

тлеющем разряде суммарная скорость роста составила 13–14 Å/сек. Экспериментально включение тлеющего разряда производили с задержкой на 10 сек. после включения напряжения испарителя: время, необходимое для разогрева навески металла и начала испарения. Если производить одновременное включение испарителя и тлеющего разряда, то в момент начала испарения происходило падение тока разряда на 20–30 %, что может быть объяснено тем, что атомы металла являются электроотрицательными частицами [4], что, по-видимому, приводит к увеличению числа отрицательных утяжеленных ионов в плазме разряда, которые обладают меньшей подвижностью по сравнению с электронами.

На рис. 2 приведены данные по диэлектрическим характеристикам полученных полимерных пленок. Из экспериментальных данных хорошо видно, что введение металла в полимерную пленку приводит к снижению тангенса угла диэлектрических потерь, что в настоящее время не находит необходимого объяснения. Наблюдаемая корреляция между емкостью и тангенсом угла диэлектрических потерь может быть связана с явлением проводимости в более тонких пленках.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
3 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

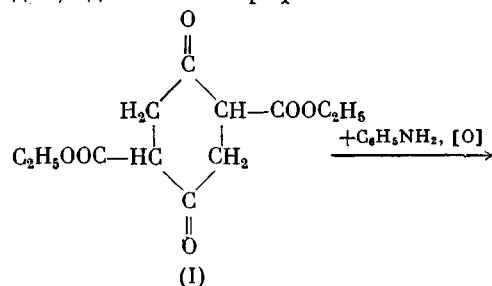
1. N. Boonthanon, M. White, Thin Solid Films., 24, 295, 1974.
2. H. W. Holzinger, K. Meyer, H. Tiller, Z. Chem., 13, 32, 1973.
3. Р. Ангелова, Е. М. Дубинина, Г. П. Нетешинская, Радиотехника и электроника, 13, 187, 1968.
4. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Потенциалы ионизации и средство к электрону, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 204.

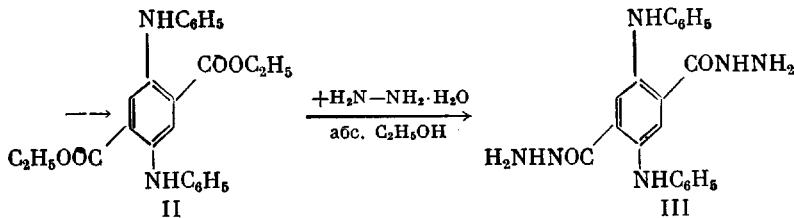
УДК 541.64:547.556

#### ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРАЗИДА 2,5-ДИАНИЛИНОТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ; СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

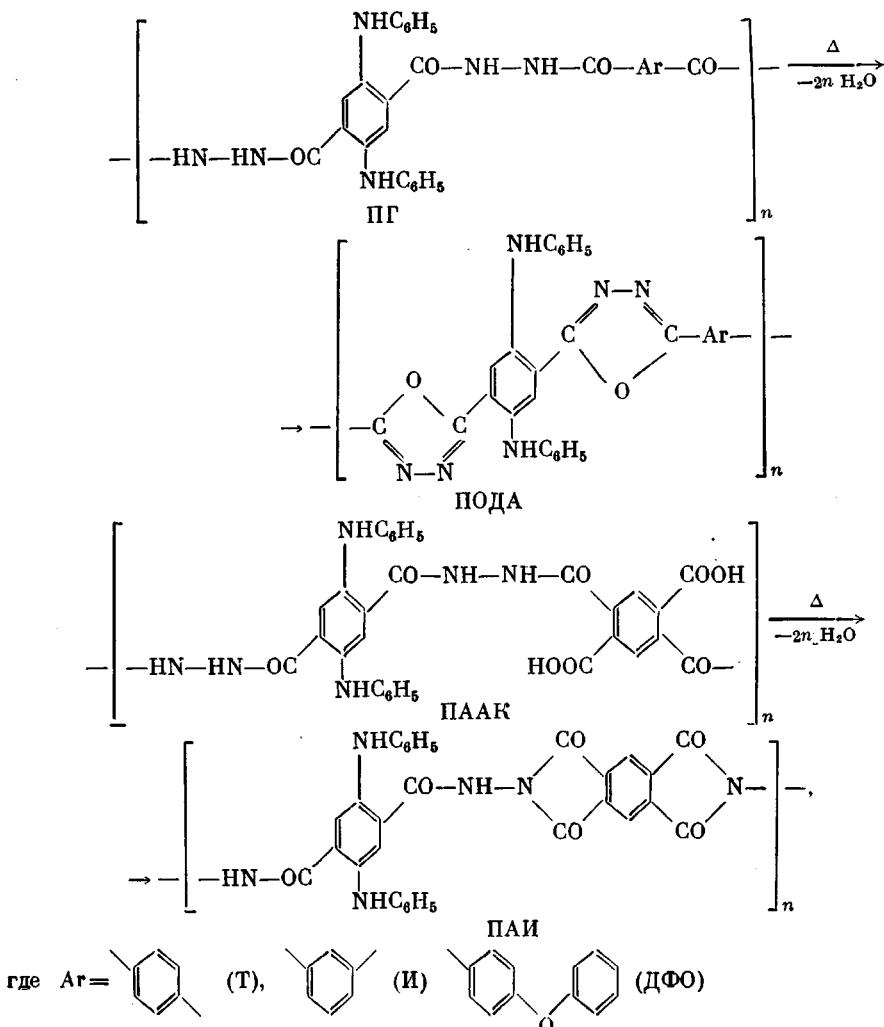
*Берендейев В. И., Мухамедъянова Т. Д., Котов Б. В.,  
Возженников В. М., Праведников А. Н.*

Для получения полимеров, содержащих в цепи электронодонорные группировки типа *n*-фенилendiаминовых и им подобных, как исходный реагент представляет большой интерес сукцинилянтарный эфир (I), легко получаемый из диэтилсукцинатата. В работе [1] он был использован для получения ароматических полiamинов с боковыми карбэтоксигруппами. В настоящей работе из I через диэтил-2,5-дианилинотерефталат (II) был получен и использован для синтеза ряда полигетероариленов ранее не описанный дигидразид 2,5-дианилинотерефталевой кислоты (III)





Взаимодействием III с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот и диангидридами тетракарбоновых кислот были получены полигидразиды (ПГ) и полиамидоамидокислоты (ПААК) соответственно, а из них путем термической циклодегидратации — соответствующие поли-1,3,4-оксадиазолы (ПОДА) и полиамидиомиды (ПАИ)



**Дигидразид 2,5-дианилинотерефталевой кислоты (III).** Сукциниляントарный эфир (I) и диэтил-2,5-дианилинотерефталат (II) были синтезированы согласно [2] и [3] соответственно. К 7,3 г II прибавляли 30 мл гидразингидрата (98,8%) и 20 мл абсолютного этилового спирта, смесь нагревали с обратным холодильником при 130–140° в течение 12 час. По окончании реакции продукт отфильтровывали и промывали спиртом, затем сушили на воздухе. III: т. пл. 272°, мелкие светло-оранжевые кристаллы, выход 73%. Найдено, %: С 63,87; Н 5,25; N 22,37.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6$ . Вычислено, %: С 63,82; Н 5,32; N 22,34. УФ-спектры:  $\lambda_{\text{макс}}$  в ДМФ 407 нм ( $\epsilon=1690$ ), 315 нм

( $\varepsilon=10\ 800$ ). ИК-спектры: полоса при  $1636\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) и группа полос при  $3225$ ,  $3300$   $3330$  и  $3440\text{ cm}^{-1}$ , по-видимому, относящихся к  $\nu_{N-H}$  гидразидной и анилиновой группе, полосы при  $2865$ ,  $2940$ ,  $1360$  и  $1461\text{ cm}^{-1}$ , характерные для  $CH_3$ - и  $CH_2$ -групп в II, исчезают полностью. При наличии этих полос в ИК-спектре сырого продукта следует провести повторную реакцию с дополнительным количеством гидразингидрата.

Конденсацией III с 2 молями бензоилхлорида в N-метилпирролидоне получено N,N'-дibenзоильное производное III (IV) — желтые иголочки; термической циклизацией IV в вакууме при  $220$ — $250^\circ$  в течение 4 час. получен 1,4-бис-(2'-фенил-1',3',4'-оксадиазолил-5)-2,5-дианилинобензол (V) — оранжевый кристаллический порошок. Найдено N=15,21%; рассчитано для  $C_{34}H_{24}O_2N_6$  N=15,31%.

Конденсацией III с 2 молями фталевого ангидрида в DMAA получено N,N'-бис-O-карбоксибензоильное производное III (VI) в виде мелких иголок темно-вишневого цвета, при нагревании которого в растворе в N-метилпирролидоне получен N,N'-бис-фталимидо-2,5-дианилинотерфталамид (VII) — золотисто-желтые пластинки с т. пл.  $336$ — $338^\circ$ . Найдено N=13,26%; рассчитано для  $C_{36}H_{24}O_6N_6$  N=13,31%.

Реакцией II с уксусным ангидридом в присутствии катализитического количества серной кислоты получен диэтил-2,5-бис-(N-ацетанилидо)терефталат (VIII) — светло-желтые кристаллы с т. пл.  $210^\circ$ .

#### Некоторые свойства полимеров

Полимер	$n_{D^2}$	Растворимость *				$\sigma, \kappa G/cm^2$	$\varepsilon, \%$	$\rho \cdot 10^{13}, \text{ ом} \cdot \text{см}$
		ДМФ	DMAA	N-метил-пирролидон	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
ПГ-Т/ПОДА-Т	1,5/0,6	+	+	+	+	1000/1170	20/8	5,2/5,1
ПГ-И/ПОДА-И	0,4/0,07	+	+	+	+	1250/—	16/—	3,5/4
ПГ-ДФО/ /ПОДА-ДФО	0,58/0,22	+	+	+	+	961/—	40/—	0,9/3,68
ПААК **-ПАИ	0,477/1,35	+	+	+	+	510/—	8/—	3/22
ПААК ***-ПАИ	0,21/—	+	+	+	+	—	—	—/12

\* + — растворим.

\*\* На основе пиромеллитового диангидрида.

\*\*\* На основе диангидрида 3,4,3',4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты.

Поликонденсацию III с хлорангидридами терефталевой (Т), изофталевой (И) и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой (ДФО) кислот проводили в N-метилпирролидоне, который, согласно [4], предпочтителен для этой цели по сравнению с другими амидными растворителями. Циклизацию полученных ПГ в соответствующие ПОДА осуществляли в вакууме при  $220$ — $250^\circ$ . Свойства синтезированных ПГ и ПОДА даны в таблице. Поликонденсацию пиромеллитового диангидрида и диангидрида 3,4,3',4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты с III проводили в DMAA, полученные ПААК подвергали термической циклизации в вакууме в виде пленок с образованием соответствующих ПАИ. Свойства ПААК и ПАИ приведены также в таблице.

Все синтезированные полимеры, как промежуточные (ПГ и ПААК), так и конечные (ПОДА и ПАИ), растворимы в амидных растворителях, что связано, вероятно, с наличием в макромолекулах объемистых боковых анилиногрупп. Ранее растворимые ПОДА с большими боковыми фталимидиновыми и фталидиновыми группировками были получены Коршаком и сотр. [5, 6]. Исходные ПГ образуют довольно прочные пленки (таблица). Вязкость растворов ПОДА ниже, чем вязкость растворов соответствующих ПГ, что отмечалось ранее и другими авторами [7] и связано, по-видимому, с некоторой деструкцией полимерных цепей при циклизации. В результате полученные ПОДА, за исключением ПОДА-Т, образуют хрупкие пленки. Пленки ПОДА-Т, полученные из ПГ высокой молекулярной массы, обладают хорошими физико-механическими характеристиками, как можно видеть из данных таблицы. Завершение процесса циклизации ПГ отмечали по исчезновению полосы поглощения гидразида  $\nu_{C=O}$  при  $1670\text{ cm}^{-1}$  и по увеличению интенсивности полосы  $970\text{ cm}^{-1}$ , характерной для оксадиа-

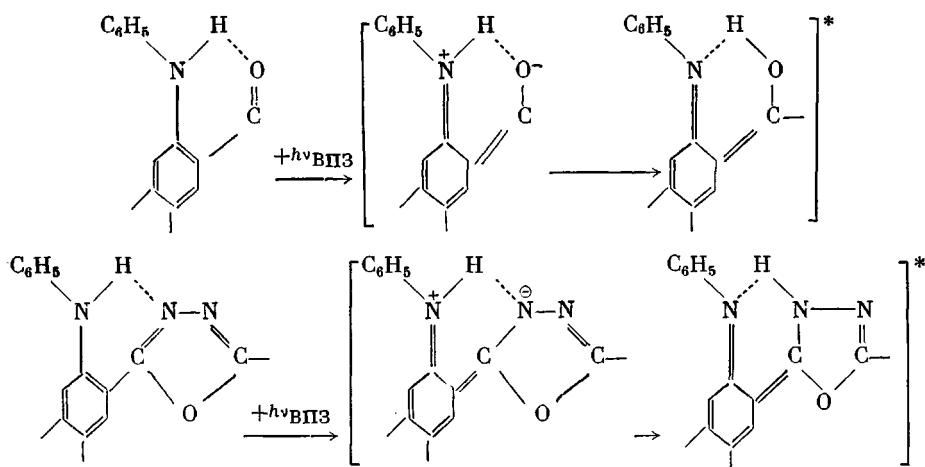
зольного цикла [7]. Наиболее трудно циклизуется ПГ-Т, наиболее легко — ПГ-ДФО, что соответствует уменьшению жесткости полимерной цепи.

Хотя гидразиды ароматических карбоновых кислот много менее основны, чем ароматические амины, они легко вступают в реакцию с ангидридами и диангидридами, давая после циклодегидратации амидоимиды и ПАИ [8]. На основе III и диангидридов пиromеллитовой и 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот были получены ПААК, которые путем термической циклодегидратации были переведены в ПАИ. В ИК-спектрах ПАИ наблюдаются полосы при 1780, 1745 и 1380  $\text{см}^{-1}$ , характерные для пятичлененного имидного цикла, и полоса  $\nu_{\text{C=O}}$  амидной группы при 1670  $\text{см}^{-1}$ . Циклизация ПААК в ПАИ требует длительного нагревания в вакууме. Полученные ПАИ образуют весьма хрупкие пленки.

Удельное сопротивление синтезированных полимеров показано в таблице. Как для промежуточных полимеров, так и для конечных полигетероариленов оно близко к  $10^{13}$ — $10^{14}$   $\text{ом}\cdot\text{см}$ , что существенно ниже, чем в случае ароматических полиимидов [9], и, по-видимому, обусловлено ионной проводимостью. Фотопроводимость в синтезированных полимерах не обнаружена.

Все полимеры и модельные соединения довольно интенсивно окрашены, причем окраска обязана широкой полосе поглощения с максимумом в области 400—450 нм. Вторая, более интенсивная полоса наблюдается в области 305—340 нм.

Обе эти полосы, по-видимому, следует отнести к электронным переходам с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ-переходам) типа  $l \rightarrow \pi^*$  [10], состоящим в возбуждении электронов неподеленных пар анилиногрупп на низшие вакантные  $\pi$ -орбитали, охватывающие электроноакцепторные *ортого*-заместители (карбонилсодержащие группы, оксиазольный цикл). Этому переходу, вероятно, благоприятствует внутримолекулярная водородная связь между анилиногруппой и гетероатомом электроноакцепторного заместителя



Наличие в молекулах модельных соединений и в элементарных звеньях полимеров двух связанных ВПЗ-осцилляторов должно приводить к появлению двух ВПЗ-переходов, что и наблюдается в спектрах поглощения.

Исследовали возможность образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) синтезированных полимеров с органическими  $\pi$ -акцепторами электрона. При взаимодействии ПОДА-Т с 2,4,7-тринитрофлуореноном и *n*-хлоранилом наблюдается некоторое изменение спектров поглощения, однако отчетливых максимумов КПЗ как в растворах, так и в пленках найти не удается, что можно объяснить как маскирующим поглощением самого полимера, так и тем фактом, что сам *N,N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин

образует с π-акцепторами комплексы так называемого «несвязанного» типа [11]. Кроме того, донорные свойства N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина должны быть ослаблены из-за влияния электроноакцепторных заместителей и внутримолекулярных водородных связей.

При взаимодействии 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана с ПОДА-Т в растворе в ДМАА наблюдается чрезвычайно интенсивная зеленая окраска, связанная с образованием анион-радикалов тетрацианхинодиметана. В приготовленных из раствора пленках поглощение анион-радикалов с максимумами при 850 и 752 нм много слабее, чем в растворе; наблюдается также полоса с максимумом вблизи 670 нм, по интенсивности почти одинаковая с полосой анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана при 752 нм, которая предположительно может быть отнесена к поглощению катион-радикала полимера по аналогии со спектром катион-радикала N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина [12], и полоса переноса заряда в виде широкого и малоинтенсивного плеча в близкой ИК-области. По-видимому, в растворе ДМАА происходит полный перенос электрона от полимера к тетрацианхинодиметану; при получении пленки и удалении высокополярного растворителя в силу непрочности ион-радикального комплекса в твердой фазе наблюдается регенерация нейтральных компонентов с сохранением лишь незначительной части ион-радикалов.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
5 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Moore, J. E. Kochanowski, *Macromolecules*, **8**, 121, 1975.
2. B. И. Успенский, Б. В. Тюрин, ЖРХО, **51**, 267, 1922.
3. H. Libermann, Апп., **404**, 272, 1914.
4. Р. М. Гитина, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
6. В. С. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., **B10**, 568, 1968.
7. A. H. Frazer, J. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., **4-A-1**, 1649, 1966.
8. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., **A1**, 3135, 1963.
9. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., **B15**, 361, 1973.
10. Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, «Химия», 1971.
11. M. Ohmasa, M. Kinoshita, M. Sano, H. Akamatsu, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1998, 1968.
12. E. A. Fitzgerald, P. Wuelfind, H. H. Richtol, J. Phys. Chem., **75**, 2737, 1971.

УДК 541.64:536.4:547(584+422)

#### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОПОЛИЭФИРОВ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Левантовская И. И., Медведева Ф. М., Радецкая М. П.,  
Урман Я. Г., Булат А. Х., Kovarskaya B. M.

Наибольшее число исследований в области термической и термоокислительной деструкции сложных полиэфиров фталевых кислот и этиленгликоля относится к полиэфиру терефталевой кислоты — ПЭТФ [1–3]. Термостабильность ПЭТФ широко исследована различными методами, в том числе и с помощью ДТА и ТГА [4–6].