

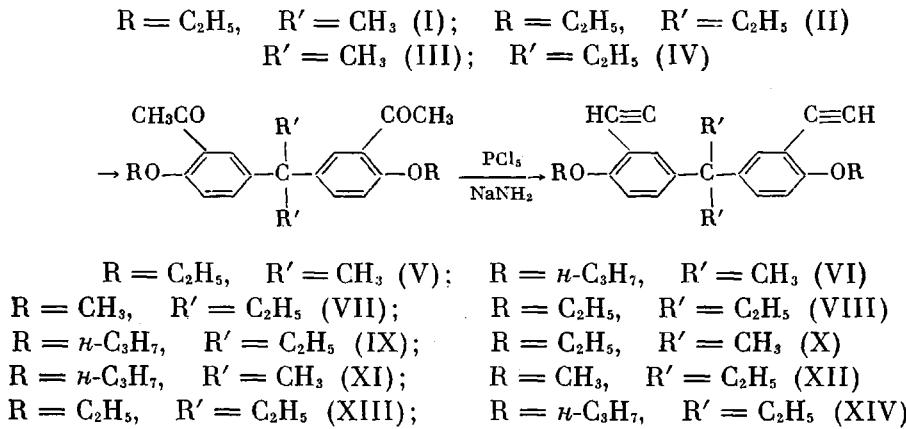
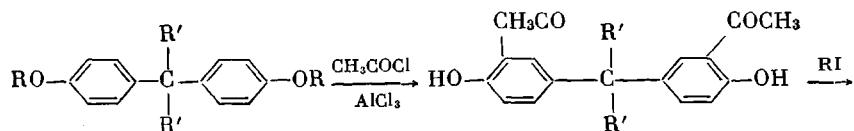
**РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ
С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

И. Е. Соколов, А. С. Занина, И. Л. Котляревский

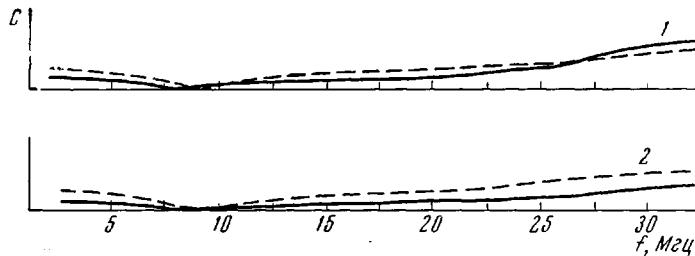
Ранее [1—3] нами было показано, что полиарилен-полиацетиленовые олигомеры становятся растворимыми при введении в звено олигомера разветвленного алканового мостика между фенильными ядрами [1—3].

Цель настоящей работы — синтез диацетиленовых мономеров, в которых при сохранении алканового мостика между фенильными ядрами введены алcoxильные группы в ароматическое ядро, получение растворимых олигомеров на их основе и исследование свойств этих олигомеров.

Синтез мономеров был осуществлен по следующей схеме:



Ацетилирование I и II хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия в дихлорэтане приводит к получению диацетильных производных дифенилолпропана и дифенилолпентана (III и IV) с выходом 65,3



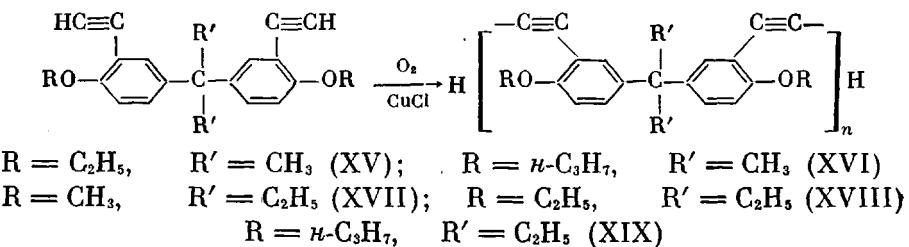
Зависимость емкостей образцов XIII (1) и XV (2) от частоты; штриховая линия — емкость прибора

и 72,0 %. Получение этих продуктов свидетельствует о том, что в этой реакции наряду с ацетилированием происходит реакция дезалкилирования [4].

Алкилирование III и IV проводили иодистыми алкилами в среде соответствующего спирта и в присутствии KOH. Выходы алкиловых эфиров III и IV лежат в пределах 60—85%. Переход к диэтильным производным диалкиловых эфиров дифенилолпропана и дифенилолпентана (V—IX) осуществляли с помощью реакции хлорирования и последующего дегидрохлорирования амидом натрия в жидким амиаке. Выходы диацетиленов (X—XIV) лежат в более широких пределах —20—60%.

Для X—XIV характерно наличие в ИК-спектре интенсивной полосы поглощения в области 3300 cm^{-1} , свидетельствующей о наличии незамещенного ацетиленового водорода.

Олигомеры были получены реакцией окислительной поликонденсации с количественным выходом при окислении X—XIV в пиридине в присутствии CuCl в атмосфере кислорода по схеме



Олигомеры XV—XIX представляют собой слабоокрашенные порошки, растворимые в ряде органических растворителей. Растворимость олигомеров увеличивается по мере увеличения радикалов R и R'. Так, например, если олигомер XV растворим лишь в циклогексаноне и хлороформе при нагревании, то олигомер XIX растворяется в бензоле, циклогексаноне, четыреххлористом углероде, хлороформе, дихлорэтане при комнатной тем-

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса олигомера XV от количества пиридина *

Количество пиридина, мл	Мол. вес	Степень поликонденсации	Т. пл., °С
50	1630	5	170—180
150	700	2 **	70—80
50 + 0,3 г ТМЭД	3317	10	190—205

* Количество диацетиlena X — 500, CuCl — 50 мг.

** Точка плавления мономера X 91—93°.

Таблица 2

Диэлектрические свойства XV и XVIII

Олигомеры	ϵ	$\tg \delta$	$U_{\text{пр}} / \text{в/см}$	$f, \text{ кгц}$
XV	3,7	0,0070	$2,0 \cdot 10^6$	25
XVIII	3,6	0,0065	$2,0 \cdot 10^6$	20

П р и м е ч а н и е. ϵ — диэлектрическая постоянная, $\tg \delta$ — тангенс угла потерь, $U_{\text{пр}}$ — пробивное напряжение, в/см , f — частота тока, кгц . Числовые значения ϵ , $\tg \delta$, $U_{\text{пр}}$, f усреднены по пятидесяти образцам.

пературе. Вместе с тем в ряду XV—XIX понижается температура плавления олигомеров. Если олигомер XV размягчается при 250—260°, то олигомер XIX плавится в пределах 150—180°. Температура плавления олигомеров зависит также от их молекулярного веса, который, в свою очередь, можно варьировать, изменения условия реакции окислительной поликонденсации (табл. 1).

Специально проведенное исследование на примере получения олигомера XV показало, что при проведении окислительной поликонденсации в пиридине с каталитическими количествами CuCl степень поликонденсации n XV равна 5, при применении трехкратного избытка пиридина $n = 2$, добавление тетраметилэтилендиамина приводит к XV с $n = 10$.

При применении ацетата меди в пиридине в присутствии небольшого количества метанола молекулярный вес XV равен 1697, при этом $n = 5$ и т. пл. 175—187°.

Растворы олигомеров XV и XVIII легко наносятся на поверхности стекла и металлов и после удаления растворителя не выпадают в осадок, а образуют прозрачные пленки. При нагревании пленок до 200° в течение 1 часа происходит их термическая пространственная полимеризация за счет разрыва тройных связей, и пленки становятся неплавкими и нерастворимыми. Пленки из олигомеров XV и XVIII выдерживают нагревание до 250°.

Адгезия пленки к алюминию для XV, прогретого 1 час при 200°, составляет 160—200 кГ/см². Диэлектрические свойства XV и XVIII приведены в табл. 2.

Весьма интересным свойством этих пленок является сохранение стабильности емкости при больших частотах (рисунок). Как видно из рисунка, не наблюдается изменения емкости от частоты в пределах от 20 кГц до 30 МГц.

Экспериментальная часть

Ацетилирование 2,2-бис-(n' -этоксифенил)пропана (I). К раствору 20 г I в 85 мл сухого дихлорэтана и 35 г CH₃COCl при 0—2° и перемешивании прибавляли за 1,5 часа 61 г AlCl₃. Реакционную смесь перемешивали 3 часа при 50°, охлаждали и разлагали, выливая в смесь HCl со льдом. Экстрагировали бензolem, органический слой промывали водой, сушили над CaCl₂, после удаления растворителя получали 15 г дикетона III, выход 63,5%, т. пл. 141—142° (CH₃OH : бензол = 3 : 1).

Таблица 3

Выход и константы диаллоксидикетонов и диацетиленов

Мономер	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
Диаллоксидикетоны							
IV *	74,2	41—42	75,11	8,21	C ₂₅ H ₃₂ O ₄	75,72	8,13
VII **	83,7	86—87	74,80	7,53	C ₂₃ H ₂₈ O ₄	74,97	7,66
VIII	85,0	114,5—116	75,41	8,21	C ₂₅ H ₃₂ O ₄	75,7	8,13
IX	60,3	75—76	76,23	8,69	C ₂₇ H ₃₆ O ₄	76,38	8,55
Диацетилены							
XI ***	60,0	—	83,03	7,91	C ₂₅ H ₂₈ O ₄	83,29	7,83
XII	31,4	142	82,98	7,30	C ₂₃ H ₂₄ O ₂	83,10	7,28
XIII	19,25	122,5—123	83,49	7,99	C ₂₅ H ₂₈ O ₂	83,29	7,83
XIV	27,6	85—86	83,54	8,56	C ₂₇ H ₂₃ O ₂	83,46	8,30

* Т. кип. при 275—277/2 мм.

** VII был получен при алкилировании IV диметилсульфатом в воде.

*** XI — жидкость разлагается при перегонке, очищена хроматографически.

Найдено, %: С 72,87; Н 6,45. C₁₉H₂₀O₄. Вычислено, %: С 73,06; Н 6,45. Аналогично из 20 г II получали 15,2 г дикетона IV; выход 72,0%, т. пл. 153—154° (CH₃OH : бензол = 3 : 1).

Найдено, %: С 74,05; Н 6,97. C₂₁H₂₄O₄. Вычислено, %: С 74,09; Н 7,11.

Алкилирование 2,2-бис-(3'-ацетил-4'-оксифенил)пропана. К смеси 12 г дикетона III и 4,3 г KOH в 200 мл C₂H₅OH прибавляли за 15 мин. 24 г C₂H₅I, перемешивали при 70° в течение 10 час., охлаждали, экстрагировали эфиром, эфирную вытяжку промывали водой и сушили CaCl₂. После удаления эфира получали 7,0 г V, выход 63,5%, т. пл. 78,5—79,5° (из спирта).

Найдено, %: С 74,88; Н 7,55. C₂₃H₂₈O₄. Вычислено, %: С 74,97; Н 7,66. В аналогичных условиях были получены диаллоксидикетоны XI—IX (табл. 3).

Получение 2,2-бис-(3'-этинил-4'-этоксифенил)пропана. Хлорирование 2,2-бис-(3'-ацетил-4'-этоксифенил)пропана. 12,4 г дикетона III в 100 г сухого бензола нагревали 1 час. с 17 г PCl_5 при 70°. Реакционную смесь разлагали, выливая на лед, экстрагировали эфиром. Органический слой промывали водой, сушили над CaCl_2 и вводили в реакцию дегидрохлорирования, не выделяя полученные хлориды.

Дегидрохлорирование. К амиду натрия (из 20 г Na в 500 мл NH_3) прибавляли эфирно-бензольный раствор смеси хлоридов и перемешивали 4 часа. Разлагали, прибавляя 40 г NH_4Cl , 200 эфира и 200 мл воды. Органический слой промывали водой, сушили над CaCl_2 . Получали 4,9 г диацетилена X, выход 45,3% (на дикетон V); т. пл. 91–93° (из спирта).

Найдено, %: С 93,35; Н 6,68. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 93,40; Н 6,60. Диацетилены XI–XIV получали аналогичным путем (табл. 3).

Окисительная поликонденсация 2,2-бис-(3'-этинил-4'-этоксифенил)пропана. Раствор 0,5 г диацетилены X в 50 мл сухого пиридина

Таблица 4

Характеристика олигомеров XVI–XIX

Олиго- меры	Т. пл., °С	Мол. вес	Найдено, %		Брутто-фор- мула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
XIV	115–130	1450	83,34	7,96	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$	83,76	7,31
XVII	250–260	2000	83,42	6,78	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_2$	83,60	6,71
XVIII	168–175	1800	83,29	7,76	$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_2$	83,76	7,31
XIX	150–180	1950	83,57	8,10	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_2$	83,90	7,82

встряхивали в утке до прекращения поглощения кислорода в присутствии 0,05 г CuCl , затем выливали реакционную смесь в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и HCl (1:9), спиртом и эфиром. Получали олигомер XV; выход количественный, т. пл. 170–180°, молекулярный вес 1630.

Найдено, %: С 83,74; Н 6,96. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 83,60; Н 6,71. Олигомеры XVI–XIX получены по этой же методике, их характеристика приведена в табл. 4, выходы количественные.

Выводы

Разработан метод синтеза растворимых полиацетиленовых олигомеров, обладающих пленкообразующими и диэлектрическими свойствами.

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- И. Л. Котляревский, А. С. Занина, С. И. Шергина, Л. И. Лобода, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 902.
- И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 900.
- И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, И. Е. Соколов, Е. И. Черепов, Высокомолек. соед., Б9, 468, 1967.
- А. С. Занина, Л. Я. Альт, С. И. Шергина, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 459.