

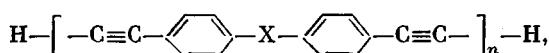
4. Е. В. Кувшинский, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 12; Диссертация, 1950.
5. Ю. Н. Панов, С. А. Агранова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., **30**, 269, 1968.
6. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Т. И. Самсонова, Л. С. Болотникова, Н. Г. Болотникова, Н. Г. Бельникович, С. А. Агранова, Укр. физич. ж., **12**, 276, 1967.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. Ж. физ. химии, **23**, 580, 1949.

УДК 541.64:678.745

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИНПОЛИАРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ СЕРЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*А. С. Занина, Г. Н. Хабибулина, И. Е. Соколов,
И. Л. Комляревский*

В работах [1, 2] было показано, что полииинполиарены становятся типичными диэлектриками при введении в звено мономера структурных элементов, прерывающих сопряжение в основной цепи олигомера. Такое действие оказывают алкиленовые мостики, введенные в ароматическую часть основного звена олигомера [3]

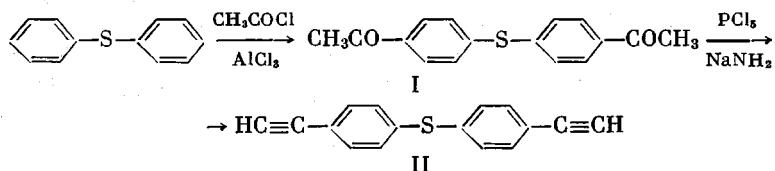


где $\text{X} = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ или $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$.

Эти олигомеры могут быть получены в виде растворимых соединений, образующих достаточно термостойкие пленки с проводимостью в пределах $10^{-12} - 10^{-15} \text{ om}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

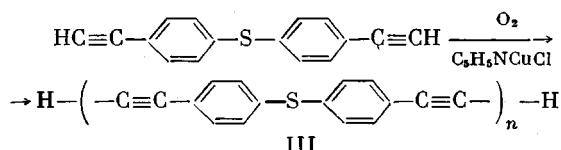
Представлялось интересным придать аналогичным пленкообразующим веществам достаточно высокую электропроводность. Одним из путей повышения электропроводности полимеров является образование комплексов с переносом зарядов (КПЗ). В связи с этим мы пытались ввести в полииинполиарены в качестве мостикового гетероатома серу и исследовать возможность образования КПЗ в таких соединениях, основываясь на подвижности электронной системы серы.

С этой целью нами были разработаны пути синтеза диацетиленовых производных дифенилсульфида:



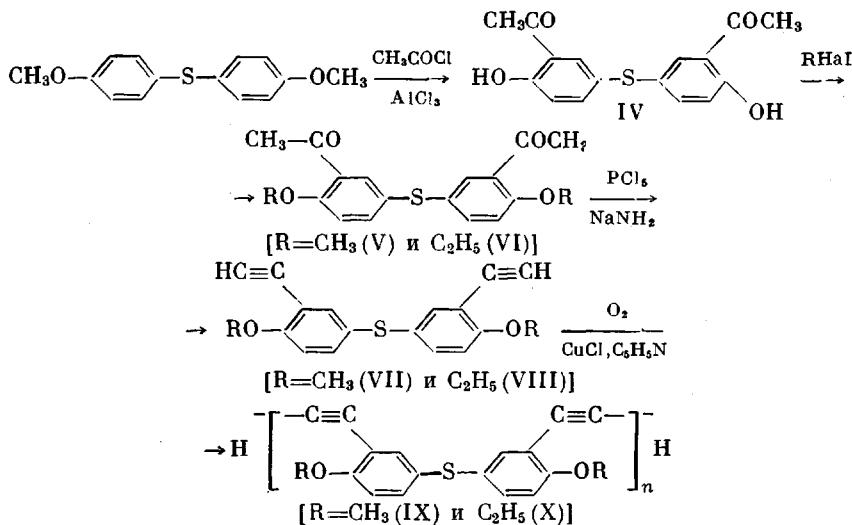
После хлорирования пятихлористым фосфором 4,4'-диацетилдифенилсульфида (I) продукты реакции без выделения введены в реакцию дегидрохлорирования с амидом натрия. При этом получен 4,4'-диэтинилдифенилсульфид (II) с выходом 45,6 %.

При окислительной конденсации диацетиленов **II** с количественным выходом образуется поли- [бис- (4-этинилдифенилсульфид)] строения



Олигомер III представляет собой желтый порошок, темнеющий при нагревании до 350° и не растворяющийся в органических растворителях. Электропроводность непрогретого образца равна $10^{-12} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

С целью получения растворимых полинитроаренсульфидов в фенильные ядра были введены алcoxильные группы. Для этого были синтезированы поли-[бис-(4-метокси-3-этилфенил)сульфид] (IX) и поли-[бис-(4-этокси-3-этилфенил)сульфид] (X) по схеме



При ацетилировании диметоксидифенилсульфида хлористым ацетилом в CS_2 происходит деметилирование исходного сульфида с образованием бис-(4-окси-3-ацетилфенил)сульфида (IV). Строение этого продукта подтверждено ИК-спектром, в котором отсутствуют линии, характерные для валентных колебаний OH-группы, но имеется широкая полоса в области $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$, свидетельствующая об образовании внутримолекулярной водородной связи с карбонильной группой.

При алкилировании дикетона IV CH_3I или $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в присутствии KOH получены бис-(4-метокси-3-ацетилфенил)сульфид (V) и бис-(4-этокси-3-ацетилфенил)сульфид (VI) с выходами 49,3 и 39,0% соответственно. Дикетоны V и VI превращены обычным образом в бис-(4-метокси-3-этилфенил)сульфид (VII) и бис-(4-этокси-3-этилфенил)сульфид (VIII) с выходами 67,4% и 61,8%. В ИК-спектрах всех полученных соединений имеются полосы поглощения, соответствующие их строению. Из диацетиленов VII и VIII окислительной поликонденсацией получены с количественными выходами олигомеры IX и X. Олигомеры IX и X представляют собой желтые порошки, легко подвергающиеся термической кросс-полимеризации уже при 100° . Олигомер IX растворим в циклогексаноне при нагревании, но из-за его легкой склонности к кросс-полимеризации при нагревании измерить его молекулярный вес методом эбулиоскопии не удалось. Олигомер X значительно лучше растворим как в циклогексаноне, так и ряде других растворителей, например хлороформе. Его молекулярный вес равен 2520 (коэффициент поликонденсации — 8). Электрофизические свойства соединений III, IX и X, а также возможность получения из них комплексов с переносом зарядов исследуются.

Экспериментальная часть

Хлорирование I [4]. 16,3 г дикетона I и 31,4 г PCl_5 в 100 мл сухого бензола нагревали в течение 1 часа. Реакционную смесь обрабатывали как описано в [1]. Полученную смесь хлоридов вводили в реак-

цию дегидрохлорирования с амидом натрия без предварительного выделения.

Получение II. К амиду натрия (получен из 19,4 г натрия) в жидким NH_3 прибавляли за 15 мин. раствор смеси хлоридов в эфире и бензоле, перемешивали 1 час, прибавляли 300 мл сырого эфира и удаляли аммиак. Прибавляли 250 мл воды, органический слой отделяли, промывали водой, сушили хлористым кальцием. Растворитель отгоняли, остаток пропускали через слой Al_2O_3 второй степени активности, элюируя бензолом. После удаления бензола получали 6,4 г II, выход 45,5%, т. пл. 117—120° (из спирта).

Найдено, %: C 81,43; H 4,44; S 13,55. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: C 82,01; H 4,30; S 13,68.

Окислительная поликонденсация II проведена по [1] с 3,4 г диацетилена II и 0,3 г Cu_2Cl_2 в 140 мл пиридина. Получили 3,3 г II, выход 97,7%.

Найдено, %: C 81,71; H 3,80; S 13,01. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}$. Вычислено, %: C 82,01; H 4,30; S 13,68.

Ацетилирование 4,4'-диметоксидифенилсульфида. К комплексу, приготовленному из 69,0 г хлористого алюминия и 28,8 г хлористого ацетила в 100 мл CS_2 , прибавляли в течение 20 мин. раствор 15,0 г 4,4'-диметоксидифенилсульфида в 20 мл CS_2 . Реакционную смесь нагревали при 40—45° до прекращения выделения HCl , затем охлаждали, декантировали CS_2 , комплекс разлагали водой при сильном охлаждении (—20°). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили. Получали 6,4 г IV, выход 34,6%, т. пл. 202—203,2° (из CHCl_3).

Найдено, %: C 63,66; H 4,51. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 63,56; H 4,67

Получение V. К раствору 15,9 г IV и 12,1 г KOH в 90 мл CH_3OH в течение 15 мин. прибавляли 29,8 г иодистого метила, нагревали 13 час. при 45°, охлаждали, разлагали водой, экстрагировали эфиром. Эфирный слой промывали 10%-ным раствором NaOH , водой и сушили CaCl_2 . Эфир отгоняли, остаток пропускали через слой Al_2O_3 второй степени активности, элюировали смесью ацетона с гептаном (1:1). Получали 8,6 г V, выход 49,3%, т. пл. 72—73,5° (из спирта).

Найдено, %: C 65,85; H 5,44; S 9,79. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 65,43; H 5,49; S 9,70.

Аналогично из 12,0 г IV и 9,0 г KOH в 120 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 21,2 г иодистого этила получали 5,6 г VI, выход 39,0%, т. пл. 104,5—105,4° (из спирта).

Найдено, %: C 67,12; H 5,95; S 9,85. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 67,01; H 6,19; S 9,78.

Получение VII. К амиду натрия, приготовленному из 11,0 г натрия в 700 мл жидкого аммиака, прибавляли за 15 мин. эфирно-бензольный раствор смеси хлоридов (получен нагреванием при 80° за 1 час из 11,0 г дикетона V и 16,7 PCl_5 в 100 мл сухого бензола), перемешивали 45 мин., прибавляли 250 мл сырого эфира, аммиак удаляли, добавляли 200 мл воды, экстрагировали эфиром. Эфирный слой отделяли, промывали водой, сушили CaCl_2 . Растворитель отгоняли, остаток пропускали через слой Al_2O_3 второй степени активности, элюировали эфиром. Получали 6,6 г VII. Выход 67,4%, т. пл. 103—104,5° (из спирта).

Найдено, %: C 73,49; H 4,64; S 10,78. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 73,45; H 4,79; S 10,89.

Таким же путем из 7,6 г дикетона VI получали 4,2 г VIII, выход 61,8%, т. пл. 98—99° (из спирта).

Найдено, %: C 74,33; H 5,44; S 9,91. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 74,50; H 5,63; S 9,94.

Окислительная поликонденсация VII проведена с 1,0 г диацетилена VII и 0,1 г Cu_2Cl_2 в 50 мл пиридина; получили 0,74 г полис-(4-метокси-3-этинилфенил)сульфида, выход 74,0%.

Найдено, %: C 73,56; H 4,55; S 10,80. $C_{18}H_{14}O_2S$. Вычислено, %:
C 73,44; H 4,79; S 10,89.

Аналогично из 1,0 г диацетилена VIII и 0,1 г Cu_2Cl_2 в 50 мл пиридина получали с количественным выходом поли-бис-(4-этокси-3-этилфенил)-сульфид.

Найдено, %: C 74,67; H 5,46; S 10,38. $C_{20}H_{18}O_2S$. Вычислено, %:
C 74,50; H 5,63; S 9,94.

Выводы

Разработан метод синтеза диацетиленовых производных серусодержащих ароматических соединений, окислительной поликонденсацией которых получены растворимые олигомеры ряда полиинополиаренсульфидов.

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, И. Е. Соколов, Е. И. Черепов, Высокомолек. соед., **Б9**, 468, 1967.
2. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, И. Е. Соколов, Е. И. Черепов, Труды II совещания по органическим полупроводникам, изд-во «Зинатне», 1968, стр. 247.
3. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 900.
4. W. C. J. Ross, J. Chem. Soc., 1945, 536.

УДК 541.64:678.744

О МИГРАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Т. Н. Игнатьевич, П. А. Ямпольский, Л. М. Брагинцева

Как было показано ранее, образование линейного полимера не является единственным результатом действия ударной волны (УВ) с амплитудой ≥ 120 кб на акриламид (АА), очищенный двукратной перекристаллизацией из бензола (т. п. 84°) [1].

Исследование ИК-спектров показало (рисунок), что в образцах полиакриламида (ПАА) и растворимых в спирте примесей, образующихся наряду с ПАА, присутствует заметное количество вторичных амидных групп (плечо $\sim 1565 \text{ см}^{-1}$). Для растворимых образцов имидизация с образованием поперечных мостиков — CO — NH — CO — маловероятна, тем более что в этих образцах имеются и первичные амидные группы (полоса $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре структурированного ПАА). Кроме того, в ИК-спектре растворимых образцов ослаблены, а в спектрах нерастворимых образцов отсутствуют полосы деформационных колебаний связей C — H при третичном углеродном атоме (две полосы $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$), причем деформационные колебания групп CH_2 (две полосы $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$) сохраняются. Эти факты можно объяснить тем, что полимеризация АА под действием УВ больших амплитуд может идти не только по C = C-связям, но и с участием азота амидной группы; в последнем случае образуется полипропилен. Это предположение проверяли на образцах ПАА, полученных в УВ с амплитудой 20—350 кб. Образцы были подвергнуты гидролизу (20%-ная HCl, 110° , 22 часа). В продуктах гидролиза нерастворимых образцов, полученных при амплитуде > 60 кб, и растворимых образцов, полученных при амплитуде > 80 кб, методом нисходящей бумажной хроматографии в системе пиридин — вода (65 : 35), был обнаружен β -аланин (R_f , 0,62; R_f , свидетеля 0,61).