могут быть ис-
пользованы в качестве электропроводя-
щих или полупроводниковых материалов
в электронной и электротехнической
отраслях промышленности. Способ за-
ключается в том, что подвергают сопо-
ликонденсации первый мономер, выбран-
ный из группы, содержащей 5-хлорме-
тилфурфурол и α, α, α' -трихлор-п-ксилол,
и второй мономер, выбранный из груп-
пы, содержащей пиррол, фуран, тиюфен
и бензол, их C_1 - C_3 -алкилпроизводные,
дифенил, дифенилметан, нафталин, ан-
трацен и имидазол, при этом процесс
проводят в массе или в среде органи-
ческого растворителя при 18-240°C
в присутствии (или без) катионного
катализатора. 1 з.п. ф-лы, 2 ил.

растворы соединяют. Через короткий
промежуток времени образовавшийся
раствор становится зеленым, затем он
окрашивается в коричневый цвет и,
наконец, при значительном нагревании
смеси образуется осадок черного цвета.
Реакционную смесь выдерживают в тече-
ние ночи при комнатной температуре.
Непосредственно после этого произво-
дят фильтрование, порошкообразное
вещество черного цвета промывают хло-
роформом и сушат при комнатной темпе-
ратуре и давлении 1,3 Па. Выход
7,35 г.

Найдено, %: C 58,5; H 4,33;
N 7,93; Cl 17,3.

(19) **SU** (11) **1655302** **A3**

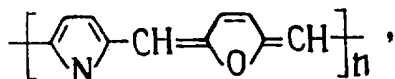
Непосредственно после этого продукт нагревают в течение 4 ч при 250°C и давлении 1,3 Па.

Найдено, %: С 74,0; Н 4,4; N 9,4; Cl 2,5.

$(C_{10}H_7NO)_n$.

Вычислено, %: С 76,4; Н 4,5; N 8,9.

Полимер имеет структуру



что подтверждается ИК-спектром отпрессованного с KBr образца (фиг. 1). Слабые полосы между 2900 и 3000 см^{-1} (CH_2Cl -группы) и слабые полосы карбонила в области 1700–1750 см^{-1} .

Пример 2. Конденсация N-метилпиррола с 5-хлорметилфурфуролом.

Повторяют пример 1 с тем изменением, что вместо пиррола применяют 1,683 г (20,7 ммоль) N-метилпиррола, а вместо 5 г берут 3 г (20,7 ммоль) 5-хлорметилфурфурола, причем указанные вещества в каждом случае растворяют в 25 мл хлороформа.

Выход 4,14 г порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (до нагревания), %: С 58,9; Н 5,12; N 8,06; Cl 10,7.

Найдено (после нагревания), %: С 77,6; Н 5,30; N 9,30; Cl 0,5.

$(C_{11}H_9NO)_n$.

Вычислено, %: С 77,2; Н 5,30; N 5,2.

Пример 3. Конденсация 2-метилпиррола с 5-хлорметилфурфуролом.

Повторяют пример 1 с тем изменением, что вместо пиррола применяют 1,683 г (20,7 ммоль) 2-метилпиррола, а вместо 5 г берут 3 г (20,7 ммоль) 5-хлорметилфурфурола.

Выход 4,9 г порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (до нагревания), %: С 57,4; Н 5,5; N 6,3; Cl 12,2.

Найдено (после нагревания), %: С 68,3; Н 5,1; N 7,7; Cl 0,5.

$(C_{11}H_9NO)_n$.

Вычислено, %: С 77,2; Н 5,3; N 8,2.

Пример 4. Конденсация N-бутилпиррола с 5-хлорметилфурфуролом.

Раствор 2,556 г (20,7 ммоль) 1-N-бутилпиррола и 3 г (20,7 ммоль) 5-хлорметилфурфурола в 100 мл хлороформа смешивают с 2–3 пузырьками газо-

образного хлористого водорода. Смесь выдерживают в течение 18 ч при комнатной температуре, а затем в течение 4 ч при 50°C. Обработку реакционной смеси производят аналогично примеру 1.

Выход 4,92 г рыхлого твердого вещества черного цвета.

Найдено (до нагревания), %:

С 61,7; Н 7,1; N 6,1; Cl 13,0.

Найдено (после нагревания), %:

С 78,3; Н 7,7; N 8,2; Cl 1,8.

$(C_{14}H_{15}NO)_n$.

Вычислено, %: С 78,8; Н 7,1; N 6,6.

Пример 5. Конденсация фурана с 5-хлорметилфурфуролом.

Раствор 3,35 г (34,6 ммоль) фурана и 5 г (34,6 ммоль) 5-хлорметилфурфурола в 50 мл хлороформа смешивают с 0,1 мл диэтилэфира треххлористого бора. Смесь выдерживают в течение 4 ч при комнатной температуре и непосредственно после этого в течение 12 ч при 50°C. Обработку реакционной смеси производят аналогично примеру 1.

Выход 4,06 г порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (до нагревания), %:

С 65,0; Н 3,92; Cl 5,4.

Найдено (после нагревания), %:

С 76,2; Н 4,4; Cl 0,5.

$(C_{10}H_6O_2)_n$.

Вычислено, %: С 75,9; Н 3,8.

Пример 6. Конденсация тиофена с 5-хлорметилфурфуролом.

Повторяют пример 5 с тем отличием, что вместо фурана применяют 3,64 г (34,6 ммоль) тиофена, вместо 50 мл берут 20 мл хлороформа, причем смесь в течение 8 ч нагревают при температуре ее кипения с обратным холодильником.

Выход 3,36 г порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (после нагревания), %: С 65,0; Н 3,3; S 15,6.

$(C_{10}H_6SO)_n$.

Вычислено, %: С 68,9; H 3,5; S 18,4.

Пример 7. Отливка пленки.

К раствору 360 мг (2,5 ммоль) 5-хлорметилфурфурола в 5 мл диэтилового эфира прибавляют при 0°C 202 мг (2,5 ммоль) N-метилпиррола. Полученный в результате этого раствор выливают на ограниченную стеклянными по-

лосками толщиной 1 мм стеклянную поверхность размером 7,4x10,4 см. Раствор выдерживают в течение 0,5 ч при комнатной температуре, в результате чего растворитель полностью испаряется, а на стеклянной поверхности остается блестящая пленка черного цвета.

Пример 9. Взаимодействие бензола с α, α, α' -трихлор-*p*-ксилолом.

Раствор 30 г (95,5 ммоль) α, α, α' -трихлор-*p*-ксилола и 7,46 г (95,5 ммоль) бензола в 100 мл безводного нитробензола прибавляют по каплям при перемешивании и 100°C в течение 45 мин к раствору 1 г безводного хлористого алюминия в 100 мл безводного нитробензола. После нагревания смеси в течение 1,5 ч при 192–202°C выделение хлористого водорода прекращается, причем смесь отверждается с образованием желеобразной массы. Остаток четыре раза измельчают в этиловом спирте в приборе ИЛІа-Тиччах типа ТР 18/10, причем каждый раз применяют по 400 мл этилового спирта, перемешивают и отфильтровывают с применением вакуума. Полученный остаток черного цвета сушат в течение 2 сут на воздухе и в эксикаторе над гидроксидом калия при 1,3 Па, причем каждый раз сушку производят при комнатной температуре.

Выход 16,4 г порошкообразного вещества черного цвета.

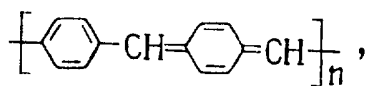
После нагревания в соответствии с примером 1 выход: 14,8 г (87% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (после нагревания), %:
С 89,4; Н 5,13; N 1,0; Cl 1,5.

$(C_{14}H_{10})_n$.

Вычислено, %: С 94,35; Н 5,65.

Полимер имеет структуру



что подтверждается ИК-спектром отпрессованного с KBr образца (фиг. 2). Слабые полосы между 2900 и 3000 см^{-1} говорят о малом количестве CH- и CH_2 -групп.

Пример 9. Взаимодействие бензола с α, α, α' -трихлор-*p*-ксилолом.

Повторяют пример 8 с тем изменением, что вместо нагревания в течение

1,5 ч при 192–202°C смесь нагревают в течение 24 ч при 120°C.

Выход после нагревания 14,3 г (84,2% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (после нагревания), %:
С 90,10; Н 5,80; Cl 1,1; N 0,6.

$(C_{14}H_{10})_n$.

Вычислено, %: С 94,35; Н 5,65.

Пример 10.

Взаимодействие *p*-ксилола с α, α, α' -трихлор-*p*-ксилолом.

Повторяют пример 8 с тем изменением, что вместо бензола применяют 10,13 г (95,5 ммоль) *p*-ксилола. Выход после нагревания: 19,29 г (98% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества темно-коричневого цвета.

Найдено (после нагревания), %:
С 78,9; Н 5,13; N 0,87; Cl 1,0.

$(C_{16}H_{14})_n$.

Вычислено, %: С 93,2; Н 6,8.

Пример 11. Взаимодействие тиафена с α, α, α' -трихлор-*p*-ксилолом.

Повторяют пример 8 с тем изменением, что вместо бензола применяют 8,02 г (95,5 ммоль) тиафена.

Выход после нагревания 16,2 г (86% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества темно-коричневого цвета.

Найдено (после нагревания), %:
С 76,1; Н 4,04; N 3,04; S 11,3;
Cl 1,9.

$(C_{12}H_8S)_n$.

Вычислено, %: С 78,2; Н 4,38;
S 17,4.

Пример 12. Взаимодействие *o*-ксилола с α, α, α' -трихлор-*p*-ксилолом.

Повторяют пример 8 с тем изменением, что вместо бензола применяют 10,13 г (95,5 ммоль) *o*-ксилола.

Выход после нагревания 19,08 г (96,9% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества темно-коричневого цвета.

Найдено (после нагревания), %:
С 90,6; Н 7,0; N 1,8; Cl 0,1.

$(C_{16}H_{14})_n$.

Вычислено, %: С 93,2; Н 6,8.

Пример 13. Взаимодействие *m*-ксилола с α, α, α' -трихлор-*p*-ксилолом.

Повторяют пример 12 с тем изменением, что вместо о-ксилола применяют равное количество м-ксилола.

Выход после нагревания 4,81 г (97,8% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (после нагревания), %:
C 88,8; H 6,8; N 1,23; Cl < 0,1.

(C₁₆H₁₄)_n.

Вычислено, %: C 93,2; H 6,8.

Пример 14. Взаимодействие п-ксилола с α,α,α'-трихлор-п-ксилолом.

Повторяют пример 8 с теми изменениями, что вместо 20 г применяют лишь 5 г (23,9 ммоль) α,α,α'-трихлор-п-ксилола, вместо бензола используют 2,533 г (23,9 ммоль) п-ксилола, в каждом случае вместо 100 мл берут лишь по 50 мл нитробензола, а вместо безводного хлористого алюминия применяют 250 мл безводного хлорного железа.

Выход после нагревания 4,81 г (97,8% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (после нагревания), %:
C 88,8; H 6,8; N 1,23; Cl < 0,1.

(C₁₆H₁₄)_n.

Вычислено, %: C 93,2; H 6,8.

Пример 15. Взаимодействие п-ксилола с α,α,α'-трихлор-п-ксилолом.

Повторяют пример 14 с тем изменением, что вместо безводного хлорного железа применяют 250 мг безводного хлорного олова.

Выход после нагревания 4,98 г (101,2% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено (после нагревания), %:
C 90,3; H 7,1; N 1,58; Cl 0,2.

(C₁₆H₁₄)_n.

Вычислено, %: C 93,2; H 6,8.

Пример 16. Взаимодействие дифенила с α,α,α'-трихлор-п-ксилолом.

Повторяют пример 8 с тем изменением, что вместо бензола применяют 14,72 г (95,5 ммоль) дифенила.

Выход после нагревания 23,2 г (95,7% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества серо-коричневого цвета.

Найдено (после нагревания), %:
C 92,6; H 5,65; N 1,33; Cl 0,1.

(C₂₀H₁₄)_n.

Вычислено, %: C 94,45; H 5,55.

Пример 17. Взаимодействие дифенилметана с α,α,α'-трихлор-п-ксилолом.

Повторяют пример 8 с тем изменением, что вместо бензола применяют 16,06 г (95,05 ммоль) дифенилметана.

Выход после нагревания 22,48 г (87,8% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества коричневого цвета,

Найдено (после нагревания), %:
C 91,5; H 6,2; N 1,0; Cl 0,1.

(C₂₁H₁₆)_n.

Вычислено, %: C 94,0; H 6,0.

Пример 18. Взаимодействие нафталина с α,α,α'-трихлор-п-ксилолом.

Повторяют пример 8 с тем изменением, что вместо бензола применяют 12,23 г (95,5 ммоль) нафталина.

Выход после нагревания 22,05 г (101,2% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества серо-коричневого цвета.

Найдено (после нагревания), %:
C 90,97; H 5,80; N 2,33; Cl 0,1.

(C₁₈H₁₂)_n.

Вычислено, %: C 94,7; H 5,30.

Пример 19. Взаимодействие антрацена с α,α,α'-трихлор-п-ксилолом.

Раствор 20 г (95,5 ммоль) α,α,α'-трихлор-п-ксилола и 17,01 г (95,5 ммоль) антрацена в 100 мл безводного нитробензола при перемешивании и 100°C прибавляют по каплям в течение 45 мин к раствору 1 г безводного хлористого алюминия в 100 мл безводного нитробензола. После нагревания смеси при 192-202°C в течение 1,5 ч выделение хлористого водорода прекращается. Осадок черного цвета отфильтровывают и промывают сначала три раза нитробензолом, применяя каждый раз по 100 мл последнего, а затем трижды метиловым спиртом, применяя каждый раз по 100 мл последнего, после чего продукт сушат при комнатной температуре и давлении 1,3 Па над гидроокисью калия в течение 12 ч. Непосредственно после этого продукт нагревают в течение 4 ч при 250°C и давлении 1,3 Па. Выход 12,86 г (48,4% от теоретически рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено, %: C 92,3; H 5,3; N 0,9;
Cl 0,1.

(C₂₂H₁₄)_n.

Вычислено, %: С 94,9; Н 5,1.

Фильтрат объединяют с примененными для промывки жидкостями и смешивают с 2 л метилового спирта, в результате чего в осадок выделяется хлопьевидное вещество, окрашенное в темно-коричневый цвет. Это вещество отфильтровывают, три раза промывают метиловым спиртом, причем каждый раз применяют по 100 мл последнего, а затем сушат и нагревают по аналогии с описанным.

Выход 11,8 г (44,6% от теоретического рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено, %: С 92,4; Н 5,4;
N 1,7.

$(C_{22}H_{14})_n$.

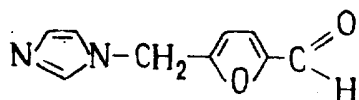
Вычислено, %: С 94,9; Н 5,1.

Пример 20. Конденсация имидазола с 5-хлорметилфурфуролом.

А. Получение 5-(1-имидазолил)-метилфурфуrolа.

Раствор 3 г (20,8 ммоль) 5-хлорметилфурфуrolа и 1,41 г (20,8 ммоль) имидазола в 25 мл хлороформа нагревают в течение 4 ч при температуре кипения с обратным холодильником. После охлаждения раствор промывают водным раствором бикарбоната и водой, после чего производят отгонку растворителя при 80°C и давлении 2000 Па.

Выход 3,25 г (89% от теоретически рассчитанного значения) вязкотекучего маслообразного вещества формулы



В. Поликонденсация имидазола с 5-хлорметилфурфуролом.

Повторяют описанный на стадии А опыт с тем изменением, что перед нагреванием реакционной смеси прибавляют 0,1 мл диэтилэфира трехфтористого бора и смесь нагревают в течение 8 ч при температуре кипения с обратным холодильником. Полученный после упаривания растворителя, по аналогии с описанным на стадии А, вязкий остаток нагревают в атмосфере аргона, причем в течение 4 ч температуру повышают с 100 до 240°C, после чего в течение последующих двух часов температуру поддерживают на уровне 240°C.

Выход 4,16 г стеклообразного пенистого твердого вещества блестящего черного цвета.

Непосредственно после этого продукт тонко измельчают и 3,5 г из полученного количества вещества нагревают в течение 4 ч при 250°C и давлении 1,3 Па.

Выход 1,98 г (71,6% от теоретического рассчитанного значения) порошкообразного вещества черного цвета.

Найдено, %: С 64,5; Н 3,4;
N 11,2; Cl 2,8.

$(C_9H_6N_2O)_n$.

Вычислено, %: С 68,3; Н 3,8;
N 17,7.

Пример 21. К кипящей суспензии 1 г безводного хлорида алюминия в 100 г (1282 ммоль) бензола медленно добавляют 20 г (95,5 ммоль) α, α, α' -трихлор-п-ксилола при перемешивании. Смесь в течение 10 ч кипятят с обратным холодильником, охлаждают и перерабатывают аналогично примеру 8. Выход после нагревания: 13,2 г (78% от теоретического) черного порошка.

Пример 22. К 25 г (173 ммоль) 5-хлорметилфурфуrolа добавляют медленно при 50°C 11,6 г (173 ммоль) пиррола, причем смесь темнеет и мутнеет, затем застывает в черную массу. Массу оставляют еще на 2 ч при 50°C, затем размалывают в порошок и выдерживают в течение 4 ч при давлении 1,3 Па при 250°C.

Выход 31,2 г черного порошка.

Пример 23. Введение добавок в полимеры.

Полученные в предыдущих примерах продукты совместно с отмеренным количеством иода охлаждают снаружи жидким азотом в трубке и вакуумируют до остаточного давления 1,3 Па, нагревают до комнатной температуры, а затем выдерживают в течение 24 ч при 120°C.

В таблице показано содержание иода в модифицированных указанным способом полимерах в сравнении с соответствующими немодифицированными продуктами и их электропроводность.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

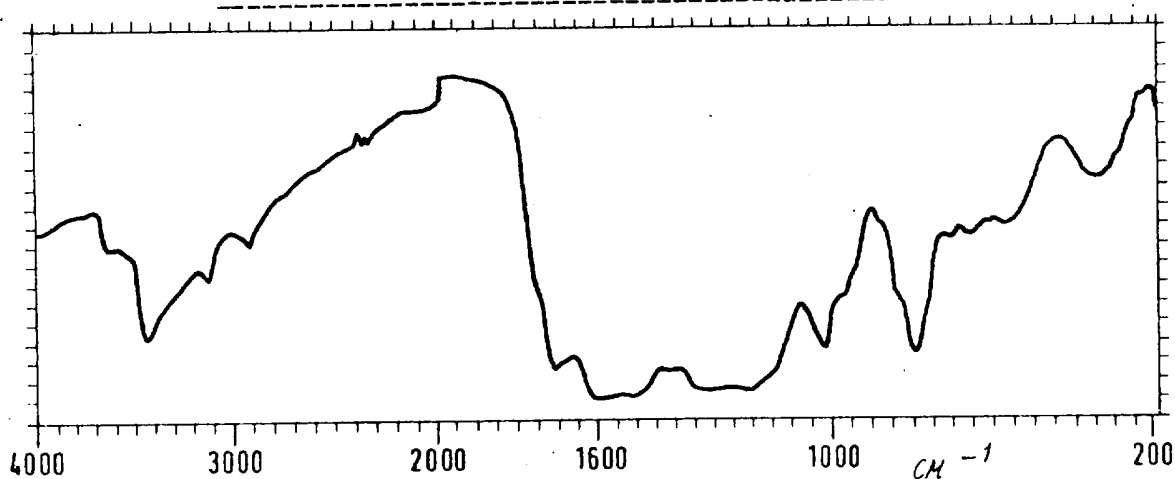
1. Способ получения полимеров с сопряженными двойными связями, заключающийся в том, что подвергают сополиконденсации первый мономер, выбранный из группы, содержащей 5-хлорметилфурфуrol и α, α, α' -трихлор-п-ксилол, и второй мономер, выбранный из

группы, содержащей пиррол, фуран, тиофен и бензол, их C_1 - C_3 -алкилпроизводные, дифенил, дифенилметан, нафталин, антрацен и имидазол, при этом процесс проводят в массе или среде

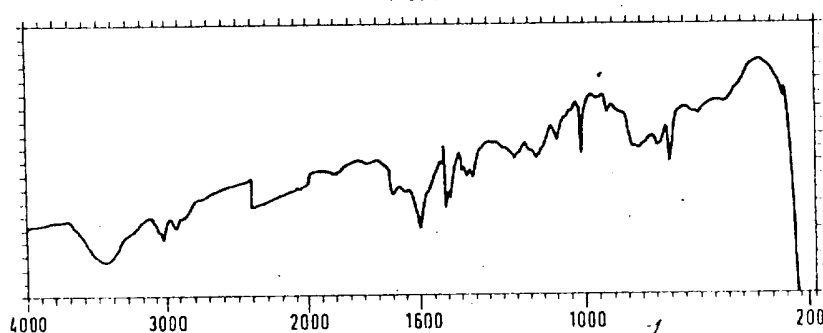
органического растворителя при 18-240°C.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии катионного катализатора.

Полимер по примеру	Содержание иода, мас. %	Электропроводность, См/см
1	0,00	$4,6 \times 10^{-9}$
	72,10	$9,2 \times 10^{-6}$
2	0,00	$5,3 \times 10^{-10}$
	7,50	$1,5 \times 10^{-9}$
5	0,00	$1,0 \times 10^{-9}$
	56,21	$1,2 \times 10^{-4}$
8	0,00	$1,0 \times 10^{-11}$
	36,29	$7,0 \times 10^{-8}$
10	0,00	$1,0 \times 10^{-11}$
	32,98	$6,0 \times 10^{-8}$
11	0,00	$4,0 \times 10^{-10}$
	35,53	$1,1 \times 10^{-7}$



Фиг. 1



Фиг. 2

Составитель В. Филимонов

Редактор Н. Бобкова

Техред А. Кравчук

Корректор Н. Ревская

Заказ 1960

Тираж 311

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101