

УДК 678.675

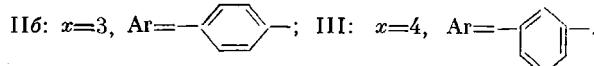
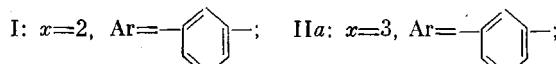
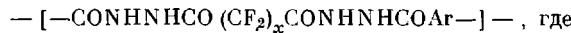
ФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИГИДРАЗИДЫ

*А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, А. П. Симонов,
Г. С. Маркова*

Известно, что низкотемпературная поликонденсация дихлорангидридов ароматических кислот с ароматическими диаминами в амидных растворителях приводит к образованию высокомолекулярных полиамидов [1].

Мы показали, что в этой конденсации дихлорангидриды алифатических кислот (глутаровой и адипиновой) в известных условиях образуют с 3,3'-диоксибензидином полиоксиамиды, отличающиеся сравнительно высокими значениями логарифмической вязкости (η_{lg} 0,5 и 0,9). В отличие от последних, дихлорангидрид перфторглутаровой кислоты при попытке получить из него описываемым способом фторированные полиамиды с бензидином и 3,3'-диоксибензидином реагировал с образованием только низкомолекулярных полимеров, характеризующихся η_{lg} 0,10—0,15. В табл. 1 представлены результаты этих опытов.

Ранее предполагалось [2], что одной из причин частого обрыва цепи полиперфторглутариламидов в низкотемпературной поликонденсации является значительная скорость взаимодействия амидного растворителя как с исходным дихлорангидридом, нарушающего эквимолярность соотношения исходных веществ, так и с концевыми хлорангидридными группами растущей молекулы полимера, обрывающего рост цепи. Неблагоприятное изменение соотношения скоростей побочных реакций обрыва и реакции поликонденсации в случае перехода к хлорангидридам фторированных кислот объясняется, по-видимому, возрастанием электрофильности карбонильного атома углерода под влиянием электронегативного фтора и связанного с этим увеличения ацилирующей активности хлорангидридных групп по отношению к нуклеофильным реагентам (например, диметилацетамиду). Чтобы избежать этого при синтезе фторированных полиамидов, мы применили в поликонденсации в качестве диаминной компоненты дигидразиды перфтордикарбоновых кислот, а в качестве дихлорангидридной — менее активные в реакциях с амидными растворителями дихлорангидриды ароматических кислот — изофтальевой и терефталевой. Таким путем удалось получить высокомолекулярные фторированные полиамиды — фторированные жирноароматические полигидразиды общей формулы:



Описываемый синтез является одним из немногих [3—5] примеров поликонденсации, в результате которой получены фторированные полиамиды с относительно высокими молекулярными весами ($\eta_{lg} = 0,6—0,9$). Следует

К статье А. Я. Якубович и др., с стр. 2175

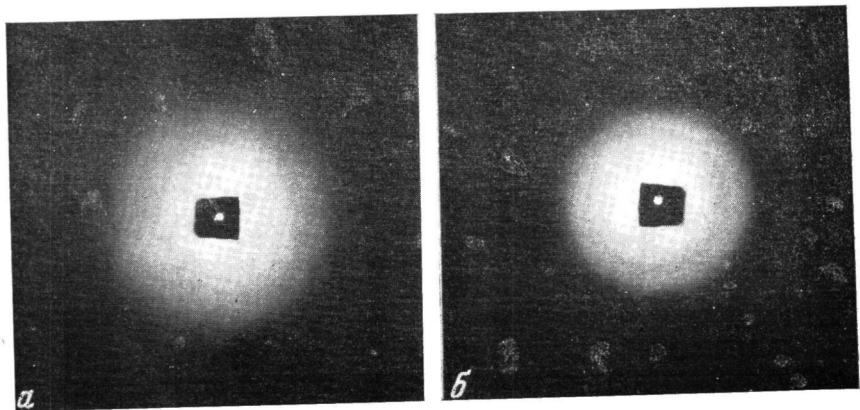


Рис. 1. Рентгенограммы фторированных полигидразидов I (a) и III (b)

Таблица 1

Полиамиды

Строение звена полиамида	Условия поликонденсации				Выход, %	η_{tg}^{**}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	растворитель	растворитель для дихлорангидрида	температура, °С	продолжительность прибавления раствора дихлорангидрида, мин.			C	H	N		C	H	N
	DMAA *	Бензол	-3	90	87,0	0,49	65,04	5,52	8,85	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₄	65,34	5,18	8,98
	DMAA ***	Бензол	-5	60	86,4	0,45							
	DMAA	Бензол	-5	60	98,5	0,93	65,51	5,61	8,63	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄	66,25	5,57	8,59
	DMAA ***	Бензол	-5	50	84,7	0,23							
	DMAA	Бензол	-5	15	93,5	0,62							
	DMAA	ЦКГ****	-10	40	93,5	0,28							
	DMAA	ЦКГ	-4	40	93,0	0,31							
	DMAA	Бензол	-8	80	82,6	0,16 *****	48,29	3,82	7,09	C ₁₇ H ₁₀ N ₄ F ₆ O ₄	48,55	2,43	6,66
	Пиридин	Эфир	21	60	86,3	0,16 *****							
	DMAA	Бензол	-10	75	70,3	0,16 *****	52,39	2,65	6,83	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ F ₆ O ₂	52,59	2,60	7,21

* DMAA — диметилацетамид; ** 0,5 г полимера в 100 мл конц. H₂SO₄, 25°. *** В присутствии триэтиламина. **** ЦКГ — циклогексанон. ***** 0,5 г полимера в 100 мл диметилформамида, 25°.

Таблица 2
Полигидразиды

Поли- гидра- зиды	Выход, %	η_{D}	Найдено, %				Врутто- формула	Вычислено, %			
			C	H	N	F		C	H	N	F
I	100	0,26	41,24	2,52	15,51	21,92	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_4$	41,38	2,32	16,10	21,82
IIa	100	0,84	39,19	2,11	13,79	28,86	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_6$	39,20	2,03	14,00	28,63
IIb	60,0**	0,10									
IIb	100	0,86	39,30	2,24	13,84	27,22	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_6$	39,20	2,03	14,00	28,63
III	100	0,89	37,58	1,86	12,35	33,96	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_8$	37,50	1,81	12,50	33,90

* 0,5 г полимера в 100 мл диметилформамида, 25°. ** Из дихлорангидрида перфторглутаровой кислоты и дигидразида изофталевой кислоты.

отметить, что получить фторированные полигидразиды, как и аналогичные полиамиды [2], с достаточно высоким молекулярным весом конденсацией дихлорангидридов перфтордикарбоновых кислот с дигидразидами ароматических кислот невозможно. Действительно, полигидразид IIa, синтезированный из дихлорангидрида перфторглутаровой кислоты и дигидразида изофталевой кислоты в различных условиях, имел η_{D} не более 0,1.

Состав и строение полученных фторированных полигидразидов подтверждены данными элементарного анализа (табл. 2) и ИК-спектрами

Таблица 3
Некоторые частоты в ИК-спектрах фторированных дигидразидов, полигидразидов и их производных

Соединение	Частота, см ⁻¹		
	амид-I для вторичных амидов	деформационные колебания NH ₂	область 1620–1500 *
Дигидразид перфторянтарной кислоты	1693 о. с.	1640 с.	1533 с.
Дигидразид перфторглутаровой кислоты	1720 о. с.	1640 с.	1547 с.
Дигидразид перфторадипиновой кислоты	1710 с.	1663 сп. пл., 1635 с.	1530 с.
I	1740 с., 1680 с. шир.	—	1615 сп., 1585 сп. пл., 1515 с.
IIa	1743 с., 1678 с.	—	1615 сп., 1580 сп. пл., 1520 с.
IIb	1745 с., 1678 с.	—	1620 сл. пл., 1546 сп. шир.
III	1738 с., 1673 с.	—	1610 сп. пл., 1580 сп. пл., 1515 с.
N,N'-Дибензоилперфторглутарилгидразин (IV)	1737 с., { 1665 о. с. 1640 с. пл.	—	1605 сп., 1580 сп., 1523 с.
2,2'-Дифенил-5,5'-перфторглутарил-бис-1,3,4-оксадиазол	—	—	1613 сп., 1595 сл. пл., 1570 сп., 1555 с.
0-Ртутьная соль IV	—	—	1610 сп., 1580 сп., 1515 с. шир.
0-Ртутьное производное IIa	—	—	1605 с. шир., 1525 о. с. шир.
0-Никелевая соль IV	—	—	1615 сп., 1585 сп., 1530 с. шир.
0-Никелевое производное IIa	—	—	1615 с. шир., 1545 о. с. шир.
Цинковое производное IIa	1740 сп., 1665 с.	—	1605 с., 1567 о. с., 1530 о. с.

* В эту область попадают частоты колебаний амива-II для вторичных амидов, колебания фенильного ядра, амива-I для вторичных амидов и валентные колебания C-N в циклах.

(табл. 3). В области ИК-спектра $1750-1600 \text{ см}^{-1}$, где можно ожидать появления частот валентных колебаний карбонильной группы в амидах (амид-I), в спектрах полигидразидов, а также в спектре модельного N,N'-дibenзоилперфторглутарилгидразина (IV), наблюдаются 2 интенсивные полосы поглощения; полосу с большей частотой мы относим к валентным колебаниям карбонильной группы, соседней с перфторметиленовым мостиком [6], а полосу с меньшей частотой — к колебаниям карбонильной группы, соседней с фенильным ядром.

Оптимальные условия синтеза полигидразидов разрабатывали на примере поликонденсации дигидразида перфторглутаровой кислоты с дихлорангидридом изофталевой кислоты. Варьировали температуру (от 0 до 100°), продолжительность реакции (от 1,5 до 24 час.), скорость прибавления дихлорангидрида, растворитель (DMAA, N-метилпирролидон (МП), гексаметилфосфорамид (ГМФА)). Было установлено, что полимер максимальной вязкости ($\eta_{\text{tg}} = 0,9$) получается при постепенном добавлении (~ 10 мин.) эквимолекулярного количества дихлорангидрида к охлаждаемому до 0° и перемешиваемому раствору дигидразида в МП (общая концентрация реагентов $\sim 17\%$) с последующим перемешиванием реакционной смеси при $30-40^\circ$ в течение 1,5–2 час. и обработкой на следующий день. Полигидразид I выделяют в виде белого порошка при выливании реакционного раствора в воду, а полигидразиды II и III — в виде белых непрозрачных пленок осаждением водой из реакционного раствора, нанесенного на стеклянные пластинки. Было замечено, что при стоянии в течение 1 месяца вязкость реакционных растворов падает (с 0,30 до 0,07 для полигидразида I и с 0,61 до 0,16 для полигидразида IIa).

Исследование структуры полигидразидов на универсальной рентгеновской установке типа УРС-70 показало, что все они аморфны (рис. 1, см. вклейку к стр. 2025 и табл. 4). С удлинением перфторметиленовой цепочки в полигидразидах до четырех атомов углерода т. е. с увеличением гибкости молекул, а также с заменой изофталильного остатка на терефталильный, т. е. с увеличением симметрии их, возрастает упорядоченность в расположении макромолекул. Это проявляется в некотором обострении первого рефлекса и появлении третьего рефлекса на рентгенограммах полигидразида III и IIb.

Все полученные полигидразиды хорошо растворимы во многих органических растворителях (табл. 5). Например, можно получить концентрированный раствор полигидразида IIa в метаноле 50 г/100 мл.

Температуры размягчения полигидразидов, определенные по термомеханическим кривым (рис. 2, a), лежат в интервале $190-210^\circ$, т. е. несколько ниже, чем для соответствующих жирноароматических полигидразидов ($220-260^\circ$) [7].

Сопоставление данных термомеханического и термогравиметрического анализа (см. ниже) показывает, что, в то время как в случае полигидразида III реализуется высокоэластическое состояние и может быть переход в вязкотекучее состояние до температуры разложения, полигидразид IIb начинает разлагаться, находясь еще в высокоэластическом состоянии.

Термическое поведение полигидразидов изучалось на дериватографе системы Paulik — Paulik — Erday при скорости подъема температуры

Таблица 4
Межплоскостные расстояния
фторированных полигидразидов

Полигидразиды	<i>d</i> , Å	Интенсивность рефлекса
I	(6,50)*	сл.
	(4,10)	сл.
IIa	(6,50)	сл.
	(4,20)	сл.
III	5,01	ср.
	2,71	сл.
	2,13	о. сл.
IIb	5,01	ср.
	2,70	сл.
	2,09	о. сл.

* Цифры, взятые в скобках, указывают что рефлексы очень размыты.

3°/мин в токе гелия и навеске образца ~100 мг. Термогравиметрические кривые (рис. 2, б) показывают, что полигидразиды I и IIa и б начинают интенсивно разлагаться при ~250°, а полигидразид III — при ~300°. К 300° потеря веса их составляет, соответственно, 43, 44, 23 и 8%. Термогравиметрическая кривая полигидразида IIa, снятая на воздухе, отличается от кривой, снятой в гелии, лишь несколько более высокой потерей веса при каждой температуре, но температура начала интенсивного разложения остается той же (~250°). Особенностью термогравиметрических

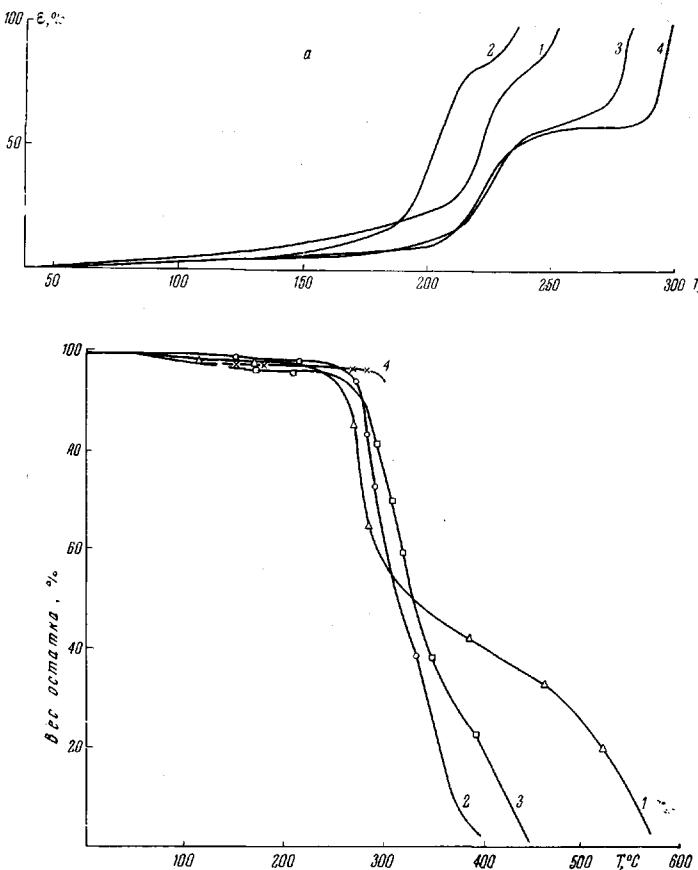


Рис. 2. Термомеханические (а) и термогравиметрические (б) кривые фторированных полигидразидов:

1 — I; 2 — IIa; 3 — IIb; 4 — III

кривых фторированных полигидразидов является отсутствие площадки, характеризующей потерю веса в результате циклодегидратации их в поли-(2,5-перфторалкил)-1,3,4-эксадиазолы.

Действительно, попытки осуществить циклизацию некоторых из этих полигидразидов термическим путем не дали положительных результатов. При нагревании полигидразида IIa при 180–185°/10⁻² мм через 12 час. η_{sp} падает с 0,74 до 0,52 и при этом частично теряется растворимость в ДМФА. Нагревание при 200° в вакууме уже через 4 часа приводит к полной потере растворимости в ДМФА и других органических растворителях и падению вязкости с 0,6 до 0,1 (0,5 г полимера в 100 мл конц. H₂SO₄). Но ИК-спектры таких образцов, а также образца IIa, прогретого в вакууме при 200° в течение 31 часа, практически не меняются. Термодеструкция IIa сопровождается ростом содержания углерода (с 39,2 до 42,2%). Термическая обработка полигидразида III также, как IIa, не приводит к об-

Таблица 5

Растворимость полигидразидов при комнатной температуре

Полигидразид	Растворитель*														
	96% H ₂ SO ₄	ДМФА	ДМАА	ДСО	МП	ГМФА	пиримидин	ТЭА	акетон	ТГФ	абсолютный этиловый спирт	<i>m</i> -крезол	диоксан	алетонитрил	метанол
I	+	+	+	+	+	±	+	—	±	+	+	±	—	+	+
IIa	+	+	+	+	—	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+
IIб	+	+	+	+	+	±	—	±	+	+	±	—	+	+	+
III	+	+	+	+	—	—	—	—	+	+	—	±	—	—	+

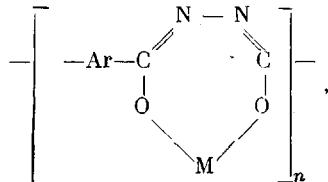
* ДМФА — диметилформамид, ТГФ — тетрагидрофуран, ДСО — диметилсульфоксид, ТЭА — триэтиламин; + — растворим; — — нерастворим; ± — частично растворим или набухает; (разл.) — разлагается при растворении.

разованию полиоксациазола, хотя деструкция полигидразида III и проходит несколько медленнее, как это и следует из термогравиметрического анализа. Нагревание образца III (η_{ig} 0,63) при 180—190° в вакууме (10 час.) практически не изменяет его вязкости, а при последующем нагревании (190—200°, 5 час.; 210—215°, 10 час.) η_{ig} падает до 0,36, причем растворимость полимера в ДМФА сохраняется, а элементарный состав и ИК-спектр его не изменяются.

При кипячении полигидразида IIa (10 час. в атмосфере аргона) с хлорокисью фосфора с целью дегидратации его в поли-1,3,4-оксациазол наблюдается, как и при термообработке, сильное падение вязкости (с 0,53 до 0,15), но в этом случае в ИК-спектре продукта реакции все-таки наблюдаются изменения, обусловленные, по-видимому, частичной циклизацией полигидразида, выражющиеся в уменьшении интенсивности высокочастотной амидной полосы (1740 cm^{-1}), по сравнению с низкочастотной (1685 cm^{-1}), и в сравнительно надежном проявлении некоторых частот (в том числе 1550 cm^{-1}), наблюдавшихся в спектрах модельного 2,2'-дифенил-5,5'-перфторглутарил-бис-1,3,4-оксациазола (табл. 3) и других 1,3,4-оксациазолов [8, 9].

Отрицательные результаты опытов циклодегидратации фторированных полигидразидов, вероятно, связаны со значительной электроноакцепторностью перфторметиленовой цепочки, затрудняющей предполагаемый гетеролитический разрыв C—O-связи в этой реакции [10].

Как известно [11], ароматические полигидразиды дают с солями тяжелых металлов производные, которым, исходя из данных элементарного анализа на металл и водород, а также исчезновения частот поглощения NH и очень небольшого смещения частоты карбонила в ИК-спектрах их, приписывается структура:



где M — двухвалентный металл. Утверждается также возможность спиральной структуры.

Интересно было получить некоторые металлические производные фторированного полигидразида IIa. Реакцию IIa с хлоридами никеля и цин-

Металлические производные

η_{lg}	IIa		Соль				ТЭА, мл	Выход, %	Найдено				
	взято		формула	взято		С	Н						
	г	ммоля		г	ммоля								
0,54	1,07	2,7	NiCl_2	0,70	5,4	4	91,9	30,39	1,98				
0,45	1,11	2,8	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1,77	5,6	—	82,3	19,52	0,58				
0,64	1,05	2,6	ZnCl_2	0,85	6,3	7	75,5 **	30,38	0,97				

* Найдено, %: Hg 50,57; вычислено, % Hg 50,43.

** Из реакционного раствора отгоняют основное количество растворителя при 45–55°/10⁻² мм.

ка, а также с ацетатом ртути проводили в растворе в ДСО, в присутствии ТЭА в случае никеля и цинка. Условия получения полимерных металлических производных и их состав представлены в табл. 6.

Никелевое производное полигидразида IIa представляет собой темно-коричневый блестящий порошок, приобретающий в воде ярко-зеленую окраску; ртутное производное — светло-желтое вещество, цинковое — белое волокнистое вещество. Производные никеля и ртути при комнатной температуре не растворяются в органических растворителях; ртутное произ-

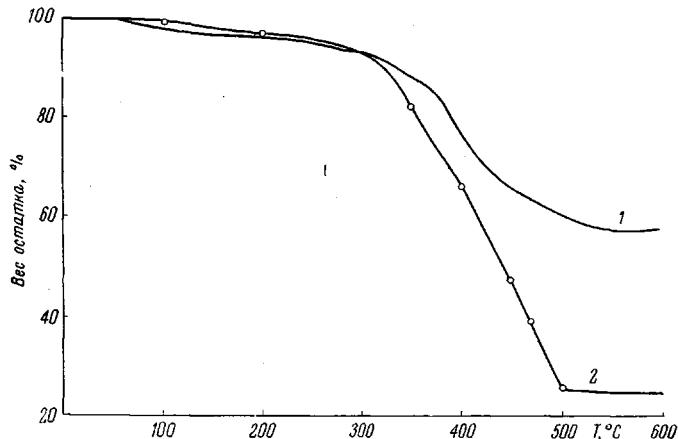


Рис. 3. Термогравиметрические кривые металлических производных поли-1-изофталил-2-перфторглутарилгидразида (IIa):
1 — цинковое производное; 2 — никелевое производное

водное растворяется при длительном нагревании (150°) в ДСО. Производное цинка растворяется в ДМФА, ДСО, но не растворяется в ДМАА, пиридине, ТГФ.

Для идентификации полимерных металлических производных IIa по ИК-спектрам, аналогичным образом были синтезированы модельные соединения из N,N'-дibenзоилперфторглутарилгидразина с хлоридом никеля и ацетатом ртути.

В ИК-спектрах металлических производных (табл. 3) с никелем и ртутью, как полигидразида IIa, так и N,N'-дibenзоилперфторглутарилгидразина, в области 1750–1650 cm^{-1} , где для исходных соединений наблюдаются частоты валентных колебаний карбонильных групп, вообще нет поглощения. Исчезновение этих частот в металлических производных объяс-

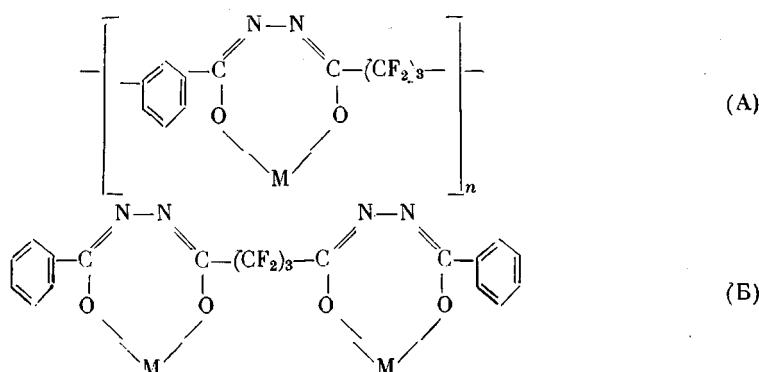
Таблица 6

полигидразида IIa

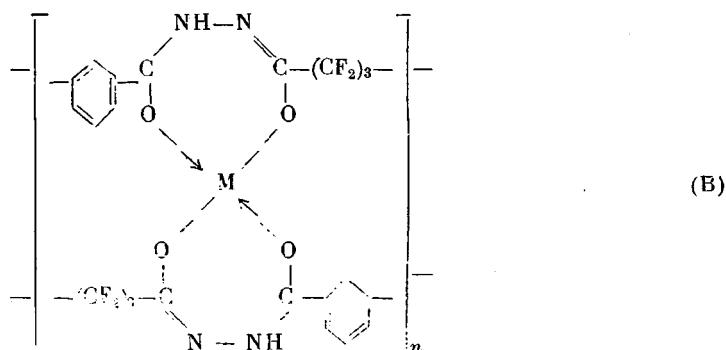
но, %		Брутто-формула	Вычислено, %			
N	F		C	H	N	F
11,00	22,38	$C_{13}H_4N_4F_6O_4Ni_2$	30,52	0,88	10,95	22,28
7,24	14,63	$C_{13}H_4N_4F_6O_4Hg_2$ *	19,63	0,51	7,05	14,33
10,67	24,71	$C_{13}H_4N_4F_6O_4Zn_2$	29,73	0,77	10,68	21,71

а оставшееся масло осаждают водой.

няется, очевидно, возникновением солеобразных структур типа А и Б:



В спектрах модельных металлических производных полностью отсутствует поглощение в области валентных колебаний NH ($3500-3000\text{ cm}^{-1}$), характерное для исходного гидразида IV, но в аналогичных полимерах оно сохраняется довольно интенсивным. Этот факт может быть связан с тем, что в описываемых полимерах, наряду со структурой типа А, в какой-то степени реализуется спиральная структура В:



В этом случае частота валентных колебаний оставшейся низкочастотной карбонильной группы вполне может быть смешена в область $1500-1620\text{ cm}^{-1}$ в результате возникновения донорноакцепторных связей карбонильного кислорода с металлом. Поскольку в область $1500-1620\text{ cm}^{-1}$ попадают различные частоты (амид-II вторичных амидов, колебания C=N в оксазольных циклах, колебания фенильных ядер и т. д.), не представлялось возможным более или менее строго отнести полосы поглощения, наблюдавшиеся в этой области в спектрах изученных соединений.

Следует указать также, что если в ИК-спектрах модельных соединений в доступной и особенно интересной для нас области $600-400\text{ cm}^{-1}$, где

обычно проявляются частоты колебаний О—М (600 — 200 см⁻¹ и ниже), наблюдаются достаточно четкие полосы средней интенсивности, то в спектрах полимеров в этой области наблюдается практически сплошное поглощение, составляющее около 50%.

Спектр цинкового производного полигидразида II отличается от обсужденных выше тем, что в нем имеются несмещенные, по сравнению с исходным IIa, частоты валентных колебаний карбонильных групп. Однако интенсивность высокочастотной полосы поглощения становится заметно ниже низкочастотной. Эти данные, вместе с данными элементарного анализа, позволяют предположить образование, наряду со структурами A, B, также структур со связями азот — цинк и свободными карбонильными группами.

Результаты термогравиметрического исследования никелевого и цинкового производных полигидразида IIa представлены кривыми на рис. 3. Вещества начинают интенсивно разлагаться при температурах выше 300° . При нагревании же в вакууме (10^{-2} мм) ртутное производное начинает заметно разлагаться уже при 180 — 190° (потеря в весе 5% за 6 час. с выделением металлической ртути), цинковое — при 210 — 215° (6% за 5 час.), никелевое — при 260 — 270° (2% за 3 часа). Таким образом, металлические производные фторированных полигидразидов термически малоустойчивы, как и сами полигидразиды.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. МП перегоняют перед каждым опытом поликонденсации над гидридом кальция; т. кип. $77,5$ / 10 мм; аналогично перегоняют ДМАА, т. кип. $164,5$ — 165° . Бензидин перекристаллизовывают из спирта, т. пл. $128,5$ — 129° . 3,3'-Диоксибензоидин получают по [12]. Диихлоргидриды изофтальевой и терефталевой кислот перегоняют и перекристаллизовывают из абсолютного гексана, т. пл. $44,5$ — $45,5^\circ$ и $82,5$ — $83,5^\circ$, соответственно. Дигидразиды перфтордикарбоновых кислот получают аналогично [13, 14]: дигидразид перфторянтарной кислоты — выход 80%, т. пл. 196 — 198° (разл.) (после возгонки при 135° / 10^{-2} мм и перекристаллизации из абсолютного спирта).

Найдено, %: С 22,04; Н 2,75; N 25,73; F 34,94.
C₄H₆N₄O₂F₄. Вычислено, %: С 22,02; Н 2,76; N 25,73; F 34,83.

Дигидразид перфторглутаровой кислоты, выход 83%, т. пл. 184 — 185° (разл.) (после возгонки при 125 — 127° / 10^{-2} мм и перекристаллизации из смеси абсолютного спирта с гексаном (6 : 5)). Дигидразид перфторадипиновой кислоты, выход 50%, т. пл. 206 — 207° (разл.) (после возгонки при 155° / 10^{-2} мм и перекристаллизации из абсолютного спирта). Безводный хлористый никель получают по [15]. N,N'-Дибензоилперфторглутарилгидразид и 2,2'-дифенил-5,5'-перфторглутарил-бис-1,3,4-оксадиазолы получены по [14].

Никелевое производное полигидразида IIa. К раствору 0,70 г хлористого никеля в 15 мл ДСО добавляют раствор 1,07 г полигидразида IIa в 15 мл ДСО и затем при непрерывном встряхивании к смеси добавляют 4 мл ТЭА; образующийся сразу зеленый гель через 2 часа отфильтровывают, промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора, сушат при 100° / 1 мм и получают 1,27 г никелевого производного IIa. Выход и данные элементарного анализа приведены в табл. 6.

О-Никелевая соль IV. К раствору 0,1346 г хлористого никеля в 4 мл ДСО добавляют раствор 0,2468 г IV в 1,5 мл ДСО, затем 1,5 мл ТЭА при непрерывном встряхивании. На другой день реакционную смесь выливают в 100 мл дистилированной воды, образующийся осадок центрифугируют, декантируют, промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора и сушат над пятиокисью фосфора при 100° / 1 мм. Получают 0,1586 г вещества (выход 52% от теоретического), нерастворимого в ДСО и других органических растворителях.

Найдено, %: С 38,72; Н 1,79; N 8,57; F 19,65.
C₉H₁₀N₄F₆O₄Ni. Вычислено, %: С 38,70; Н 1,71; N 9,50; F 19,33.

О-Ртутная соль IV. а. К раствору 0,2422 г ацетата ртути в 3 мл ДСО добавляют раствор 0,1812 г IV в 2 мл ДСО. Через 1 час реакционный раствор выливают в 45 мл абсолютного спирта, образующийся осадок центрифугируют, декантируют и промывают абсолютным спиртом до отрицательной реакции на ион Hg²⁺ (проба с медной пластинкой), затем промывают абсолютным эфиром и сушат при 80 — 90° / 1 мм над пятиокисью фосфора. Получают 0,23 г вещества (выход 70% от теоретического). т. пл. 256 — 257° (разл.).

Найдено, %: C 26,20; H 1,20; N 6,38; F 15,96; Hg 45,21.
 $C_{19}H_{10}N_4F_6O_4Hg_2$. Вычислено, %: C 26,12; H 1,16; N 6,42; F 13,05; Hg 45,92.

Hg-соль растворима в кипящем ДСО и при охлаждении выпадает в виде белого порошка, мало отличающегося по свойствам от исходного соединения.

б. К раствору 0,2422 г ацетата ртути в 10 мл абсолютного спирта добавляют раствор 0,1812 г IV в 1 мл абсолютного спирта. Выпадающий сразу белый осадок обрабатывают, как описано выше. Получают 0,2815 г вещества (выход 85% от теоретич.). Найдено, %: C 26,15; H 1,24; N 6,45; F 13,29; Hg 45,87.

Выводы

1. Низкотемпературной поликонденсацией дигидразидов перфтордикарбоновых кислот (перфторянтарной, перфторглутаровой, перфторадипиновой) с дихлорангидридами изофталевой и терефталевой кислот в N-метилпирролидоне синтезированы высокомолекулярные фторированные жирно-ароматические полигидразиды.

2. Эти полимеры хорошо растворяются в обычных органических растворителях и начинают разлагаться при ~ 250 — 300°C . Они не циклизуются в поли-1,3,4-оксадиазолы ни при нагревании, ни при обработке хлорокисью фосфора.

3. Поли-1-изофталил-2-перфторглутарилгидразид образует с солями цинка, никеля и ртути металлические производные, описаны свойства этих соединений.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, W. R. Sorenson, Пат. США 3063966, 1962; Chem. Abstrs, 58, 6964, 1963.
2. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Высокомолек. соед., 8, 1137, 1966.
3. A. L. Allewelt, Пат. США 2570180, 1951; Chem. Abstrs, 46, 5081, 1952.
4. B. S. Marks, J. C. Schweiger, J. Polymer Sci., 43, 229, 1960.
5. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 6, 2117, 1964.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 302.
7. А. Л. Русанов, Диссертация, 1966.
8. W. I. Chambers, D. D. Coffman, J. Organ. Chem., 26, 4410, 1961.
9. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кровгauз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
10. И. Р. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман, Angew. Chem., 22, 1008, 1966.
11. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1825, 1964.
12. Герм. пат. 727869, 1942; Chem. Abstrs, 37, 6675, 1943.
13. Англ. пат. 960140, 1964; Chem. Abstrs, 61, 13450, 1964.
14. М. П. Красуская, Д. П. Дельцов, И. Л. Куняянц, Изд. АН СССР, серия химич., 1965, 2039.
15. A. F. Wells, J. Chem. Soc., 1947, 1670.

FLUORINATED POLYHYDRAZIDES

A. Ya. Yakubovich, R. M. Gitina, A. P. Simonov, G. S. Markova
Summary

Aromatic polyperfluoroglutaric acid with $\eta_{1\text{g}} = 0,10$ — $0,15$ have been synthesized by low temperature polycondensation of benzidine or 3,3'-dihydroxybenzidine with dichloride of perfluoroglutaric acid. At the same time dihydrazides of perfluorodicarboxylic acids (perfluorosuccinic, perfluoroglutaric, and perfluoroadipic) give high molecular fluorinated aliphatic polyhydrazides with dichlorides of aromatic acids. The polymers are easily soluble in organic solvents and decompose at 250 — 300°C . At heating or at treatment with phosphorous chlorooxide they do not cyclize into poly-1,3,4-oxadiazoles. Poly-1-isophthalyl-2-perfluoroglutarylhydrazide forms metallic derivatives with Zn, Ni, Hg salts which do not show high temperature resistance.