

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бряткие сообщения

Том (Б) XXX

1988

№ 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

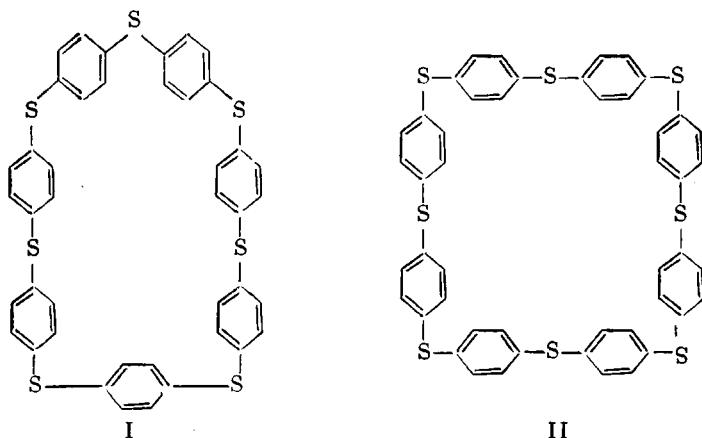
УДК 541.64:547.569.2

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕПТАМЕР И ОКТАМЕР 1,4-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Астанков А. В.,
Загоревский Д. В., Якушин С. О.

Рентс и Каплан [1] в промышленном поли-1,4-фениленсульфида (ПФС), полученном поликонденсацией 1,4-дихлорбензола с Na_2S , обнаружили циклические тетрамер и пентамер 1,4-фениленсульфида. Нами из низкомолекулярной фракции ПФС выделен циклический гексамер 1,4-фениленсульфида [2].

Продолжая изучение реакций циклизации в процессе поликонденсации 1,4-дихлорбензола с Na_2S , мы выделили ранее неизвестные циклические гептамер (I) и октамер (II) 1,4-фениленсульфида.



Поликонденсацию и выделение макроциклов осуществляли по методике [2]. Соединение I выпадало в виде бесцветных кристаллов (выход 2,1%) из фракции, растворимой в этилацетате при стоянии в течение 10 сут при 20°; $T_{\text{пл}}=328^\circ$, $M=756$ (масс-спектрометрия); ЯМР в CDCl_3 : ^1H ЯМР синглет $\sigma_{\text{H}}=7,49$ м.д.; ^{13}C ЯМР: $\sigma_{\text{C}}=132,23$ и $134,44$ м.д. ИК-спектр, cm^{-1} : 520, 560, 780, 810, 1050, 1395, 1485, 1590. Найдено, %: C 66,73; H 3,56; S 29,76. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{S}_7$. Вычислено, %: C 66,66; H 3,70; S 29,63. Олигомер II выделен в виде бесцветных игольчатых кристаллов из фракции, растворимой в хлороформе, при перекристаллизации последней из ГМФА (выход 0,4%). $T_{\text{пл}}=305^\circ$, в масс-спектре обнаружены пики молекулярного и соответствующего ему двухзарядного ионов. ЯМР в ГМФА: ^1H – синглет $\sigma_{\text{H}}=7,49$ м.д., ^{13}C – $\sigma_{\text{C}}=134,09$ и $134,39$ м.д. ИК-спектр, cm^{-1} :

520, 560, 780, 810, 1050, 1395, 1590. Найдено: %: C 66,81; H 3,59; S 29,72.
 $C_{48}H_{32}S_8$. Вычислено, %: C 66,66; H 3,70; S 29,63.

Таким образом, поликонденсация 1,4-дихлорбензола с Na_2S сопровождается образованием широкого набора макроциклических олигомерных фениленсульфидов, что необходимо учитывать при переработке и эксплуатации полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaplan M. L., Reents W. D. // Tetrahedron Letters. 1982. V. 23. № 4. P. 373.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Астанков А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 8. С. 1908.

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

Поступило в редакцию
18.III.1988