

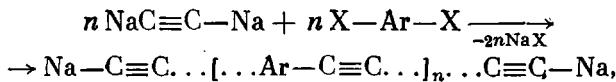
СИНТЕЗ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИНОВ И ИХ СВОЙСТВА

**Я. М. Паушкин, В. И. Комиссаров, А. Ф. Лунин,
В. А. Александрова, С. С. Оганесов, С. В. Мещеряков,
В. Н. Шумов**

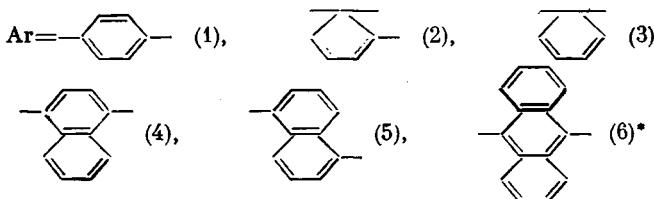
Известны способы получения различных полиинов [1—5]. Ранее нами сообщалось [6] о новом методе синтеза полимеров с сопряженными связями по реакции поликонденсации галоидопроизводных с динатрияцетиленидом (ДНАЦ).

Данная работа посвящена дальнейшему развитию этого метода. С целью изучения влияния природы заместителя и характера замещения (*ортого*-, *мета*-, *пара*-) на реакционную способность мономеров и свойства полученных полимеров, нами исследовалась гетерополиконденсация ДНАЦ с различными ароматическими дигалоидпроизводными: *o*-, *m*-, *n*-дигром- и дихлорбензолами, 1, 4- и 1, 5-дигромнафталином и 9, 10-дигромантраценом. При этом предполагали проследить влияние числа конденсированных ядер на электрофизические свойства полимеров.

Синтез полимеров протекает по следующему уравнению:



где $\text{X}=\text{Br}$, Cl



Поликонденсацию проводили в колбе, снабженной мешалкой и обратным ходильником в среде гексадекана (т. кип. 287°) в атмосфере аргона. Температура реакции менялась в интервале 200—287°, продолжительность реакции — 3—10 час., мольное соотношение Na_2C_2 : мономер = 1 : 1. По окончании реакции продукты промывали от гексадекана абсолютными растворителями (серным эфирем, ацетоном), а затем водой разлагали непрореагировавший ДНАЦ.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, выход полимеров колебается от 5—25% при 200° до 50—80% при 287°.

Дигромпроизводные отличаются большей реакционной способностью, которая увеличивается также в ряду *пара*- *мета*- *ортого*-производных.

Структура полимеров была установлена по данным микроанализа и ИК-спектров. Полученные полимеры представляли собой порошки от светло-коричневых до черных тонов в зависимости от температуры получения полимеров.

Это неплавкие вещества, которые, как показали исследования, термостабильны до 300—400°.

Было установлено, что растворимость полимеров зависит от условий реакции, то есть от степени поликонденсации. Некоторые полимеры, полученные при 200°, частично растворялись в диметилформамиде, ацетоне, воде, тогда как полимеры, полученные при 250 и 287° нерастворимы ни в одном из указанных растворителей.

* Полимер подобной структуры был описан также в работе [1].

Таблица 1

Выход полимеров в зависимости от температуры поликонденсации

Мономер *	Структура звена полимера	Темпера- турса син- теза поли- мера, °C	Взято в опыте, г		Получено полимера	
			моно- мера	Na ₂ C ₂	г	% от тео- ретич.
<chem>Br-C(=C)c1ccc(Br)cc1</chem>	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	200	14,5	4,3	0,52	9
		250	16,8	5,0	3,5	50
		287	24,0	7,2	5,3	55
<chem>Br-C(=C)c1ccc(Br)cc1</chem>	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	200	14,0	4,0	1,3	22
		250	14,5	4,3	3,5	57
		287	8,4	2,5	3,0	50
<chem>Cl-C(=C)c1ccc(Cl)cc1</chem>	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	200	12,0	5,7	0,9	1
		250	8,4	4,0	2,0	23
		287	12,2	5,8	7,0	80
<chem>Br-C(=C)c1ccc(Br)cc1</chem>	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	200	12,0	3,0	1,5	25
		250	16,5	4,5	4,4	52
		287	11,5	2,8	4,2	70
<chem>Br-C(=C)c1ccc(Br)cc1</chem>	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	200	6,2	1,5	0,49	16
		250	13,0	3,5	2,5	38
		287	12,0	3,2	5,0	80
<chem>Br-C(=C)c1ccc(Br)cc1</chem>	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	200	15,0	3,0	1,7	22
		250	19,2	4,0	4,5	39
		287	19,2	4,0	5,0	45

* Вторым компонентом во всех случаях является ДНАЦ.

Таблица 2

Электропроводность синтезированных полинов

Структура звена полимера *	Удельная электропроводность σ, ом ⁻¹ см ⁻¹	Спектр ЭПР, г ⁻¹	Структура звена полимера *	Удельная электропроводность σ, ом ⁻¹ см ⁻¹	Спектр ЭПР, г ⁻¹
$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{18}$	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{19}$
$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{19}$	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1,47 \cdot 10^{19}$
$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{18}$	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$		
$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$2,06 \cdot 10^{19}$			

* Все полимеры получены при 287°.

Наличие последовательно отличающихся друг от друга структур полимеров позволило проследить влияние характера замещения и числа конденсированных ароматических ядер в звене полиинов на их электрофизические свойства.

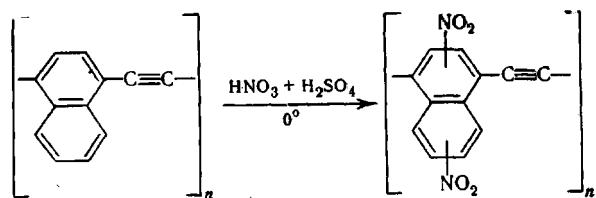
Как показали исследования, значения удельной электропроводности синтезированных полимеров лежат в пределах 10^{-7} — $10^{-12} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Было установлено (см. табл. 2), что электропроводность увеличивается в зависимости от характера замещения в звене полимера в ряду *пара*-<*мета*-<*орт*-, очевидно, вследствие уменьшения влияния возможности некомпланарности ароматических колец.

При увеличении числа конденсированных ядер (бензол<нафтилин<<антрацэн>) электропроводность увеличивается только в том случае, когда в цепь сопряжения включены все конденсированные ядра, что также отмечалось в ряде работ [7, 8].

Полученные полиины способны вступать в различные химические реакции — нитрование, сульфирование и др., как обычные ароматические полимеры.

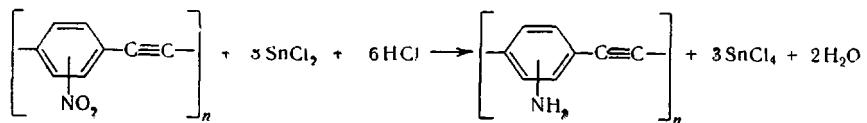
Нитрование полимеров проводили нитрующей смесью по известной методике [9]:



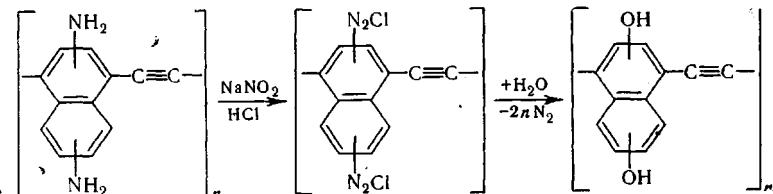
Все полимеры после нитрования обнаружили полосы в ИК-спектрах в области 1350 — 1560 см^{-1} , характерные для нитрогруппы.

По данным микроанализа, а также по результатам количественного diazotирования аминогрупп, полученных восстановлением нитрогруппы, было установлено, что в случае полимеров структуры (1)—(3) одна нитрогруппа приходится в среднем на одно звено полимера, а для полимеров структур (4)—(6) — две нитрогруппы.

Полученные нитропроизводные легко восстанавливаются до аминопроизводных. Восстановление проводили в среде этанола [10]:

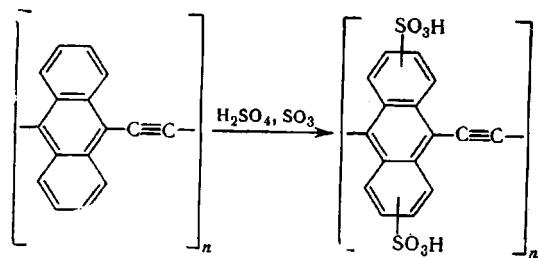


Полученные аминопроизводные диазотируются азотистой кислотой:



Количественным определением азота было показано, что восстановление нитрогрупп прошло на 90—100%.

Сульфированием олеумом синтезированных полиинов были получены термостойкие катиониты с высокой статической обменной емкостью:



Полученные сульфокатиониты имеют статическую обменную емкость в пределах 6—8 мг-экв/г и в отличие от промышленных катионитов (КУ-2 и др.) сохраняют свои ионообменные и катализитические свойства вплоть до 300° С.

Катиониты с системой сопряженных связей парамагнитны; с числом неспаренных электронов порядка 10^{18} — 10^{19} г⁻¹ они являются полупроводниками с электропроводностью 10^{-7} — 10^{-10} ом⁻¹см⁻¹ и могут быть удобным материалом для электропроводящих ионообменных мембран.

Выводы

1. Исследована гетерополиконденсация динатрийацетиленида с различными ароматическими дигалоидпроизводными и получены полиины различной структуры.

2. Изучено влияние характера замещения и числа конденсированных ароматических ядер в звене полиинов на их электрофизические свойства.

3. Исследованы химические превращения полученных полиинов.

Институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
10 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Е. С. Домнин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1905.
2. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андреевский, Б. Г. Круглов, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2032.
3. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Докл. АН СССР, 144, 115, 1962.
4. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 793, 1963.
5. V. V. Korshak, S. J. Sosin, A. M. Sladkov, J. Polymer Sci, C4, 1315, 1963.
6. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова, Высокомолек. соед., Б11, 18, 1969.
7. А. А. Дулов, А. А. Сликин, А. М. Рубенштейн, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1910.
8. В. П. Парини, Докл. АН СССР, 135, 335, 1960.
9. Препартивная органическая химия, под ред. Вульфсона, изд-во «Химия», 1964, 216.
10. Р. Бартошевич, В. Мечниковска-Столярчик, Б. Оптондек, Методы восстановления органических соединений, Изд-во иностр., лит., 1960, 122.