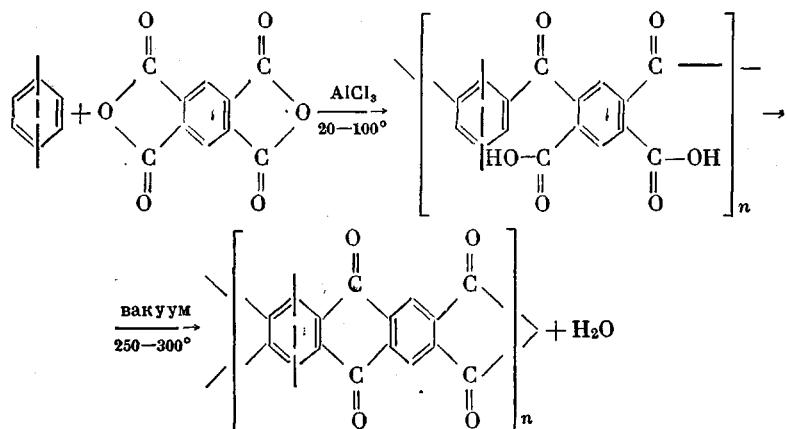


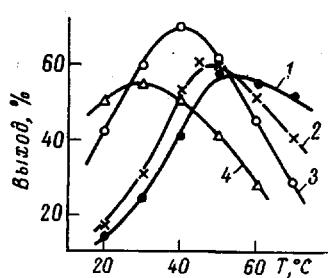
**СИНТЕЗ ЛЕСТИЧНЫХ ПОЛИХИНОНОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
ДИАНГИДРИДА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ
С КАРБАЗОЛОМ**

*Д. К. Салтыбаев, С. С. Кожабеков, З. А. Шишкина,
В. Г. Гуцалюк, Б. А. Жубанов*

Несмотря на ряд ценных свойств, присущих лестничным полихинонам, практическое их использование затруднено, так как они не растворяются и не плавятся [1–3]. Поэтому нами была предпринята попытка осуществить их синтез двухстадийным способом с получением растворимых преполимеров (поликетокислот) по схеме



Получение растворимых преполимеров осуществимо лишь в мягких температурных условиях, что возможно при использовании в качестве субстрата соединений, отличающихся высокой реакционной способностью по отношению к ацилированию. Одним из таких соединений является карбазол [4, 5], на основе которого и были синтезированы нами лестничные полихиноны.



Зависимость выхода поликетокислоты от температуры при продолжительности синтеза 5 (1), 7 (2), 9 (3) и 11 час. (4)

с собой черно-зеленые порошки, не имеющие четкой температуры плавления. Они хорошо растворялись в амидных растворителях и ДМСО. Выход их определяется температурой и продолжительностью реакции (рисунок). Теми же факторами определяются значения приведенной вязкости 0,5%-ных растворов образцов поликетокислот в ДМСО; максимальное значение их приведенной вязкости составляет 0,20 дл/г. Необходимо отметить что концентрационная зависимость приведенной вязкости имеет аномальный характер. Результаты анализа элементного состава, данные потенцио-

Поликонденсацию карбазола с пиromеллитовым диангидридом (ПМДА) проводили в растворе в нитробензоле при равномольном соотношении мономеров. Хлористый алюминий в соответствии с общепринятым механизмом реакции [4, 5] брали в количестве 4,4 моля на 1 моль ПМДА, температуру варьировали от 20 до 100°, а продолжительность — от 3 до 15 час.

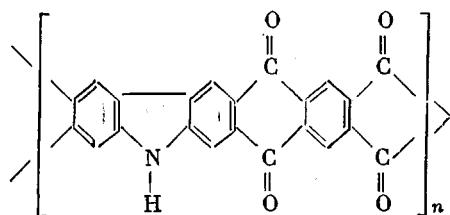
Продукты поликонденсации представляли

собой черно-зеленые порошки, не имеющие четкой температуры плавления. Они хорошо растворялись в амидных растворителях и ДМСО. Выход их определяется температурой и продолжительностью реакции (рисунок). Теми же факторами определяются значения приведенной вязкости 0,5%-ных растворов образцов поликетокислот в ДМСО; максимальное значение их приведенной вязкости составляет 0,20 дл/г. Необходимо отметить что концентрационная зависимость приведенной вязкости имеет аномальный характер. Результаты анализа элементного состава, данные потенцио-

метрического титрования, ИК-спектроскопии, а также анализ литературных сведений [4–7] позволяют предположить, что полученные преполимеры содержат в своем составе не только кетокислотные, но и хинонные фрагменты.

Термообработка преполимеров в вакууме при 280–300° в течение 3 час. приводит к образованию неплавких и нерастворимых продуктов, обладающих высокой термоокислительной стабильностью (начало разложения на воздухе 400–420°), парамагнетизмом (концентрация спинов 10^{17} г^{-1}), полупроводниковыми свойствами (удельная электропроводность 10^{-7} – 10^{-11} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и фотопроводимостью (фототок 10^{-11} а). Полученные продукты могут быть легко переведены в растворимую лейкоформу путем восстановления их в инертной атмосфере гидросульфитом натрия в 90%-ном водном ДМСО в присутствии NaOH. При контакте с воздухом они вновь становятся нерастворимыми.

Совокупность указанных свойств, результатов анализа и литературных данных [6, 7] позволяет считать, что полученные нами полимеры являются линейными полихинонами следующего строения:



Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
16 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Marschalk, Bull. Soc. Chim., 9, 400, 1942.
2. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 2085, 1962.
3. E. C. Henson, B. J. Yager, J. Polymer Sci., B10, 715, 1972.
4. Ч. Томас, Безводный хлористый в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1949.
5. P. H. Gore, Fridel-Crafts and Related Reactions, ed. by G. Olah, New York – London, 1964, v. 3, p. 3.
6. D. Mitchell, S. Plant, J. Chem. Soc., 1936, 1295.
7. Л. А. Щой, Диссертация, 1964.

УДК 541.64:542.952:547.398.1:546.212

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В БИНАРНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ АКРИЛАМИД – ВОДА

**И. Г. Ахвледiani, А. П. Шейнкер, В. Г. Нехорошев,
В. И. Муромцев, А. Д. Абкин**

Ранее [1] было установлено, что скорость низкотемпературной твердофазной полимеризации резко возрастает при переходе от полимеризации чистого акриламида (АА) к полимеризации в бинарной эвтектической системе АА – вода. С целью выяснения роли воды в этом процессе нами с помощью ЭПР проведено исследование природы и поведения активных частиц, образующихся в бинарной системе АА – вода при γ -облучении.