

течение 1 часа, после чего выливали в воду. Выпавший полимер отфильтровывали, тщательно промывали сначала водой, затем метанолом и сушили при $\sim 70^\circ/10$ м.м. Получали белый волокнистый полимер с т. размягч. 380° . Выход полимера 4,03 г ($\sim 98\%$ от теоретич.); $\eta_{sp} = 0,36$ д.л./г (0,5%-ный раствор в ТХЭ при 25°). Он хорошо растворим в хлорированных растворителях, ТХЭ, трикрезоле.

Найдено, %: С 63,33; 62,79; Н 5,13; 5,16; В 19,81, 19,83. $C_{29}H_{34}O_5B_{10}$. Вычислено, %: С 63,70; Н 4,79; В 19,79.

Остальные *n*-карборансодержащие полизэфиры были синтезированы аналогичным образом. Свойства их приведены в таблице.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Semenuk, S. Papetti, H. Schroeder, Inorgan. Chem., 8, 2441, 1969.
2. H. Schroeder, S. Papetti, R. Alexander, J. Suckhaus, P. Heying, Inorgan. Chem., 8, 2444, 1969.
3. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., Б14, 1761, 1972.
4. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., А12, 1866, 1970.

УДК 541.64:547.458.81

СИНТЕЗ АЦЕТОГАЛОИДФТАЛЕВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е. П. Перепечкина, В. Н. Кряжев, Ю. Л. Погосов

При этерификации свободных гидроксильных групп омыленного ацетата целлюлозы (АЦ) фталевым, янтарным или малеиновым ангидридом можно получить соответствующие смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и дикарбоновыми кислотами, обладающие растворимостью как в органических растворителях, например в ацетоне, метиленхлориде, так и в слабоосновных водных растворах, например, в 1%-ном водном растворе соды [1, 2].

В настоящем сообщении рассмотрены условия синтеза новых смешанных эфиров целлюлозы — ацетогалоидфталевых эфиров, полученных путем этерификации свободных гидроксильных групп омыленного АЦ ангидридами тетрагалоидфталевых кислот в среде растворителя.

Экспериментальная часть

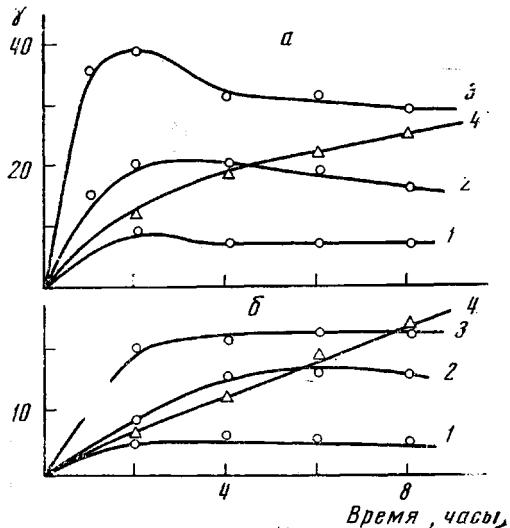
Использованные соединения имели следующие характеристики. АЦ — содержание связанной уксусной кислоты 44%, степень полимеризации 220; тетрахлорфталевый ангидрид марки ч., т. пл. 250° ; тетрабромфталевый ангидрид марки ч., т. пл. 237° ; тетраiodфталевый ангидрид марки ч., т. пл. 325° ; фталевый ангидрид марки ч.д.а., т. пл. 191° ; ДМФА марки х.ч.

АЦ растворяли при перемешивании в ДМФА, к полученному 5%-ному раствору добавляли расчетное количество тетрагалоидфталевого ангидрида (2 моля на моль ОН-групп АЦ) и проводили этерификацию при $80-90^\circ$ в течение 3 час. как в присутствии 0,5—10% безводного CH_3COONa , так и без него. Через определенные промежутки времени из раствора отбирали пробы, осаждали их в изопропанол, промывали сначала изопропанолом, затем водой до нейтральной реакции и сушили при 50° под вакуумом. Образцы анализировали на содержание галогенов по методике [3]. Содержание карбоксильных групп определяли методом небодного титрования в среде ДМФА 0,1 н. раствором щелочи.

Результаты и их обсуждение

Данные, представленные на рисунке, свидетельствуют о значительном влиянии природы галогена на процесс этерификации. Как и следовало ожидать, исходя из теоретических предпосылок, степень и скорость этерификации уменьшаются при переходе от тетрахлорфталевого к тетраиод-

Кинетические кривые этерификации гидроксильных групп АЦ тетраиодфталевым (1), тетрабромфталевым (2), тетрахлорфталевым (3) и фталевым (4) ангидридами в среде ДМФА при 90° (а) и 80° (б)



фталевому ангидриду. Уменьшение предельной степени замещения в ряду ацетохлорфталата, ацетотетрабромфталата и ацетотетраиодфталата, вероятно, связано с увеличением молекулярного веса заместителей в бензольном кольце фталевого ангидрида, а соответственно и с увеличением стерических препятствий процесса этерификации. Несколько неожиданным оказалось увеличение скорости этерификации тетрахлорфталевым и тетрабромфталевым ангидридом по сравнению с этерификацией фталевым ангидридом. Несомненно, что присутствие галогенов в бензольном кольце изменяет способность цикла к раскрытию, вследствие увеличения положительного заряда на карбонильном углероде, обусловленного отрицательным индукционным эффектом атомов галогена. По-видимому, реакционная способность тетрагалоидфталевых ангидридов в реакции этерификации зависит главным образом от величины положительного заряда карбонильного углерода [4] и в меньшей степени от молекулярного веса заместителя.

Необходимо отметить, что повышение температуры этерификации от 80° до 90° приводит к возрастанию скорости этерификации только в начальной стадии реакции (рисунок).

Интересно сопоставить результаты этерификации гидроксильных групп АЦ тетрагалоидфталевыми и фталевыми ангидридами в среде ДМФА в присутствии катализатора и без него (таблица).

Если при этерификации ОН-групп фталевым ангидридом добавление даже небольших количеств катализатора приводит к резкому увеличению скорости и степени этерификации, то в случае тетрагалоидфталевых ангидридов это увеличение весьма незначительно, причем при повышении количества катализатора до 10% от веса АЦ этерификация тетрагалоидфталевыми ангидридами практически подавляется. Можно предполагать, что в этом случае значительно возрастает основность среды вследствие сильной сольватации диметилформамидом ионов натрия [5] и возрастаания концентрации свободных ацетат-ионов, которые могут нейтрализовать положительный заряд карбонильных углеродов тетрагалоидфталевых ангидридов и образовывать громоздкие нейтральные и нереакционноспособ-

**Влияние количества катализатора на степень замещения γ смешанного эфира
(80°, 3 часа)**

CH ₃ COONa, % от веса АЦ	Смешанный эфир целлюлозы						
	ацетофталат		ацетохлорфталат		ацетобромфталат		ацетоидфталат
	γ	γ	Cl, %	γ	Br, %	γ	I, %
0	10	22	10	12	12	6	8
0,5	100	27	14	14	16	10	16
1,5	68	28	15	17	18	10	16
5	72	28	15	17	18	10	16
10	100	6	1,2	—	—	—	0,05

ные комплексы. В случае фталевого ангидрида, наоборот, образуется активный переходный комплекс.

Строение синтезированных ацетогалоидфталевых эфиров целлюлозы подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Следует отметить, что этерификацию гидроксильных групп АЦ тетрагалоидфталевыми ангидридами можно осуществить только в среде ДМФА или ДМСО, так как в других растворителях указанные ангидриды нерастворимы.

Ацетогалоидфталевые эфиры целлюлозы растворимы в органических растворителях (пиридин, ДМФА, смеси ацетон — вода и др.).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
20 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кряжев, Диссертация, 1971.
2. Х. Н. Каюмова, В. Н. Кряжев, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Узб. химич. ж., 1971, № 5, 67.
3. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. аналит. химии, 14, 472, 1959.
4. О. А. Ревотов, Теоретические проблемы органической химии, Изд-во МГУ, 1964.
5. Успехи органической химии, т. 5, под ред. И. Л. Куняица, «Мир», 1968.

УДК 541.64:543.422.6:537.311

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ФОТОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНОЙ ПЛЕНКИ И ПОЛИ-2,2'-*m*-ФЕНИЛЕН-6,6'-ДИБЕНЗОКСАЗОЛА

*B. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев,
О. В. Колников, В. С. Якубович, Б. В. Котов*

Полимерные материалы, обладающие фотополупроводниковыми свойствами, но в темноте являющиеся изоляторами, представляют интерес для различных областей техники и особенно для электрофотографии [1]. С этой точки зрения могут представлять интерес полигетероциклические материалы, которые, наряду с высокой термостойкостью, обладают весьма большим удельным объемным сопротивлением [2—4]. В литературе мы не нашли данных по фотоэлектрическим свойствам этих полимеров. Совместное изучение фотоэлектрических процес-