

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer chemistry, N. Y., 1953.
2. М. Гордон, В кн. Труды международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971.
3. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, 529, 1975.
4. D. Stauffer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 1354, 1976.
5. P. G. de Gennes, J. Phys. Letters, 38, 355, 1977.
6. A. Coniglio, H. E. Stanley, W. Klein, Phys. Rev. Letters., 42, 518, 1979.
7. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, «Наука», 1979, гл. 5.
8. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A351, 351, 1976.
9. Н. К. Бонецкая, В. И. Иржак, А. М. Ельяшевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 222, 140, 1975.
10. А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A20, 951, 1978.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6.III.1980

УДК 541.64:547.53

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ 4,4'-ДИХЛОРДИБЕНЗОИЛА

Лесяк Т., Новаковски Е.

При изучении возможностей использования 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этана ранее мы доказали, что полученный на его основе 4,4'-дихлордибензоил (ДХДБ) в среде ДМСО реагирует с дифенолятами щелочных металлов (нуклеофильное замещение), образуя продукты типа олигомеров [1]. Эти соединения характеризуются полезными эксплуатационными качествами, прежде всего высокой термостойкостью и способностью к самоугасанию [1].

В ходе дальнейших исследований нами было доказано, что ДХДБ является также подходящим соединением для синтеза полишиффовых оснований (ПШО). Из литературы известно, что ПШО обладают, как правило, повышенной термостойкостью [2–4] и другими цennыми свойствами, такими как катализическая активность [5, 6] и стабилизирующая эффективность [7]. В ряде работ было также показано, что эти полимеры с системой сопряженных связей C=C и C=N обладают интересными электрофизическими свойствами, в частности полупроводниковыми свойствами и высокой магнитной восприимчивостью [8–12]. Проводимость ПШО обусловлена наличием в основной цепи полисопряжения атомов азота с их неподеленными электронами [13].

Обычным методом синтеза полишиффовых оснований (полиазометинов) является сплавление диаминов (чаще всего ароматических) с дикетонами или диальдегидами в атмосфере инертного газа с отгонкой выделяющейся при поликонденсации воды [14, 15]. В патенте [16] описан способ синтеза полиазометинов путем поликонденсации в ДХДБ с бензидином в присутствии кислотных катализаторов. Полученные таким образом соединения обладают полупроводниковыми свойствами и низким удельным сопротивлением в области высоких температур.

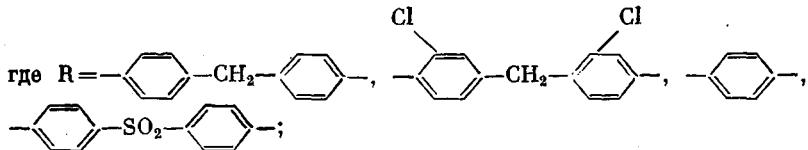
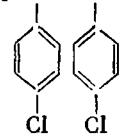
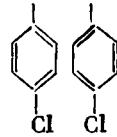
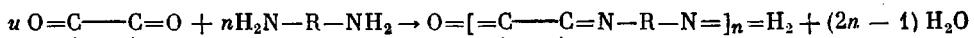
В настоящей работе приводятся результаты синтеза новых ПШО, полученных поликонденсацией ДХДБ с ароматическими диаминами (4,4'-диаминодифенилметаном, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном, 1,4-диаминобензолом (*n*-фенилендиамином) и 4,4'-диаминодифенилсульфоном), а также результаты исследования свойств ПШО. Поликонденсация

Таблица 1

Некоторые свойства ПШО на основе ДХДБ

ПШО, №	Исходный диамин	Цвет продукта	Т. размягч., °C	Молекулярная масса, определенная		ИК-спектры, см ⁻¹			
				микромолем	осмотри-чески	vC=C-(аром)	vC=N	vC=O	v-NH ₂
1	4,4'-Диаминодифенилметан	Оранжево-желтый	124–128	1050	870	1454 1500 1585 1613	1613	1673	3396
2	3,3'-Дихлор-4,4'-диамино-дифенилметан	Темно-коричневый	144–149	840	1000	1458 1488 1585 1610	1610	1670	3398
3	n-Фенилендиамин	Ярко-коричневый	121–126	1145	920	1460 1488 1586 1612	1612	1666	3399
4	4,4'-Диаминодифенилсульфон	Темно-желтый	103–109	1660	1570	1455 1483 1582 1620	1620	1667	3395

ДХДБ с ароматическими диаминами протекает по схеме



n — степень поликонденсации.

Поликонденсацию вышеуказанных веществ осуществляли в расплаве при температуре 200—205° в токе инертного газа, реакция протекает без заметных побочных процессов.

Таблица 2

Термические свойства ПШО *

№ ПШО	Температура начала поте- ри веса, °С	Потеря веса (%) при температуре, °С							
		250	300	350	400	450	500	550	600
1	274	—	6	13	18	23	28	30	33
2	191	7	11	14	18	22	27	34	36
3	185	5	7	13	19	24	29	35	39
4	177	3	8	14	20	29	33	38	40

* По данным динамического ТГА.

Технический препарат 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этана (завод-поставщик Органика-Азот в Явоже (Польша)) дважды перекристаллизовывали из петролейного эфира; т. пл. 108,5—109° (лит. данные 108,5—109° [17]).

Очищенный продукт подвергали процессу хлорирования в растворе в CCl_4 в присутствии следов треххлористого фосфора [18]. Полученный таким образом 1,1,2-тетрахлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этан (т. пл. 91—92°) [18] нагревали с *n*-толуолсульфокислотой и небольшим количеством воды при 160—170° [19]. Продукт этой реакции имел т. пл. 198—200° [19].

Температуры плавления всех используемых диаминов соответствовали литературным данным: 4,4'-диаминодифенилметан — т. пл. 91—92°; 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан — т. пл. 106—108°; *n*-фенилендиамин — т. пл. 141—143°; 4,4'-диаминодифенилсульфон — т. пл. 174—176°.

Молекулярные массы полимеров определяли с помощью безмембранного осмотетра «302B Holved-Packard» в растворе в ТГФ.

ИК-спектры снимали на приборе UR-40. Термический анализ проводили на дивергографе системы «Paulik — Paulik — Erday». Нагревание осуществляли в атмосфере азота в интервале температур 20—600°; скорость нагревания 3 град/мин, нагрузка 100 (ПШО-1) и 80 мг (ПШО-2—4), чувствительность ТГ 100 мг, ДТГ — 1/2, стандартное вещество Al_2O_3 , платиновый тигель.

Синтез ПШО. Смесь 0,0215 моля (6 г) ДХДБ и 0,0215 моля соответствующего ароматического диамина нагревали медленно в токе азота до 200° и поддерживали температуру 200—205° в течение 8 ч, затем нагревали еще 6 ч при этой же температуре и давлении 20 тор. После охлаждения полученный продукт растворяли в 50 мл диоксана (ПШО-2 в 50 мл ДМФ), отфильтровывали и осаждали путем прикапывания раствора в 800 мл воды. Осадок отфильтровывали под уменьшенным давлением, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили в вакууме при 55°.

Продукты поликонденсации ДХДБ с вышеуказанными ароматическими диаминами представляют собой порошки от желтого до темно-коричневого цвета. Данные рентгенографического анализа показали, что они имеют аморфную структуру.

Значения молекулярных масс полученных ПШО показывают, что эти продукты являются олигомерами типа димеров (ПШО-1 и ПШО-2) или тримеров (ПШО-3 и 4). Некоторые их свойства представлены в табл. 1.

Причина низкой молекулярной массы полученных полиазометинов заключается, по-видимому, как в уменьшении активности концевых функциональных групп по мере роста полимерной цепи, так и в возникновении стерических препятствий.

ИК-спектры тоже подтверждают строение ПШО-1 – ПШО-4. Кроме характеристических частот, свойственных элементам структуры исходных мономеров, общим для всех продуктов является наличие скелетных колебаний бензольного кольца и валентных колебаний связи C=N (полоса

Таблица 3

Условия реакций, приведенных на схеме

Реакция, №	Реагенты и условия реакции	Литература
1	Cl ₂ , PCl ₃ , CCl ₄ , $\hbar\nu$	[18]
2	FeCl ₃ , 160°	[21]
3	Zn-пыль C ₂ H ₅ OH, нагревание	[21]
4	KMnO ₄ , CH ₃ COOH, CH ₃ COCH ₃ , H ₂ O, нагревание	[22]
5	83 – 84%-ная H ₂ SO ₄ , 165 – 170°	[23]
6	CH ₃ COOH, 160 – 175°	[21]
7	96%-ная H ₂ SO ₄ , <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H, H ₂ O, 140°	[24]
8	ClCH ₂ COOH, H ₂ O, 150 – 160°	[19]
9	98%-ная H ₂ SO ₄ , 90°	[25]
10	CH ₃ COOH, 160 – 168°	[26]
11	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H, H ₂ O, 160 – 170°	[19]
12	ClCH ₂ COOH, H ₂ O, 170°	[19]

поглощения 1610 – 1620 см⁻¹). В табл. 2 приведены некоторые термические характеристики синтезированных ПШО.

Данные динамического ТГА показывают, что ПШО-1 – ПШО-4 являются довольно термостойкими. Наиболее термостойким является полишифтовое основание, полученное из ДХДБ и 4,4'-диаминодифенилметана (33%-ная потеря веса при 600°); самой низкой термостойкостью обладает ПШО на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона (40%-ная потеря веса при температуре 600°).

Высокая термическая устойчивость исследованных ПШО вызвана прежде всего высоким значением энергии диссоциации связи C=N – (147 ккал/моль), находящейся в главной цепи макромолекул [20], регулярным расположением заместителей, а также наличием *пара*-замещенных бензольных колец в боковой цепи макромолекул.

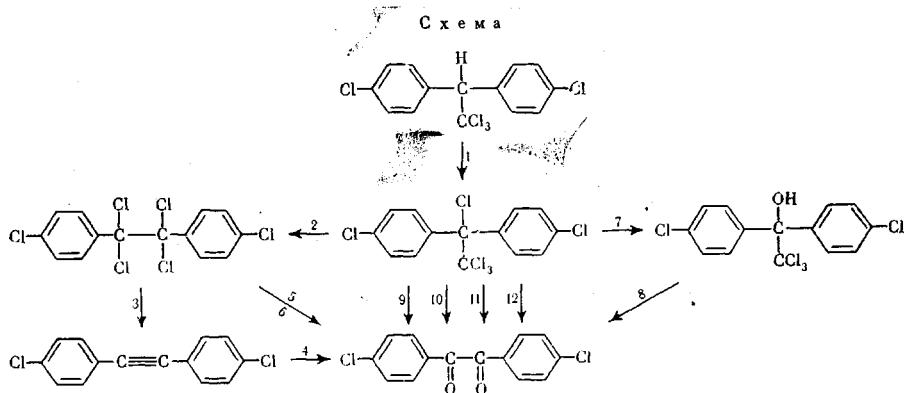
На кривых ДТА всех полученных ПШО сначала проявляются экзотермические эффекты, затем эндотермические, затем вновь экзотермические превращения.

Кроме высокой термостойкости, для ПШО характерно также другое полезное эксплуатационное качество – их пробы после удаления из пламени газовой горелки сразу же самозатухают.

Все синтезированные нами ПШО растворимы в хлороформе, ТГФ, ДМФ, ДМСО, серной кислоте и (за исключением ПШО-2) в диоксане, бензоле и ацетоне.

После добавки к растворам в хлороформе полишифтовых оснований 1 – 3 спиртового раствора метилоранжа и нескольких капель соляной кислоты, появляется характерная темно-красная окраска. В тех же самых условиях ПШО-4 принимает розово-красную окраску.

Различные варианты превращений, осуществленных в ходе наших исследований 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этана и ДХДБ показаны в приведенной ниже схеме



Условия реакций, пронумерованных на схеме, приведены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Лесяк, Е. Новаковски, Высокомолек. соед., **E7**, 498, 1980
2. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2014.
3. G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, T. F. Huettemer, J. Macromol. Sci., **A1**, 1161, 1967.
4. T. Kimure, S. Nara, K. Matsuyama, Kobunshi Kagaku, **30**, 491, 1973.
5. Y. Kurusu, W. Storck, G. Manecke, Makromolek. Chem. **176**, 3185, 1975.
6. J. Manassen, S. Khalif, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1943, 1966.
7. Ю. Н. Поляков, М. З. Бородулина, С. С. Хинькис, А. Т. Емельянова, Пласт. массы, 1974, № 2, 59.
8. А. В. Топчиеев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, **128**, 312, 1959.
9. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., **5**, 321, 1963.
10. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, № 4, 759.
11. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., **7**, 835, 1965.
12. T. Prot, B. Mendel, Polymery, **11**, 118, 1966.
13. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7 – 8, 196.
14. G. F. D'Alelio, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 10, J. Wiley and Sons Inc., N. Y., 1964, p. 659.
15. W. Syromiatnikow, T. Prot, Polimery, **22**, 365, 1977.
16. K. Matsuda, L. T. Morin, Пат. США 3198767, 1965; Chem. Abstrs, **63**, 11872, 1965.
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, N. Magerlein, G. P. Mueller, A. Schneider, W. Wheatley, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1591, 1945.
18. O. Grummitt, A. Buck, A. Jenkins, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 155, 1945.
19. S. S. Tomar, N. K. Roy, S. K. Mukerjee, Agric. Biol. Chem., **38**, 1067, 1974.
20. J. F. Rabek, Przem. chem., **45**, 592, 1966.
21. W. L. Walton, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1544, 1947.
22. O. Neilands, J. Kreicberga, Пат. США 3935239, 1976; Chem. Abstrs, **85**, 5370, 1976.
23. И. Н. Успенская, Г. В. Мощарев, Химич. пром-сть, 1975, № 3, 181.
24. H. F. Wilson, E. L. Wolfe, Пат. США 2812362, 1957; Chem. Abstrs, **52**, 7357, 1958; H. F. Wilson, W. E. Croaig, Пат. США 2812280, 1957; Chem. Abstrs, **52**, 7357, 1958.
25. G. T. Barry, R. Boyer, Canad. J. Res., **B26**, 518, 1948.
26. W. Voegli, H. Muhr, P. Läugger, Helv. chim. acta, **37**, 1627, 1954.

Институт химии Университета
Николая Коперника, ПНР

Поступила в редакцию
6.III.1980