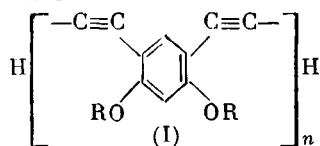


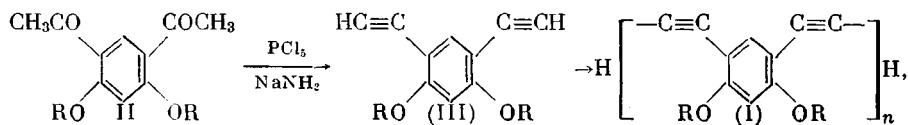
ПОЛИДИЭТИНИЛДИАЛКОКСИБЕНЗОЛЫ

М. И. Бардамова, Т. Г. Шишмакова, И. Д. Котляревский

Синтезированные до сих пор олигомеры полиариленполиацетиленового ряда с сопряженной системой [1] общей формулы $H(C\equiv C-Ar-C\equiv C-)_nH$ являются в большинстве случаев веществами нерастворимыми и неплавкими. Получение олигомеров такого типа, обладающих наряду с полупроводниковыми свойствами растворимостью и плавкостью, представляет несомненно большой интерес. Поэтому в этой работе сделана попытка синтезировать растворимые олигомеры указанного типа, в которых обе ацетиленовые группы находятся у одного бензольного ядра и, таким образом, сопряжение между ними сохраняется. Для этой цели получен ряд олигомеров общей формулы



Метод синтеза олигомеров I заключается в хлорировании и дегидрохлорировании диалкоксидиацилбензолов (II) с образованием диэтилнилдиалкоксибензолов (III) и окислительной поликонденсации последних в олигомеры I. По этой схеме получены следующие соединения:



где R = CH₃(а); C₂H₅(б); η -C₃H₇(в); изо-C₃H₇(г); η -C₄H₉(д); изо-C₄H₉(е).

Приблизительная оценка молекулярных весов олигомеров сравнением интегральной интенсивности полос поглощения ацетиленового водорода в ИК-спектрах мономеров и полимеров [2] дает следующие значения n : 4 — для I_a, I_b, I_b; 6 — для I_c; 2 — для I_d и I_e.

Характеристика мономеров IIIa — IIIe

R	Выход, %	Т. пп., °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			C	H		C	H
CH ₃	70	170	77,42	5,41	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	77,40	5,63
C ₂ H ₅	65,3	130	78,37	6,51	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	78,48	6,59
C ₃ H ₇ -и	58	79	79,63	7,59	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	79,31	7,49
C ₃ H ₇ -изо	54,4	102	79,84	7,40	То же	То же	То же
C ₄ H ₉ -и	68,1	80	80,18	8,49	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	79,96	8,20
C ₄ H ₉ -изо	53,1	98	80,14	7,96	То же	То же	То же

Применить метод изотермической дистилляции не удалось ввиду малой концентрации растворов олигомеров в растворителях с низкой температурой кипения.

Для увеличения n III δ и III ϵ были окислены в присутствии тетраметил-этилендиамина и были получены олигомеры I δ с $n = 4$ и I ϵ с $n = 5$.

Растворимость олигомеров I увеличивается по мере увеличения радиала R и повышения его разветвленности. Так, если Ia и Id мало растворимы в органических растворителях, Ib и Ic достаточно растворимы только в диметилформамиде (ДМФ), циклогексаноне и анизоле, то Ig и Ie растворяются в эфирах, спиртах, кетонах, причем из последних удается получить при испарении растворителей тонкие пленки.

Полимеры I плавятся при 180—250°, Ia не плавится. Все олигомеры при температуре порядка 300° темнеют и затвердевают вследствие структурирования. В ИК-спектрах олигомеров I имеются полосы, характерные для тройной связи и концевого ацетиленового водорода, что свидетельствует о линейной структуре олигомеров. В ИК-спектрах всех соединений присутствуют полосы, характеризующие наличие в них основных атомных групп.

Экспериментальная часть

1. 3-Диметокси-4,6-диэтилбензол (IIIa). В смесь 5 г 1,3-диметокси-4,6-диацетилбензола и 50 мл сухого бензола вносят 9 г PCl₅, температура поднимается до 30°; перемешивают при этой температуре 1,5 часа, разбавляют 100 мл сухого эфира, вносят за 30—40 мин. в суспензию амида натрия в жидким аммиаке (из 9 г амида натрия в 400 мл аммиака). Через 3,5 часа разлагают 23 г NH₄Cl. После обычной обработки и фильтрования через Al₂O₃ выделяют 3,2 г IIIa в виде белого порошка, возгоняющегося при 170°.

Остальные III получены аналогично, см. табл. 1.

Окислительная поликонденсация 1,3-диметокси-4,6-диэтилбензола, олигомер Ia, 1,8 г IIIa растворяют в 20 мл сухого пиридина, добавляют 0,1 г CuCl и встраивают в атмосфере кислорода до поглощения рассчитанного количества газа. Выливают реакционную смесь в воду, фильтруют, промывают водным аммиаком и водой от Cu⁺ и Cl⁻. Выделяют 1,6 г ярко-коричневого порошка, представляющего собой олигомер Ia.

Остальные олигомеры I получены аналогично, см. табл. 2.

Таблица 2

Характеристика олигомеров Ia—Ie

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %	
			C	H		C	H
CH ₃	85	не плавится	77,93	4,83	H(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₄ H	78,04	4,64
C ₂ H ₅	90	200	78,4	6,20	H(C ₁₄ H ₁₂ O ₂) ₄ H	79,03	5,92
C ₃ H _{7-н}	95	250	79,73	7,03	H(C ₁₆ H ₁₆ O ₂) ₄ H	81,50	7,05
C ₃ H _{7-изо}	90	160	79,31	7,49	H(C ₁₆ H ₁₆ O ₂) ₆ H	79,86	6,84
C ₄ H _{9-н} *	98,9	230—240	80,01	7,60	H(C ₁₈ H ₂₀ O ₂) ₄ H	80,42	7,69
C ₄ H _{9-изо} *	99,8	180	80,25	7,90	H(C ₁₈ H ₂₀ O ₂) ₅ H	80,44	7,65

* III_d и III_e окислены с добавкой тетраметилэтанодиамина (ТМЭД), а при окислительной поликонденсации без добавки ТМЭФ получены олигомеры с n = 2, Id с т. пл. 200°, Ie — смола.

Выводы

При введении алcoxильных групп в m-диэтилбензол получаются олигомеры, которые при окислительной поликонденсации образуют растворимые олигомеры.

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР

Поступила в редакцию
27 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 951.
- M. Tan i, F. Toda, K. Matsumi ja, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 391, 1963.