

амидов различного строения и позволяют дать количественную оценку этим различиям, которое в конечном счете оказывается обусловленным относительным содержанием амидных групп в цепи и эффектом кристаллизации регулярно построенных полiamидов.

Институт физической химии АН СССР
Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
5 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Коршак, T. M. Фрунзе*, Синтетические гетероцепные полiamиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 519.
2. *A. M. Михайлов*, Коллаген кожного покрова и основы его переработки, «Легкая индустрия», 1971, стр. 549.
3. *K. Роджерс*, В сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ, «Мир», 1968, стр. 229.
4. *Diffusion in polymer*, Ed. J. Crank, G. S. Park, London, New York, 1968.
5. *H. Fudjita, A. Kishimoto, K. Matsuto*, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
6. *C. A. Рейтлингер*, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 17.
7. *M. Mozisec*, Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 6, 329, 1976.
8. *T. Asada, K. Inoye, S. Onogi*, Polymer J., 8, 21, 1976.
9. *A. Э. Крейтус, А. Я. Метра, И. П. Брандс, М. П. Бриеде*, Сб. Модифицирование полимерных материалов, Рига, 1975, вып. 5, стр. 16.
10. *B. H. Zimm, J. Lundberg*, J. Phys. Chem., 60, 425, 1956.

УДК 541.64:547 (569+462)

О ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИТИОФЕНОЛОВ С бис-МАЛЕИНИМИДАМИ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области серосодержащих полиариленов, в том числе содержащих концевые тиольные группы [1]. Также значительное внимание уделяется полимерам, получаемым миграционной полимеризацией бис-малеинимидов с различными нуклеофильными агентами, например гликолями, диаминами, алифатическими дитиолами и т. п. [2]. Однако в литературе нет сведений о реакции ароматических дитиофенолов с бис-малеинимидами. В этой связи нам казалось целесообразным исследовать реакцию бис-малеинимидов с дитиофенолами различного строения с целью получения новых серосодержащих полиариленов с имидными блоками в основной цепи.

С целью изучения особенностей реакции нуклеофильного присоединения тиольной группы, связанной с ароматическим ядром, к двойной связи малеинимида была выбрана реакция тиофенола с N-фенилмалеинимидом, осуществленная ранее в расплаве исходных компонентов [3]. Исследование этой реакции показало, что она легко протекает при комнатной температуре в растворе полярных органических растворителей, таких, как трикрезол и ДМФ. При проведении реакции в растворе трикрезола при температуре 20° в течение 2 час. выход образующегося тиофенил-N-фенилсукцинимида составляет 85,0% от теоретич. Трикрезол, являясь протонодонорным растворителем, препятствует анионной полимеризации двойных связей малеинимида, инициируемой карбанионом, образующимся при присоединении тиольной группы к ненасыщенной связи имида [4]. При проведении же реакции в растворе в ДМФ роль донора протонов выполняет специально вводимая для этой цели уксусная кислота в количестве 10 вес.% от ДМФ.

В найденных таким образом оптимальных условиях была проведена не описанная ранее реакция присоединения тиофенола к N,N'-(4,4'-ди-

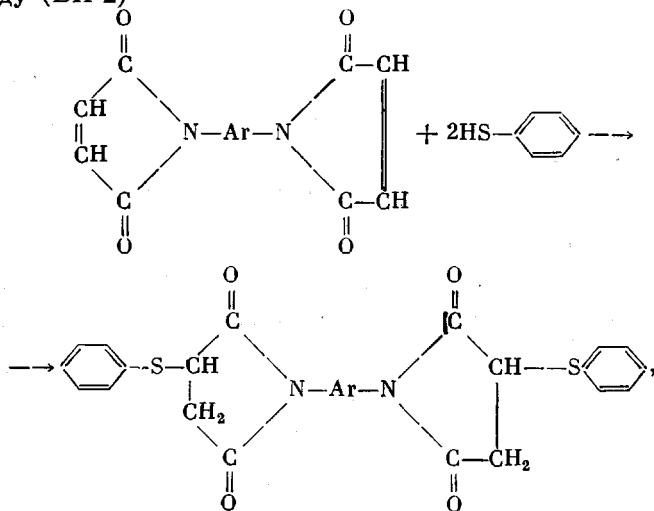
Таблица 1

Некоторые свойства продуктов присоединения тиофенола к бис-малеинимидам
(Трикрезол, 20°, 2 часа)

Предполагаемая структура	Выход, %	T. пл., °C	Элементный анализ *, %			
			C	H	N	S
	67,8	80-90	68,39 68,51	4,70 4,49	4,80 4,85	10,52 11,07
	78,0	255-265	63,93 63,65	4,09 4,08	5,73 5,48	13,11 12,91

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

фенилметан)-бис-малеинимиду (БИ-1) и к N,N'-(1,4-фенилен)-бис-малеинимиду (БИ-2)



где $\text{Ar} = \text{---}\text{Ph---CH}_2\text{---}\text{Ph---}$ и $\text{---}\text{Ph---}$. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Полученные с количественным выходом продукты представляли собой порошки белого цвета, растворимые в бензоле, ДМФ, крезоле, хлороформе, но нерастворимые в спирте и эфире. Довольно широкий интервал температуры плавления этих продуктов (табл. 1) обусловлен, по-видимому, изомерным составом, т. е. возможностью *цикло*- и *транс*-расположения в пространстве тиофенильных заместителей относительно друг друга. Строение продуктов присоединения тиофенола к бис-малеинимидам было доказано данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом.

На рис. 1 представлены ИК-спектры продуктов присоединения тиофенола к БИ-1 и БИ-2. Как видно из этого рисунка, в спектрах обоих продуктов присутствуют полосы поглощения: 1090 — для валентных колебаний связей фенил — сера, 690, 820 — деформационные колебания соответственноmono- и 1,4-дизамещенных бензольных колец, 1370, 1470 и 1590 cm^{-1} — для скелетных колебаний этих же циклов. Интенсивная полоса поглощения в области 1710 cm^{-1} характеризует колебания карбо-

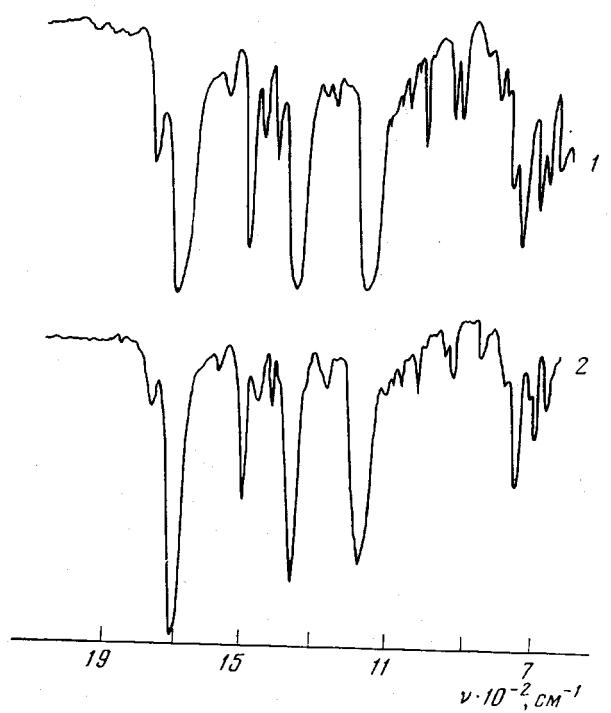


Рис. 1. ИК-спектры продуктов присоединения тиофенола к БИ-1 (1) и БИ-2 (2)

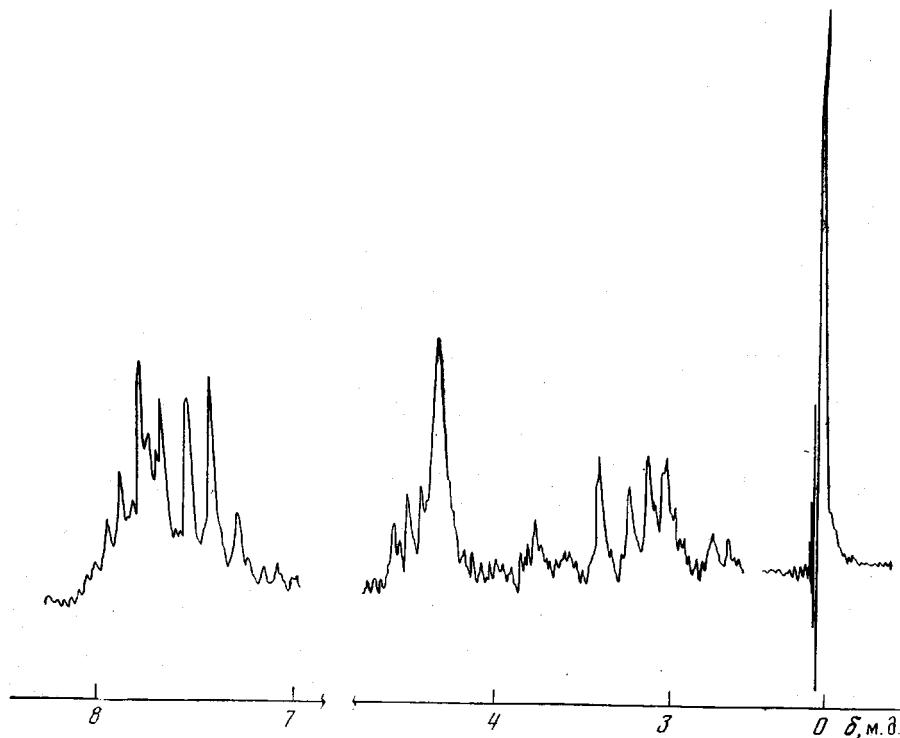


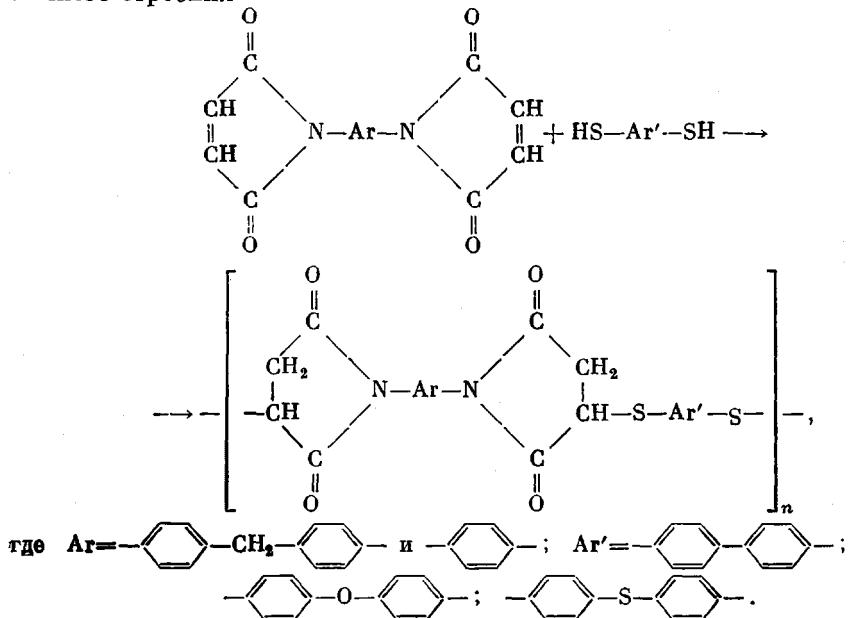
Рис. 2. Спектр ЯМР ¹Н продукта присоединения тиофенола к БИ-1 (раствор в CDCl_3 ; внешний эталон — ГМДС)

нильной группы, а полосы поглощения при 1370 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям связей C—H имидных циклов.

Спектры ЯМР ^1H также подтверждают предполагаемую структуру модельных соединений; так, в ЯМР-спектре продукта присоединения тиофенола к БИ-1 (рис. 2) имеются три группы сигналов с величиной хим. сдвига $\delta=7,30, 4,45$ и $3,10$ м.д., принадлежащие соответственно ароматическим протонам, C—H-протонам имидных циклов и протонам метиленовых групп. Соотношение этих протонов, исходя из интегральных кривых, составляет $\sim 9:1:3$ соответственно и близко к расчетному.

В масс-спектрах продукта присоединения тиофенола к БИ-1 имеется пик молекулярного иона с величиной $m/e=587$, характеризующий молекулярную массу ди-(тиофенил)-N,N'- $(4,4'$ -дифенилметан)-бис-сукцинимида. В то же время масс-спектр продукта присоединения тиофенола к БИ-2 не содержит пика молекулярного иона ди-(тиофенил)-N,N'- $(1,4$ -фенилен)-бис-сукцинимида, а содержит пики продуктов его фрагментации, например, пик с $m/e=287$, относящийся к иону тиофенил-(N-фенил)сукцинимида и другие пики. Меньшая летучесть этого соединения, несмотря на более низкую молекулярную массу, обусловлена, по-видимому, более жестким 1,4-фениленовым фрагментом по сравнению с более гибким $4,4'$ -дифенилметановым.

Таким образом, результаты элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии подтверждают, что взаимодействие тиофенола с бис-малеинимидаами в растворе крезола сопровождается нуклеофильным присоединением тиольной группы тиофенола к двойной связи бис-малеинимида с образованием дитиофенильных производных бис-сукцинимидов. В условиях, аналогичных синтезу модельных соединений, была проведена реакция между бис-малеинимидаами и дитиофенолами различного строения



Полученные в результате этой реакции продукты представляют собой аморфные высокоплавкие порошки белого цвета, свойства которых представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, реакция присоединения дитиофенолов к бис-малеинимидаам протекает с количественным выходом при комнатной температуре и сопровождается образованием полимерных продуктов с приведенной вязкостью до $0,3 \text{ дL/g}$. Поскольку из всех синтезированных полимеров растворимыми в бензole и хлороформе оказались только продукты присоединения дифенилоксид-4,4'-дитиола и дифенилсульфид-

Таблица 2

Некоторые свойства продуктов присоединения дитиофенолов к бис-малеинимидам
(Трикрезол, 20°, 2 часа)

Мономер, №	Исходные мономеры		Выход, %	$\eta_{\text{пп}}$, дл/с	$T^{\text{**}}$ размягч., °C	Элементный анализ ***, %			
	бис-малеинимид	дитиофенол				C	H	N	S
1			86,5	0,29	220–230	<u>66,87</u> <u>68,75</u>	<u>4,24</u> <u>4,16</u>	<u>3,97</u> <u>4,86</u>	<u>12,05</u> <u>11,11</u>
2			69,6	0,14	160–170	<u>66,14</u> <u>66,89</u>	<u>4,22</u> <u>4,10</u>	<u>5,05</u> <u>4,73</u>	<u>9,80</u> <u>10,81</u>
3			62,5	0,25	180–200	<u>64,13</u> <u>65,13</u>	<u>4,65</u> <u>3,98</u>	<u>4,90</u> <u>4,61</u>	<u>15,82</u> <u>15,78</u>
4			59,2	—	500 разл.	<u>63,84</u> <u>64,19</u>	<u>3,86</u> <u>3,70</u>	<u>3,72</u> <u>5,76</u>	<u>15,62</u> <u>13,26</u>
5			95,7	0,07	195–205	<u>60,85</u> <u>62,15</u>	<u>3,62</u> <u>3,59</u>	<u>4,89</u> <u>5,57</u>	<u>11,85</u> <u>12,75</u>
6 ****			96,0	—	220–225	<u>58,41</u> <u>60,23</u>	<u>3,57</u> <u>3,47</u>	<u>4,57</u> <u>5,38</u>	<u>18,46</u> <u>18,50</u>

* Трикрезол, 20°, 0,1 г на 10 мл трикрезола.

** По термомеханическим кривым.

*** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

**** Синтез проведен в ДМФ с 10 мол.% CH₃COOH.

4,4'-дитиола к БИ-1, то нам удалось непосредственно измерить молекулярную массу только этих продуктов. Наибольшей она оказалась для полимера на основе дифенилсульфид-4,4'-дитиола и была равна 15 600 (эбулиоскопия в хлороформе), что соответствует приведенной вязкости 0,25 дL/g. Растворимость же других полимеров существенно зависит от строения элементарного звена и ухудшается с уменьшением числа гибких мостиковых связей между ароматическими кольцами. Так, например, продукт присоединения дифенил-4,4'-дитиола к БИ-1 в отличие от двух вышеуказанных полимеров был не растворим в ароматических и галоидированных углеводородах, но растворим в крезолах, ДМФ и т. п. Еще худшую растворимость имеют полимеры на основе БИ-2, растворимым в крезоле из которых оказался только продукт на основе дифенилоксид-4,4'-дитиола. Полимер же на основе дифенилсульфид-4,4'-дитиола растворялся только в высококипящих амидных растворителях при нагревании, а продукт взаимодействия БИ-2 и дифенил-4,4'-дитиола, не содержащий мостиковых группировок между ароматическими кольцами, вообще не растворим в органических растворителях и не размягчается до температуры своего разложения. Высокие температуры размягчения синтезированных полимеров, а также ограниченная растворимость в ряде органических растворителей обусловлены, по-видимому, не только жесткостью ароматических фрагментов в структуре полимеров, но также наличием сильно полярных группировок атомов, увеличивающих межцепное взаимодействие полимерных цепей.

ИК-спектры всех синтезированных полимеров принципиально не отличаются от спектров соответствующих модельных ди-(тиофенил)-бис-сукцинимидов и содержат полосы поглощения: 820 (1,4-дизамещенный фенилен), 1090 (фенил — сера), 1370 (C—H имидных циклов), 1470, 1590 (колебания ароматических циклов) и 1710 см⁻¹ (карбонильные группы). В то же время в ИК-спектрах полимеров на основе дифенилоксид-4,4'-дитиола имеются довольно интенсивные полосы поглощения в области 1240 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям простой эфирной связи, а в спектрах полимеров на основе дифенил-4,4'-дитиола, а также полимера на основе БИ-1 и дифенилоксид-4,4'-дитиола имеется полоса поглощения в области 2550 см⁻¹, принадлежащая колебаниям свободных тиольных групп, которые являются, по-видимому, концевыми группами в макромолекулах.

Спектры ЯМР синтезированных полимеров, снятые в растворе дитетрохлороформа, также аналогичны спектрам соответствующих модельных соединений и содержат сигналы с величиной δ = 7,30; 4,15 и 3,10 м.д., принадлежащие соответственно ароматическим протонам, C—H-протонам имидных циклов и протонам метиленовых групп.

Важно также отметить, что картина фрагментации в масс-спектрах полимерных продуктов тождественна фрагментации модельных соединений в этих же условиях.

Таким образом, результаты элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектры подтверждают, что полученные полимеры представляют собой полиарилен-бис-сукцинимидсульфиды, а реакция бис-малеинимидов с дитиофенолами в протонодонорной среде протекает по механизму нуклеофильного полиприсоединения тиольных групп дитиофенола по двойным связям бис-малеинимида с образованием соответствующих замещенных бис-сукцинимидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Успехи химии, 47, 2065, 1978.
2. И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Успехи химии, 47, 705, 1978.
3. A. Mustafa, W. Asker, S. Khattab, J. Organ. Chem., 26, 787, 1961.
4. J. V. Crivello, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 159, 1976