

цией $c=10$ вес. % (кривая 2, $M_n=540$). Как видно из сравнения кривых 1 и 2 на рисунке, добавление акцептора приводит как к повышению квантового выхода генерации носителей тока в полосе собственного поглощения от $\beta_1=(1-5) \cdot 10^{-4}$ до $\beta_2=(2-5) \cdot 10^{-3}$, так и к расширению спектральной области электрофотографической чувствительности до 650 нм. Максимальная чувствительность достигается при введении 10 вес. % акцептора.



При исследовании электрофотографической чувствительности слоев ПЭПК с различными среднечисленными молекулярными массами ($M_n=540, 660, 820, 1066, 744$ и 1530) в присутствии 10 вес. % акцептора не обнаружено корреляции максимальной чувствительности с молекулярной массой полимера. Отсутствие такой корреляции может быть связано с малой диффузионной длиной экситона, распространяющегося вдоль полимерной цепи [5].

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей

Поступила в редакцию
22 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. И.-О. П. Вапшинскайте, В. И. Гайдялис, А. Ундзенас, Я. Гикарайте, А. Людкевичюс, Тезисы II Всесоюзной конференции «Бессеребряные и необычные фотографические процессы», секция II, Кипшиев, 1975, стр. 152.
2. В. Я. Починок, В. П. Найденов, Л. Н. Федорова, В. В. Слободянник, Там же, стр. 3.
3. Я. Ф. Фрейманис, Изв. АН ЛатвССР, 7, 71, 1976.
4. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
5. W. Klopffer, J. Chem. Phys., 50, 2337, 1969.

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

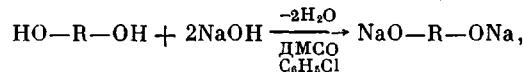
Лесяк Т., Новаковски Е.

В поисках новых возможностей использования вышедшего в последнее время из употребления 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этана (ДДТ) ранее это соединение успешно применялось нами в синтезе мономеров, пригодных для получения самозатухающих и термостабильных полиуретанов и полимочевин [1]. Продолжая эти исследования, предприняли попытку синтезировать на основе производных ДДТ ароматические полиэфиры, содержащие дibenзоиловую систему. В настоящей работе мы исходили из данных Розе [2] и Миллера [3, 4], которые доказали, что атомы галогенов в ароматических галогенидах типа 4,4'-дихлорбензофенона (ДБФ) в реак-

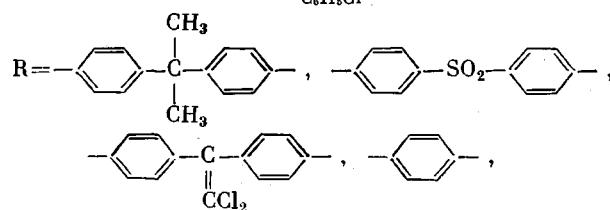
циях нуклеофильного замещения более активны, чем в соответствующих производных бензола и дифенила. Этот эффект вызван стабилизацией образующегося промежуточного соединения (комплекса) в результате взаимодействия его отрицательного заряда с карбонильной группой, обладающей электроноакцепторными свойствами [5, 6]. Из литературных данных следует, что высокую реакционную способность атомов хлора в ДБФ можно использовать для получения полимеров со структурой ароматических полиэфиров путем нуклеофильного ароматического замещения [7, 8]. Синтез полимеров этого типа состоит в поликонденсации солей щелочных металлов некоторых дифенолов с ДБФ в среде диполярного аprotонного растворителя при повышенной температуре [7, 8]. Такие полимеры отличаются, как правило, высокими значениями молекулярных масс и полезными эксплуатационными свойствами: хорошей механической прочностью, высокой термостойкостью, способностью к самозатуханию, повышенной стойкостью к воздействию растворителей, кислот и щелочей, а также хорошиими диэлектрическими свойствами [9–11].

В настоящей работе приведены результаты изучения синтеза и свойств новых ароматических полиэфиров при использовании в качестве ароматического активированного дигалоидного соединения 4,4'-дихлордibenзоила (ДДБ), а также 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана, бис-(4-оксифенил)сульфона, 1,1-дихлор-2,2-бис-(4-оксифенил)этилена и 1,4-диоксибензола как дифенолов.

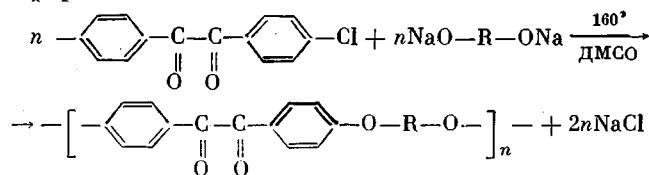
Синтез новых ароматических полиэфиров проводили двухстадийным методом: сначала получали натриевую соль исходного дифенола



где



затем поликонденсацией ДДБ с натриевой солью исходного дифенола получали полиэфир



На первой стадии воду удаляли азеотропной отгонкой с хлорбензолом. Поликонденсацию проводили путем нагревания с дефлегматором в ходе интенсивного перемешивания эквимольного количества натриевых солей названных выше дифенолов с ДДБ в среде ДМСО. ДДБ добавляли порциями в раствор дифенолята в ДМСО в виде раствора в горячем сухом хлорбензоле, который постепенно отгоняли из реакционной системы.

Применяемый растворитель играет существенную роль в синтезе: он должен обладать способностью растворять дифенолят и полимер, а также обеспечивать большую скорость поликонденсации. Было показано, что лишь аprotонные растворители с высокой диэлектрической постоянной пригодны для этой реакции, причем самым эффективным среди них оказался ДМСО [8]. ДМСО является катализатором второго этапа реакции, так как в значительной степени ускоряет процесс нуклеофильного замещения, что, по всей вероятности, обусловлено предпочтительной катионной

Таблица 1

Некоторые свойства олигомеров на основе 4,4'-дихлордифенола

Олигомер	Исходный дифенол	Окраска смолы	Т. размягч., °C	Молекулярная масса *
I	2,2-Бис-(4-оксифенил)-пропан	Светло-коричневая с оранжевым оттенком	120–124	1370
II	Бис-(4-оксифенил)сульфон	Темно-коричневая	181–185	1430
III	1,1-Дихлор-2,2-бис-(4-оксифенил)этилен	Темно-коричневая (слабая)	128–133	1530
IV	1,4-Диоксибензол	То же	135–138	1010

* Молекулярную массу олигомеров определяли на приборе «Микромоль» с применением ПЭГ-1000 как эталона и диоксана как растворителя.

Таблица 2

Термические свойства полученных олигомеров *

Олигомер	Температура начала потери веса, °C	Потеря веса (%) при температуре, °C							
		250	300	350	400	450	500	550	600
I	223	4	8	12	16	23	34	44	48
II	220	5	8	12	17	24	36	42	45
III	235	6	11	14	18	23	29	37	41
IV	231	4	5	7	10	14	20	34	40

* По данным динамического ТГА на дериватографе при скорости нагревания в атмосфере азота 3 град./мин.

сольватацией. Было доказано, что этот вид сольватации приводит анион или нуклеофильную группу в несольватированное состояние, повышающее их активность [12].

Полученные нами продукты поликонденсации представляют собой твердые порошкообразные вещества. В зависимости от природы исходного дифенола их окраска меняется от светло- до темно-коричневой.

Определенные значения молекулярных масс показывают, что эти продукты являются олигомерами типа тримеров. Некоторые их свойства приведены в табл. 1.

Спектрофотометрический анализ в ИК-области обнаружил присутствие в полученных продуктах эфирных групп ($1230–1240 \text{ см}^{-1}$), групп, характерных для системы α -дикетона ($1660–1670 \text{ см}^{-1}$), а также групп специфических для отдельных дифенолов, например групп CH_3 , диана (1380 см^{-1}), SO_2 бис-(4-оксифенил)сульфона (1305 см^{-1}) и системы CCl_2 в случае хлорбисфенола (860 см^{-1}). По сравнению с исходными веществами отмечено уменьшение поглощения в областях, характерных для атомов хлора ($650–720 \text{ см}^{-1}$), и свободных оксигрупп ($1140–1220$ и $3250–3600 \text{ см}^{-1}$).

Термические свойства полученных олигомеров, определенные дериватографическим методом, приведены в табл. 2.

Динамический ТГА показывает влияние природы исходного дифенола на термическую стойкость олигомеров. Наиболее термостойким оказался олигомер на основе ДДБ и 1,4-диоксибензола (40%-ная потеря веса при 600°); самую низкую термостойкость имеет смола на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана (48%-ная потеря веса при 600°). Полученные олигомеры обладают высокой огнестойкостью: пробы олигомеров I–IV после их удаления из пламени газовой горелки самозатухали на воздухе через 1–2 с.

Выход олигомеров уменьшается в ряду исходных дифенолов: бис-(4-оксифенил)сульфон (87%)>диан (85%)>хлорбисфенол (81%)>гидрохинон (75%).

Полученные олигомеры трудно растворяются в органических растворителях, за исключением хлороформа, диоксана и ДМСО. Эти продукты в процессе их обработки уксусным ангидридом и конц. H_2SO_4 принимают в реакции Либермана – Шторха – Моравского темную, кроваво-красную окраску.

Особенного внимания заслуживают низкие значения молекулярных масс полученных полиэфиров. Сравнение структурных формул ДДБ и ДБФ показывает, что подвижность атомов хлора в молекуле ДДБ должна быть больше, чем в молекуле ДБФ. Тем не менее в условиях реакции поликонденсации ДДБ с натриевыми солями использованных нами дифенолов не образуется продуктов с высокими значениями молекулярных масс (как это имеет место в случае ДБФ). Нам кажется целесообразным сравнение некоторых свойств молекул ДДБ и ДБФ. Подтверждение путем исследований УФ-спектров ДДБ сильное сопряжение между каждой из карбонильных групп и находящимся рядом бензольным кольцом нарушает планарность обеих бензоильных групп ClPhCO⁻, причем угол перегибов занимаемых этими структурами плоскостей составляет 99° [13, 14]. Такая искаженная структура молекулы ДДБ вызывает ослабление сопряжения между карбонильными группами [15], понижает тенденцию к копланарности системы α -дикетона и увеличивает дипольный момент этой молекулы (2,20 D) [13]. В наиболее реальной конформации молекулы ДБФ каждое из бензольных колец повернуто под углом 46° по отношению к невозможной из-за стерических причин плоской структуре и проявляет незначительное сопряжение с карбонильной группой [13]. Определенное экспериментальным путем значение дипольного момента ДБФ составляет 1,69 D [13].

Изучаемые нами процессы поликонденсации ДБФ и ДДБ, протекающие согласно механизму нуклеофильного ароматического замещения, требуют образования в переходном состоянии промежуточного соединения (комплекса), стабилизованного делокализацией (сопряжением) его отрицательного заряда. Это возможно благодаря присутствию в *пара*-положении молекулы электроноакцепторной группировки [5, 6, 8, 16]. Так как копланарность системы является основным условием сопряжения, а ее разрушение уменьшает величину сопряжения или вызывает его исчезновение, более полезную пространственную структуру в изучаемом нами процессе поликонденсации имеет ДБФ, у которого эффект сопряжения образующегося промежуточного соединения будет больше, чем у ДДБ, и поликонденсация будет происходить легче. Нарушение копланарности, вызванное искаженной конформацией ДДБ, является непосредственной причиной того, что карбонильные группы не передают эффект сопряжения по молекуле и создают тормозящий фактор в процессе резонансного взаимодействия в молекуле [14, 15].

Исходные вещества. 1,1,1-Трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этан* подвергали двукратной кристаллизации из петролейного эфира и получили препарат с т. пл. 108,5–109°, соответствующий лит. данным [17]. Затем ДДТ хлорировали в присутствии света и следового количества PCl_3 в растворе в CCl_4 . Полученный таким образом 1,1,1,2-тетрахлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этан (т. пл. 91–92°) [18] нагревали сmonoхлоруксусной кислотой и небольшим количеством воды при 170° и превращали в 4,4'-дихлордibenзоил (т. пл. 198–200°) [19].

2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (диан) ** подвергали двукратной кристаллизации из бензола и получили препарат с т. пл. 155°, соответствующий лит. данным [20]. Бис-(4-оксифенил)сульфон (фирма «Мерик») имел т. пл. 240–241°. 1,1-Дихлор-2,2-бис-(4-оксифенил)этилен (хлорбисфенол) (т. пл. 215–217°) получали дегидрогалогенированием 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4-оксифенил)этана в присутствии метанольного

* Завод-поставщик «Органика-Азот» в Явожне.

** Завод-поставщик «Органика-Захем» в Быдгоще.

раствора гидроокиси калия при 50° [21]. 1,4-Диоксибензол (гидрохинон) имел т. пл. 171°.

Синтез олигомеров. 0,0125 моля исходного дифенола, 10 мл ДМСО и 25 мл хлорбензола нагревали в атмосфере сухого очищенного азота до 80°, а затем добавляли из микробюретки 1 г (0,025 моля) чистой гидроокиси натрия в виде 50%-ного водного раствора. Температуру системы постепенно повышали до 160° и после отгонки воды с хлорбензолом в течение 5 мин добавляли по каплям 3,5 г (0,0125 моля) 4,4'-дихлордибензоила в 45 мл горячего и сухого хлорбензола, который постепенно выводили из системы отгонкой. Затем реакционную смесь нагревали 3 час при 160°. Вязкость смеси постепенно возрастала до консистенции меда. После окончания процесса реакционную массу разбавляли 80 мл метанола, перемешивали несколько минут и оставляли отстаиваться в течение 5 час. Осадившийся олигомер отфильтровывали, промывали несколько раз водой до исчезновения в фильтрате ионов Cl⁻ и высушивали до постоянного веса под вакуумом.

Институт химии
Университета Николая Коперника,
Польша

Поступила в редакцию
2 IV 1979г

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Lesiak, J. Nowakowski, J. prakt. Chem., 321, 921, 1979.
2. J. Rose, Polymer, 15, 456, 1974.
3. J. Miller, Rev. pure appl. Chem., I, 171, 1951.
4. J. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 76, 448, 1954.
5. P. Sykes, The Search for Organic Reaction Pathways, London 1972.
6. R. L. Heppoletti, J. Miller, J. Chem. Soc., 1956, 2329.
7. B. E. Jennings, M. E. B. Jones, J. B. Rose, J. Polymer Sci., C 16, 715, 1967.
8. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2375, 1967.
9. R. Gabler, J. Studinka, Пат. ФРГ 1909441, 1969; Chem. Abstrs, 72, 32479, 1970.
10. J. Studinka, R. Gabler, Пат. ФРГ 2117820, 1971; Chem. Abstrs, 76, 113857, 1972.
11. J. B. Rose, Пат. ФРГ 2425166, 1974; Chem. Abstrs, 82, 112453, 1975.
12. A. J. Parker, Quart. Rev., 16, 163, 1962.
13. C. W. N. Cumper, A. P. Thurston, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 106.
14. N. J. Leonard, R. T. Rapala, H. L. Herzog, E. R. Blout, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2997, 1949.
15. B. Subrahmanyam, N. V. Subba Rao, Indian J. Chem., 8, 33, 1970.
16. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, Chem. Revs, 49, 273, 1951.
17. H. L. Haller, P. D. Bartlett, N. L. Drake, M. S. Newman, S. J. Cristol, Ch. E. Eaker, R. A. Hayes, G. W. Kilmer, B. Magerlein, G. P. Mueller, A. Schneider, W. Wheatley, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1591, 1945.
18. O. Grummitt, A. Buck, J. Stearns, J. Amer. Chem. Soc., 67, 155, 1945.
19. S. S. Tomar, N. K. Roy, S. K. Mukerjee, Agric. Biol. Chem., 38, 1067, 1974.
20. E. E. Reid, E. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 66, 967, 1944.
21. S. Porejko, Z. Wielgosz, Polimery, 13, 55, 1968.

УДК 541(64+183)

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПЕПСИНА НА ПОРИСТОМ КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНITE

Шатаева Л. К., Писарев О. А., Самсонов Г. В.

Уже отмечалось, что ионообменная сорбция диполярных ионов существенно отличается от традиционного ионного обмена не только структурной сложностью компонентов, участвующих в процессе, но и электрохимическими особенностями взаимодействия полизелектролитов с цвиттер-ионами [1, 2]. Исследование сорбции аминокислот на катионитах в водородной форме показало, что связывание дипольного иона сопровождается переносом иона водорода от полизелектролита к карбоксильной группе аминокислоты [3, 4]. Для цвиттер-ионов более сложного строения, таких как белки, изучение эквивалентности связывания и локальной перезарядки компонентов затруднено. Описание селективной сорбции сложных цвиттер-ионов на