

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 536.4

РЕАКЦИИ МАКРОЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-1,4-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА В ВАКУУМЕ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.,
Загоревский Д. В., Некрасов Ю. С., Тамеев А. Р.,
Журавлева Т. С., Ваников А. В., Борисов Ю. А.

В работах [1, 2] сообщалось о фотоэлектрических свойствах тонких недопированных и допированных электроноакцепторами пленок поли-1,4-фениленсульфида (ПФС). В работе [1] такие пленки получали испарением ПФС при 400° в глубоком вакууме с последующим напылением на подложки, причем пленки рассматривались как полимерные.

Нами установлено, что пленки, полученные таким образом, не состоят из линейных макромолекул, а содержат преимущественно индивидуальные макроциклические 1,4-фениленсульфиды формулы $-[-C_6H_4S-]_n-$, где $n=4, 5, 6$ (далее обозначены как Ц-4, Ц-5, Ц-6 соответственно). Строение макроциклов подтверждено ИК- и масс-спектрами. Ранее такие же соединения обнаружены в продуктах поликонденсации 1,4-дихлорбензола с Na₂S [3].

Пленки получали испарением ПФС ($\eta_{sp}=0,12$ дL/g, α -хлорнафталин, 200°), полученного из 1,4-дихлорбензола и Na₂S [4], в тигле при 350° в вакууме 10^{-6} тор с последующим осаждением продуктов реакции на холодную подложку, при этом циклические продукты образуются с выходом более 60% от исходного полимера. Пленки размягчаются при 190–200° (T_g исходного ПФС 292°) и практически полностью растворимы (на 92%) в CH₂Cl₂. В масс-спектрах, полученных при 275–350°, присутствуют пики молекулярных ионов Ц-6 (m/z 648), Ц-5 (m/z 540), Ц-4 (m/z 432), тиантрена (m/z 216) и дibenзтиофена (m/z 184). ИК-спектр (на призме из NaCl), см⁻¹: 555, 690, 745, 820, 1010, 1075, 1095, 1180, 1385, 1470, 1565, 3060, что соответствует спектрам ариленсульфидных макроциклов [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Misoh K., Tasaka S., Miyata S., Sasabe H. Nippon Kagaku Kaishi, 1983, № 6, p. 738.
2. Тамеев А. Р., Журавлева Т. С., Ваников А. В., Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. Докл. АН СССР, 1985, т. 280, № 6, с. 1398.
3. Reents W. D., Kaplan M. L. Polymer, 1983, v. 23, № 2, p. 310.
4. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Коган А. С., Ткаченко А. С., Мисюров В. И., Якобсон Б. В., Глебычев Б. С. А. с. 583141 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 45, с. 93.
5. Kaplan M. L., Reents W. D. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, № 4, p. 373.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступило в редакцию
4.III.1985

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина
АН СССР