

Для использования уравнения (19) также необходимо учитывать уравнения (16) и (17).

Таким образом, найдя величину  $A_1$ , а также  $k_p/k_o$ , можно определить значение величины времени жизни растущего радикала в стационарных условиях  $\tau_1$ . С учетом равенства  $A_1 = k_o [R']_{c1}^2/v_{ii1}$  получим

$$\tau_1 = \frac{[R']_{c1}}{v_{ii1}} = \frac{k_p [M] A_1}{k_o v_1},$$

где  $v_1$  — стационарная скорость радикально-цепной реакции с условиями стационарности соответствующими уравнению (3).

Для нахождения индивидуальных значений  $k_p$  и  $k_o$  необходимо знать величину  $v_{ii1}$ . Если процесс проводится в условиях монионизации, то величина эффективности инициирования  $f_1$  находится из уравнения

$$f_1 = \frac{\alpha^2 - \chi}{\alpha^2 - \alpha}$$

Зная величину константы скорости распада инициатора  $k_d$ , с использованием уравнения  $v_{ii1} = 2k_d f_1 [I]$ , ( $[I]$  — концентрация инициатора в первом опыте) находятся индивидуальные значения  $k_p$  и  $k_o$ .

Итак, рассмотренная теория в отличие от существующей является более полной и универсальной, включает в себя существующие представления теории преэффекта при линейном и квадратичном обрывах цепей, а также теории преэффекта при квадратичном обрыве и совместном инициировании как предельные частные случаи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бэмфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., 1961. С. 38.

Тюменский государственный  
научно-исследовательский  
и проектный институт природных газов

Поступила в редакцию  
13.VI.1986

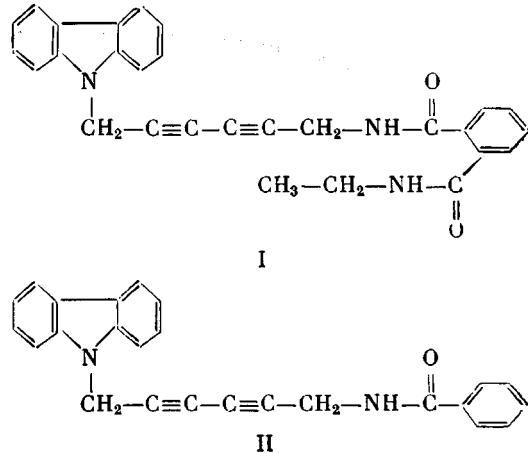
УДК 547.64:547.315.3

## СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ С ЭЛЕКТРОННОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Фомин С. М., Флерова А. Н., Булгаровская И. В.,  
Возженников В. М., Заводник В. Е., Козлова Н. В.,  
Герасимов Г. Н., Телешов Э. Н.

Полимеризация диацетиленовых мономеров ( $R_1-C\equiv C-C\equiv C-R_2$ ) приводит к образованию кристаллических полимеров с цепями сопряженных связей. Образуются структуры бутатриенового  $-(C=C=C=C)_n-$  или ен-инового типа  $(=C-C=C-C=)_n$  [1]. Такие полимеры обладают фотопроводимостью, величина которой зависит от природы заместителей. Особый интерес представляют полимеры с электронодонорными заместителями, в которых становится возможным фотоперенос электрона от заместителей к полимерной цепи, т. е. «внутренняя» сенсибилизированная фотопроводимость. Предполагается, что такое явление имеет место в поли-1,6-

ди(9-карбазолил)гекса-2,4-диина. В спектре фотопроводимости полимера были обнаружены пики фотопроводимости в полосе поглощения карбазольных групп [2]. Однако истинная природа наблюдавшихся эффектов не выяснена. Для этого необходимы прежде всего синтез и исследование полидиацетиленов с различными заместителями, поскольку фотопроводимость полидиацетиленов может зависеть как от природы заместителей, так и от взаимодействия между заместителями в решетке. С этой целью в настоящей работе были получены карбазолсодержащие диацетиленовые мономеры I и II



и изучена их способность к полимеризации. Был исследован также полученный ранее в работе [3] диацетиленовый мономер с электронодонорными фенотиазиновыми группами: 1,6-ди(9-фенотиазинил)гекса-2,4-диин (III).

Синтез мономеров I и II проводили по следующим методикам.

**1-(9-карбазолил)-6-(N-(N'- этил)фталидамино)гекса-2,4-диин (I).** Соединение I синтезировали из N-бромпропаргилкарбазола (А) и N-этил-N'-пропаргилдиамида фталевой кислоты (Б) по реакции Ходкевича – Кадио. N-бромпропаргилкарбазол был получен по описанной методике [4]. Продукт Б – получали из N-пропаргилфталимида в результате раскрытия имидного цикла этиламином. Синтез N-пропаргилфталимида проводили следующим образом. В колбу, снабженную мешалкой и термометром помещали 5 г фталимида, 3,7 г поташа, 60 мл ДМФА и 3,2 мл пропаргилбромида. Реакционную массу перемешивали 4 ч при 70°. Затем добавляли 60 мл хлороформа и декантировали с осадка, приливали 200 мл воды. Органические слои отделяли, а водный слой экстрагировали хлороформом. Объединенный органический слой промывали 5%-ным раствором NaOH, а затем водой до нейтральной реакции. Удаляли растворитель, полученный осадок перекристаллизовывали из спирта; т. пл. 150°. Выход 70%. ИК-спектр:  $\nu_{\text{C=O}} = 1770, 1720$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 2120$ ;  $\nu_{\text{C-H}} = 3300 \text{ см}^{-1}$ .

Следующая стадия – раскрытие имидного цикла и получение N-этил-пропаргилдиамида фталевой кислоты. 1,06 г N-пропаргилфталимида растворяли в 8 мл диоксана, добавляли 3 мл 50%-ного водного раствора этиламина и оставляли на 1 ч. Затем реакционную смесь разбавляли водой, отфильтровывали выпавший осадок и сушили в вакууме; т. пл. 140–142°. Выход 62%. ИК-спектр:  $\nu_{\text{C=O}} = 1630$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 2120 \text{ см}^{-1}$ .

Получение конечного продукта I. В колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 0,77 г продукта Б, 0,03 г CuCl, 0,2 г хлорида гидроксиаламмония, 8 мл DMAA, 3 мл 50%-ного водного этиламина. По каплям прибавляли раствор, 1,19 г продукта А в 7 мл DMAA. Смесь выливали в воду, отфильтровывали осадок и перекристаллизовывали его из ацетонитрила. Выход 53%. Найдено, %: C 76,1, H 5,36, N 9,76. Вычислено, %: C 77,5, H 5,31, N 9,70.

**1-(9-карбазолил),6-(N-бензамидо)гекса-2,4-диин (II).** Соединение II также получали по реакции Ходкевича – Кадио из N-пропаргилбензамида и N-бромпропаргилкарбазола. N-пропаргилбензамид получали по описанной методике [5]. Синтез соединения II проводили следующим образом.

В колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 0,56 г N-пропаргилбензамида, 0,4 г хлорида гидроксиаламмония, 0,02 г CuCl, 2,5 мл 50%-ного водного раствора этиламина, 10 мл DMAA, 20 мл метанола. По каплям прибавляли раствор 1 г соединения А в 5 мл DMAA и 30 мл метанола. Спустя 3 ч реакционную массу выливали в 200 мл воды, отфильтровывали выпавший осадок и перекристал-

лизовывали из ацетонитрила. Т. пл. 184–186° (с разложением). Выход 55%. Найдено, %: С 84,06, Н 4,97, N 6,82. Вычислено, %: С 83,80, Н 5,03, N 6,70.

Наиболее реакционноспособный из исследованных соединений мономер I. Образующийся полимер имеет сине-фиолетовый цвет. Данные о радиационной и термической полимеризации мономера I представлены в табл. 1. Изучена кинетика фотополимеризации в пленках толщиной несколько микрон, полученных быстрым испарением раствора мономера I

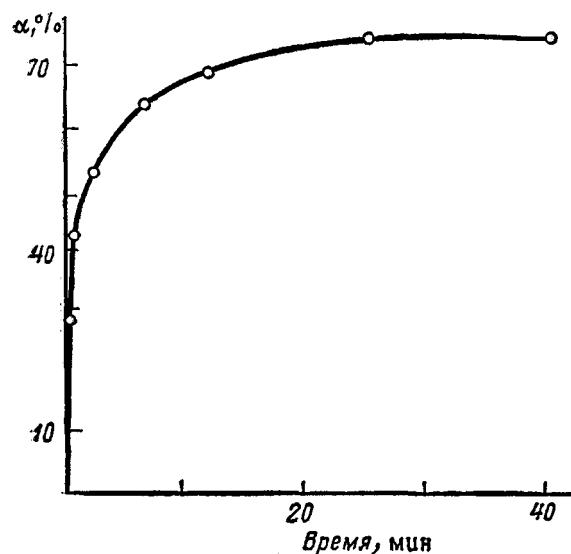


Рис. 1. Кинетическая кривая фотополимеризации мономера I

в метилэтилкетоне с вращающейся подложкой. Кинетическая кривая фотополимеризации при облучении нефильтрованным светом лампы ДРШ-500 представлена на рис. 1.

В электронном спектре полимеризующихся кристаллов появляется максимум поглощения полимера при 635 нм, а в КР-спектре полосы при

Таблица 1

Зависимость конверсии от условий полимеризации

| Мономер | T°                        | Время, ч | Доза облучения<br>(Мрад) при<br>радиационной<br>полимеризации | Конверсия,<br>% |
|---------|---------------------------|----------|---|-----------------|
|         | термическая полимеризация |          |   |                 |
| I       | 100                       | 3        | —   | 18              |
|         | 100                       | 7        | —   | 33              |
|         | 100                       | 14       | —   | 70              |
|         | 100                       | 20       | —   | 70              |
|         | —                         | —        | 10  | 44              |
|         | —                         | —        | 20  | 79              |
| IIa     | —                         | —        | 50  | 79              |
|         | —                         | —        | 50  | 8               |
|         | —                         | —        | 150   | 24              |
|         | 160                       | 19       | —   | 20              |
| IIб     | 130                       | 12       | —   | 8               |
|         | 130                       | 12       | —   | 55              |

2085 и 1460  $\text{см}^{-1}$  соответственно для колебаний  $\nu_{\text{C=C}}$  и  $\nu_{\text{C-C}}$  в полидиацетиленах. Спектр КР свидетельствует об ен-иновой структуре образующегося полимера. Характерно, что электронный и КР-спектры полимера, синтезированного из полимеризующихся кристаллов, не зависят от конверсии и не меняются после экстракции непрореагировавшего мономера. Согласно этим данным, с самого начала в реагирующей системе происходит фазовое разделение с выделением полимера в виде отдельной стабильной фазы. Твердый гомогенный раствор полимера в мономере в данном случае не образуется: такой раствор должен содержать напряженные полимерные цепи, подстраивающиеся под решетку, изменения которой

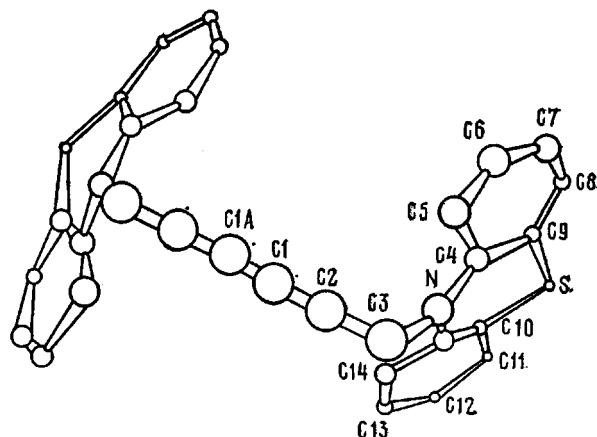


Рис. 2. Строение молекулы 1,6-ди(9-фенотиазинил)гекса-2,4-диона в кристалле и нумерация атомов

в ходе реакции вызывают соответствующие изменения спектров полимера [3]. Процессы фазового разделения при полимеризации приводят к накоплению большого количества дефектов и постепенному разрушению мономерного кристалла. Вследствие этого такая реакция в отличие от гомогенной полимеризации останавливается при конверсии  $\alpha$  существенно ниже 100% (табл. 1).

Диацетиленовый мономер III с фенотиазиновыми циклами не полимеризуется ни термически, ни под действием излучения. Для выяснения причин, по которым в кристаллах соединения III не происходит образования полимера, была определена кристаллическая структура мономера.

Рентгенодифракционные данные были получены в дифрактометре «Синтекс РІ» ( $\lambda$   $\text{MoK}_{\alpha}$ , графитовый монохроматор). Структура решена прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном для атомов S, N, C и изотропном для атомов H приближении по 1427 ненулевым отражениям. Все вычисления проведены по программе SHELXTL на мини-ЭВМ в системе NICOLETR<sub>3</sub>. Кристаллы моноклинные:  $a=12,014$  (5),  $b=14,993$  (6),  $c=13,540$  (5) Å;  $\gamma=102,61$  (3)°,  $\Phi=2372$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ , пространственная группа  $A2/a$ . Строение молекулы мономера III и нумерация атомов показаны на рис. 2. В табл. 2 приведены длины связей (стандартные отклонения  $\sigma=0,002-0,004$  Å) и валентные углы  $\omega$  ( $\sigma=0,2-0,3$ °) для неводородных атомов<sup>1</sup>.

Молекула обладает симметрией  $C_2$  и характеризуется *цикло*-расположением фенотиазиновых заместителей относительно диацетиленового остова. Длины связей в плоском диацетиленовом фрагменте близки к стандартным. Двугранный угол между бензольными кольцами в фенотиазиновой

<sup>1</sup> Координаты и анизотропные тепловые параметры атомов могут быть получены у авторов.

группировке молекулы равен  $152,7^\circ$ , что близко к соответствующим значениям, найденным в кристаллах ромбической ( $158,5^\circ$ ) [6] и моноклинной ( $153,3^\circ$ ) [7] модификаций незамещенного фенотиазина, но значительно больше среднего значения ( $138,9^\circ$ ), найденного для семи замещенных фенотиазинов [7]. Упаковка молекул мономера III в кристалле (рис. 3) отличается от упаковки, характерной для мономеров легкого полимеризующихся в твердой фазе диацетиленов [3]. Молекулы таких диацетиленов в кристалле центросимметричны и образуют «заготовки» с близко расположеннымами атомами углерода.

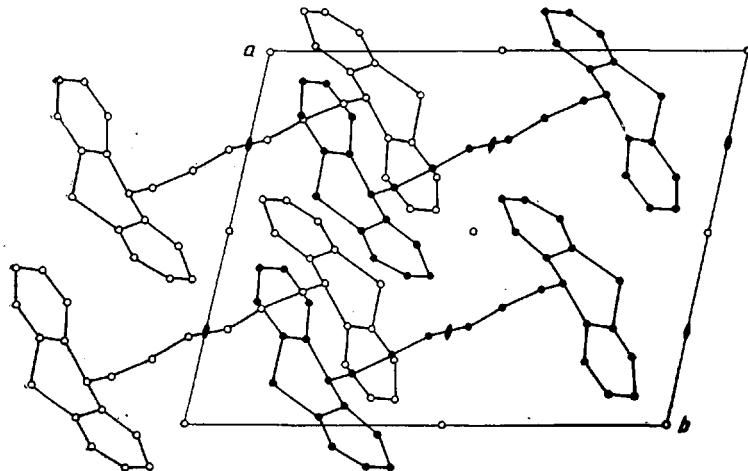


Рис. 3. Упаковка молекул 1,6-ди(9-фенотиазинил)гекса-2,4-диона в кристалле (проекция на плоскость  $ab$ )

ложенными (менее  $5 \text{ \AA}$ ) трансляционно эквивалентными диацетиленовыми фрагментами. В кристалле соединения III, видимо, вследствие неблагоприятной *чис*-ориентации объемных фенотиазиновых заместителей ближайшие диацетиленовые фрагменты располагаются на расстоянии более  $6 \text{ \AA}$ , что исключает возможность образования полимерных цепей.

Кристаллы мономера II при полимеризации окрашиваются в фиолетово-красный цвет. После экстракции непрореагированного мономера полимер имеет красный цвет. КР-спектр полимеров, полученных из II, имеет полосы  $\nu_{C=C} = 2085$  и  $\nu_{C=C} = 1460 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об ениновой структуре образующихся цепей. Скорость полимеризации мономе-

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в 1,6-ди(9-фенотиазинил)гекса-2,4-дине

| Связь                           | $d, \text{ \AA}$ | Связь                            | $d, \text{ \AA}$ | Угол  | $\omega^\circ$ | Угол  | $\omega^\circ$ |
|---------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|---|----------------|---|----------------|
| S-C <sub>9</sub>                | 1,756            | C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>   | 1,387            | C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>    | 120,9          | C <sub>10</sub> C <sub>15</sub> N             | 120,2          |
| S-C <sub>10</sub>               | 1,763            | C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>   | 1,373            | C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> C <sub>4</sub>    | 120,5          | C <sub>14</sub> C <sub>15</sub> N             | 122,0          |
| N-C <sub>3</sub>                | 1,463            | C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>   | 1,378            | C <sub>8</sub> C <sub>9</sub> S                 | 118,0          | C <sub>1A</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> | 178,3          |
| N-C <sub>4</sub>                | 1,418            | C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>   | 1,388            | C <sub>9</sub> C <sub>10</sub> S                | 100,4          | C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>  | 178,0          |
| N-C <sub>15</sub>               | 1,416            | C <sub>9</sub> -C <sub>4</sub>   | 1,397            | SC <sub>10</sub> C <sub>11</sub>                | 118,0          | C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> N               | 113,4          |
| C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>  | 1,190            | C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub> | 1,386            | NC <sub>10</sub> C <sub>15</sub>                | 120,8          | C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> N               | 117,1          |
| C <sub>1</sub> -C <sub>1A</sub> | 1,391            | C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> | 1,385            | C <sub>11</sub> C <sub>10</sub> C <sub>15</sub> | 120,9          | C <sub>3</sub> C <sub>15</sub> N              | 116,9          |
| C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>  | 1,473            | C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> | 1,373            | C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> | 120,4          | C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> N               | 122,2          |
| C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>  | 1,395            | C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> | 1,384            | C <sub>11</sub> C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> | 118,1          | NC <sub>4</sub> C <sub>9</sub>                | 119,9          |
| C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub>  | 1,397            | C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> | 1,397            | C <sub>12</sub> C <sub>13</sub> C <sub>14</sub> | 121,1          | C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>9</sub>  | 117,9          |
|                                 |                  |                                  |                  | C <sub>13</sub> C <sub>14</sub> C <sub>15</sub> | 120,7          | C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>  | 120,7          |
|                                 |                  |                                  |                  | C <sub>14</sub> C <sub>15</sub> C <sub>10</sub> | 117,7          | C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>  | 124,0          |
|                                 |                  |                                  |                  | C <sub>4</sub> C <sub>9</sub> N                 | 121,3          | C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>  | 119,0          |

ра II сильно зависит от растворителя, из которого проводили кристаллизацию. Кристаллы IIб, полученные кристаллизацией из смеси эфира с метилэтилкетоном, значительно более реакционноспособны, чем кристаллы IIа, полученные кристаллизацией из ацетонитрила (табл. 1). Аналогичные явления наблюдали при исследовании и других диацетиленов [8]. Это объясняется, по-видимому, образованием различных кристаллических модификаций при кристаллизации из различных растворителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. // Naturforsch. B. 1969. V. 24. S. 824.
2. Lochner K., Bassler H., Sebastian L., Weisler G., Wegner G., Enkelman V. // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 78. № 2. P. 336.
3. Enkelman V., Schleier G. // Polymer Preprints. 1978. V. 19. № 1. P. 142.
4. Enkelman V., Schleier G. // J. Matter Sci. 1982. V. 17. № 2. P. 533.
5. Kikumasa S. // Nippon Kagaku Zasshi. 1955. V. 76. № 5. P. 1404.
6. Dowell M. // Acta Crystallogr. 1976. V. 5. № 1. P. 5.
7. Bell J., Blount J., Briscoe O., Freeman H. // Chem. Commun. 1968. V. 6. № 22. P. 1656.
8. Palauyur S., Kalyanaraman G., Anthony F., Garito, Andrew R., Mcghie and Kirit N. // Makromolek. Chem. 1979. V. 180. № 5. S. 1393.

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

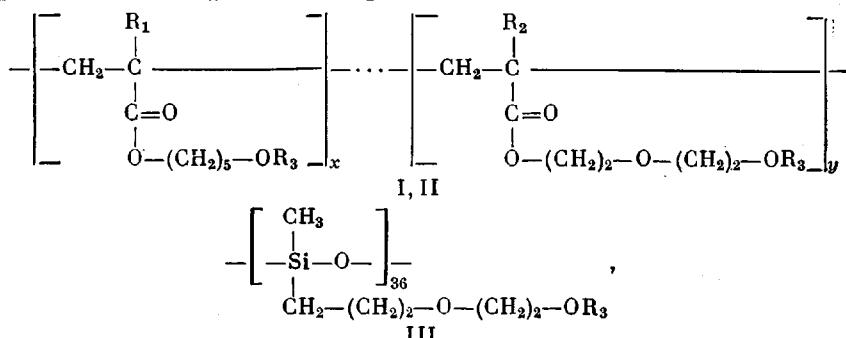
Поступила в редакцию  
13.VI.1986.

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА МЕЗОФАЗ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СВЯЗУЮЩИМИ ГРУППАМИ

Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В.,  
Костромин С. Г., Шибаев В. П.

В работе [1] впервые сообщалось о синтезе гребнеобразных ЖК-полимеров, в составе гибких развязок которых находятся атомы кислорода. Такие полимеры характеризуются наличием некоторых особенностей ЖК-структуры. В частности, у сополимеров, содержащих алифатические и кислородсодержащие развязки, по данным работы [1], наблюдается дополнительный фазовый переход в пределах ЖК-фазы. Для установления особенностей структурного состояния ЖК-полимеров с алифатическими и кислородсодержащими связующими группами проведены рентгенографические исследования в широком интервале температур. Изучили ряд гомополимеров и сополимеров с различной природой основной цепи, содержащих цианобифенильные группы в составе боковых ответвлений:



где  $R_1=R_2=CH_3$  (I),  $R_1=R_2=H$  (II),