

Выводы

Изучена кинетика распада дициклогексилпероксидикарбоната во фреоне-113 в присутствии и в отсутствие этилового спирта, определены константы скорости и энергии активации реакции распада.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
16 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

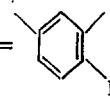
- Г. А. Разуваев, Л. А. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
- Н. М. Козырева, Р. И. Граматикати, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б10, 132, 1968.
- Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 378.
- Н. С. Mc Вау, О. Тьюкер, J. Organ. Chem., 19, 869, 1954.
- М. Лазар, Р. Радо, Н. Климан, Фторопласти, изд-во «Энергия», 1965, стр. 22.
- Краткий справочник физико-химических величин, изд-во «Химия», 1967, стр. 78.
- F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, W. J. De Witt, H. C. Stevens, I. H. Langston, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1254, 1950.

УДК 541.64 : 542.952/954

ПОЛИАЗОПОЛИАРЕНЫ С ДИАЛКИЛ(АРИАЛАКИЛ)АМИНОГРУППАМИ и С —S—, —SO₂—, —NR— МОСТИКАМИ МЕЖДУ ЯДРАМИ *В. Г. Мазур, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский*

Как было показано ранее [1], полиазополиарены, получаемые реакцией окислительной поликонденсации ароматических диаминов, обладают низкой электропроводностью и по существу являются диэлектриками. Можно было ожидать, что проводимость этих соединений повысится за счет получения на их основе комплексов с переносом зарядов (КПЗ). Для решения этой задачи необходимо было ввести в основное звено полимерной цепи группы, обладающие донорными или акцепторными свойствами и увеличивающие способность полиазополиаренов к комплексообразованию.

С этой целью нами был синтезирован по методике [2] ряд полимеров, имеющих в основном звене полимерной цепи в качестве заместителей диалкиламино-, арилалкиламиногруппы, а также полимеры, содержащие между ядрами —NH—, —NR—, —S— и SO₂— мостики H₂N—Ar—(N=N—Ar)_n—N=N—Ar—NH₂,

где Ar =  I: R=R₁=CH₃; II: R=R₁=C₂H₅;

III: R=CH₃; R₁=C₆H₅; IV: R=C₂H₅; R₁=C₆H₅

и Ar=——R—— V: R=—NH—; VI: R=—N(n-C₈H₁₇)—;
VII: R=—S—; VIII: R=—SO₂—

Условия синтеза

Обозначения полимеров	Исходные амины				Условия поликонденсации			
	название	% выход	т. пл. °С; т. кип. °С (мм)	литература	количество, г		количество тиридина, мкг	O ₂ , мл
					амина	CuCl		
Ia	2,4-Диамино-N',N'-диметиланилин	50	42–44; 135–136 (2)	[9]	8,03	1,67	150	1387 1369
IIb	2,4-Диамино-N',N'-диэтиланилин	54	52–55; 146 (3)	XГ, т. пл. 235° [10]	8,54	1,41	150	1328 1318
III	2,4-Диамино-N',N'-метилфениланилин	86	69–70; 204–205 (2)	Т. кип. 230°/11 мм [11]	7,07	1,64 ***	120	1050 973
IV	2,4-Диамино-N',N'-этилфениланилин	80	—; 197–8 (2)	[11]	9,85	2,15 ***	150	1270 1187
V	4-4'-Диаминодифениламины	70	158	[12]	3,84	3,84	150	697 720
VI	4,4'-Диамино-N-н-октилдифениламин	59	79–80	[6]	7,83	7,83	300	1135 1135
VII	4,4'-Диаминодифенилсульфид	80	108–109	[7]	16	16	265	2570 2800
VIII	4,4'-Диаминодифенилсульфон	85	175–177	[8]	16	16	265	2290 2630

* За исключение VII и VIII выходы полимеров в расчете на поглотившийся кислород количественные, но вследствие выпадания полимеров при обработке в виде мелкодисперсных частиц происходят потери при фильтровании и промывке.

В отличие от *n*-фенилендиамина, бензидина и других диаминов, окислительная поликонденсация которых идет в присутствии только эквимолярных количеств CuCl [2], 2,4-диамино-N', N'-диалкиланилины окисляются в полимеры при использовании каталитических количеств CuCl. В присутствии же эквимолярных количеств CuCl объем поглощенного кислорода значительно превышает рассчитанный (170 вместо 100 %).

Как установлено по ИК-спектрам и элементарному анализу, избыточный кислород расходуется на образование азокси- и N-оксигрупп. Для полимеров III и IV изменение концентрации CuCl на объем поглощившегося кислорода не влияет.

Окислительная поликонденсация 4,4'-диаминодифенилсульфона проекает значительно труднее, реакционную смесь приходится подогревать до 90°, причем окисление идет в течение 1 суток. Конденсация 4,4'-диаминодифенилсульфида идет при комнатной температуре и заканчивается за 14 час. И в том и в другом случае поглощается только 90 % кислорода.

Все полученные полимеры представляют собой порошки от красного до черного цвета. Введение диалкил- и алкилариламиногрупп увеличивает растворимость этих полимеров в соляной кислоте. Полимеры III и IV растворяются в полярных растворителях (диметилформамид, пиридин). Электропроводность полученных полимеров σ_{уд}²⁰ лежит в пределах 10^{-16–3} ом⁻¹ см⁻¹. В ИК-спектрах присутствуют линии, характерные для колебаний связей —C=N—, —N=N—, —CH₂—, —S— и концевых аминогрупп. В полимерах Ia, b, IIa, b, III и IV проявляются колебания связи —C=N= при азоксигруппах в области 1270–1280 см⁻¹ в виде четко выраженного плеча [3].

Как видно из рис. 1, уже при поглощении 50 % рассчитанного количества кислорода (рис. 1, б) происходит образование азоксигрупп, на что указывает появление плеча при 1278 см⁻¹. При дальнейшем окислении интенсивность этого плеча повышается и в конечном счете приводит к уширению линии 1270–1290 см⁻¹ (рис. 1, в, г).

Содержание меди по данным эмиссионного спектрального анализа в полимерах V–VIII составляет сотые и тысячные доли процента, а для полимеров с диалкил(арилалкил)аминогруппами — 1–4 % (таблица).

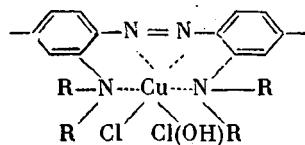
полиазополиаренов

Выход %, **	Найдено, %				Формула (n = 10)	Вычислено, %				Найдено Cu, %
	C	H	N	S		C	H	N	S	
6,55	60,02	4,29	25,71	—	C ₆₀ H ₆₄ N ₃₀	65,30	6,13	28,57	—	1,70
	60,03	4,52	26,13	—						
8,98	51,19	3,87	22,08	—	C ₆₀ H ₆₄ N ₂₆ O ₁₀	58,73	5,79	25,68	—	1,80
	51,35	3,75	22,54	—						
7,37	62,58	6,49	23,00	—	C ₁₀₀ H ₁₃₄ N ₃₀	68,54	7,48	24,00	—	0,85
	61,99	6,48	22,62	—						
7,67	55,86	4,80	21,44	—	C ₁₀₀ H ₁₃₄ N ₃₀ O ₁₀	62,34	7,01	21,81	—	4,0
	55,39	4,77	21,75	—						
5,93	69,02	5,05	18,74	—	C ₁₃ H ₁₁₄ N ₃₀	74,62	5,30	20,07	—	1,40
	68,79	5,30	19,11	—						
8,90	69,17	5,59	19,11	—	C ₁₄₀ H ₁₃₄ N ₃₀	75,30	5,87	18,83	—	2,0
	69,08	5,29	18,70	—						
3,60	73,75	4,92	19,31	—	C ₁₂₀ H ₆₄ N ₃₀	73,83	4,65	21,53	—	0,05
	73,56	4,78	19,47	—						
7,61	76,48	7,90	13,93	—	C ₂₀ H ₂₆₄ N ₃₀	78,13	8,20	13,67	—	0,06
	76,80	7,83	14,34	—						
15,41	67,32	3,99	—	15,06	C ₁₂₀ H ₆₄ N ₂₀ S ₁₀	67,90	3,80	—	15,10	0,002
	67,24	3,90	—	15,17						
11,9	57,82	3,76	—	13,13	C ₁₂₀ H ₆₄ N ₂₀ S ₁₀ O ₂₀	59,00	3,30	—	13,13	0,05
	58,00	3,61	—	13,11						

** В реакцию поликонденсации взяты эквимолярные количества однохлористой меди.

*** Увеличение количества CuCl до эквимолярного не влияет на количество поглощившегося кислорода.

что объясняется, по-видимому, образованием комплексов типа [4]



Строение полимеров подтверждено данными элементарного анализа. Заниженное содержание C, H и N для полимеров I—IV объясняется наличием в них азоксигрупп, высоким содержанием меди, а также тем, что полимеры Ia, б и IIa, б поглощают кислород даже во время взвешивания на аналитических весах. Так, полимер Iб за 1 сутки получает привес 2,3, за 2 суток — 3,1, за 2 недели — 3,5 %. Анализы на азот, сделанные в 1 день без откачки образца Ia между анализами, дали следующие результаты: 22,1; 19,5 и 18,0 % N. Для получения устойчивых анализов образцы этих полимеров откачивали при 1—1,5 мм и 60° перед каждым сожжением.

На примере полимеров Iб, V и VI была исследована возможность получения КПЗ с иодом. Для этого навеску полимера растирали в ступке с разными количествами иода и небольшой добавкой спирта. Приготовленные смеси прессовали, и таблетки откачивали при 10⁻⁵ мм от излишков иода и других летучих примесей. Содержание иода определяли до и после прогревания образцов, и было показано, что концентрация иода в образцах сохраняется с точностью до 1,5 %.

КПЗ для полимеров Iб и VI увеличивают σ_{уд}²⁰ по сравнению с чистыми полимерами всего лишь на один порядок. σ_{уд}²⁰ КПЗ на основе полимера V и иода (концентрация 33 %) составляет 1·10⁻⁹ ом⁻¹·см⁻¹, тогда как для чистого полимера σ_{уд}²⁰ равна 1·10⁻¹⁶ ом⁻¹·см⁻¹. Зависимость изменения порядка проводимости от концентрации иода для полимера V (рис. 2) показывает, что при увеличении концентрации иода до 33 % проводимость растет, а затем начинает падать. По-видимому, это можно объяснить появлением прослоек иода между молекулами полимера.

Энергия активации электропроводности КПЗ, приготовленных из полимера V и иода, не зависит от концентрации иода, о чем свидетельствует постоянство величины угла наклона прямых температурной зависимости проводимости (рис. 3). Это указывает на увеличение числа носителей тока в КПЗ при сохранении их подвижности.

Полимеры с диалкил(арилалкил)аминогруппами обладают катализической активностью в реакции жидкофазного окисления кумола до его гидроперекиси.

Экспериментальная часть

2,4-Динитро-N', N'-диалкил(арилалкил)анилины получают взаимодействием 2,4-динитрохлорбензола со спиртовыми растворами аминов [5] и гидрируют в спирте в присутствии никеля Ренея при комнатной температуре и нормальном или повышенном давлении.

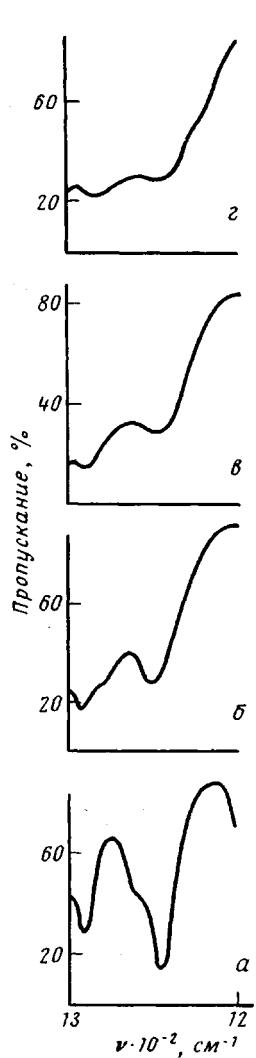


Рис. 1. ИК-спектры 2,4-диамино-N', N'-метилфениланилина (a) и продуктов окисления этого дамина на 50, 75, 100% (б — г) соответственно

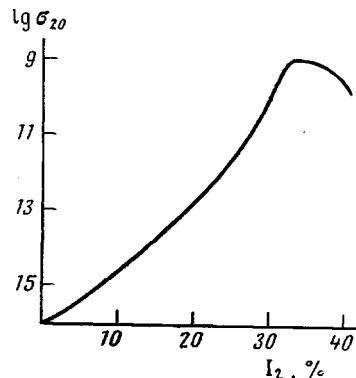


Рис. 2. Зависимость порядка проводимости КПЗ на основе полимера V от концентрации иода

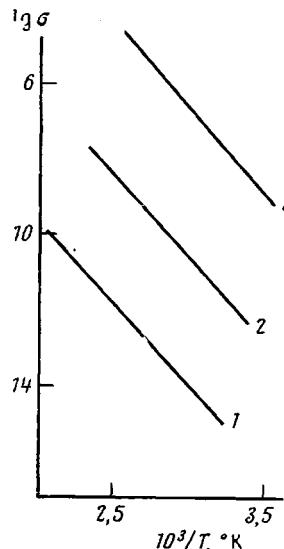


Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma$ от температуры для полимера V и его КПЗ с иодом: 1 — полимер V; 2 — полимер V + 22% I_2 ; 3 — полимер V + 33% I_2

4,4'-Динитродифениламин получают нагреванием 0,5 г/моль *n*-нитрофторбензола и 1,75 г-моль *n*-нитроанилина с 0,5 г-моля K_2CO_3 (170°, 30 мин., выход 45%) и восстанавливают оловом в соляной кислоте до 4,4'-диаминофениламина. 4,4'-Диамино-*N*-(*n*-октил)дифениламин синтезируют по методике [6] алкилированием 4,4'-динитродифениламина подистым октилом с последующим гидрированием 4,4'-динитро-*N*-(*n*-октил)дифениламина.

4,4'-Диаминофенилсульфид получают кипячением *n*-нитрохлорбензола и водного раствора сульфида натрия с последующим восстановлением образующегося 4,4'-нитроаминофенилсульфида оловом в соляной кислоте [7], а 4,4'-диаминофенилсульфон — окислением фталоильного производного 4,4'-диаминофенилсульфида водным раствором перманганата калия с последующим отщеплением фталоильной защищины [8].

Поликонденсация 2,4-диамино-*N'*, *N'*-диалкиламина, 8,03 г амина и 1,67 г CuCl в 150 мл пиридина встрихивают в утке в атмосфере кислорода в течение 2 час. Поглощается 1387 мл кислорода (рассчитано 1369 мл). Реакционную массу выливают в смесь 156 мл концентрированной HCl и 500 г льда, выпавший осадок отфильтровывают, промывают многократно водой и 12%-ным раствором аммиака для удаления ионов меди и хлора. Полностью отмыть медь не удается. Получено 6,55 г полимера Ia черного цвета.

Окислительную поликонденсацию остальных диаминов проводят аналогично. Данные по синтезу полиазополиаренов сведены в таблицу. ИК-спектры полимеров сняты на спектрометре UR-10. Образцы приготовлены в виде таблеток из KBr, содержащих 0,25—0,50% полимера.

Выводы

1. Синтезирован ряд полиазополиаренов с диалкил(арилалкил)аминогруппами в основном звене цепи полимера, а также с азотными и сульфидными мостиками между ядрами.

2. Окислительная поликонденсация 2,4-диамино-*N'*, *N'*-диалкиламинов в отличие от других ароматических диаминов протекает значительно активнее при использовании эквимолярных количеств однохлористой меди (170 % поглощенного объема кислорода вместо 100%).

3. Показано, что некоторые из синтезированных полимеров способны образовывать с иодом комплексы с переносом заряда с увеличением проводимости на семь порядков.

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, М. П. Терпугова, Н. М. Бажин, М. Ф. Башкиров, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1620.
2. И. Л. Котляревский, М. П. Терпугова, Э. К. Андреевская, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1854.
3. М. П. Терпугова, В. Г. Костровский, В. Г. Мазур, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2623.
4. P. Bamfield, R. Price, R. G. J. Miller, J. Chem. Soc., 1969, 1447.
5. E. Delestra, F. Ullmann, Chem. Zbl. 1, 1570, 1904.
6. M. C. Kloetzel, S. J. Davis, U. Pandit, C. R. Smith, H. Nishihara, J. Med. Pharm. Chem., 1, 197, 1959.
7. G. W. Raiziss, L. W. Clemente, M. Severac, J. C. Moetsch, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2763, 1939.
8. В. А. Засосов, Е. И. Метелькова, М. И. Галченко, Мед. пром-сть СССР, 13, 18, 1959.
9. C. Wurster, R. Sendtherg, Ber., 12, 1806, 1879.
10. R. L. Bent, J. C. Desseloch, F. C. Duennebier, D. W. Fassett, D. B. Glass, T. H. James, D. B. Julian, W. R. Ruby, J. M. Snell, J. H. Sternier, J. R. Thirtle, P. W. Vittum, A. Weissberger, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3113, 1951.
11. M. C. Kloetzel, I. J. Pachter, C. R. Smith, A. H. K. Diang, Antibiotics and Chemotherapy, 4, 150, 1954.
12. Словарь органических соединений, 1, 643, 1949.