

9. Макнайт Б., Караб Ф., Фрид Дж. // Полимерные смеси. Ч. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 219.
10. Семенченко В. К., Пугачевич П. П. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 1. С. 230.
11. Семенченко В. К. Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 573.
12. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 298 с.
13. Кулезнег В. Н., Конюх И. В., Виноградов Г. В., Дмитриева И. П. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 4. С. 540.
14. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Файнерман А. Е. // Докл. АЧ УССР. Б. 1974. № 7. С. 624.
15. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
16. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 9. С. 939.
17. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961. С. 666.
18. Вандерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 166.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
18.07.88

УДК 541.64:542.54

Г. С. Кикоть, Е. М. Иткин, И. М. Щербакова,  
М. И. Черкашин

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИ [4-(АЗУЛЕН-1-ИЛАЗО)ФЕНИЛВИНИЛЕНОВ]

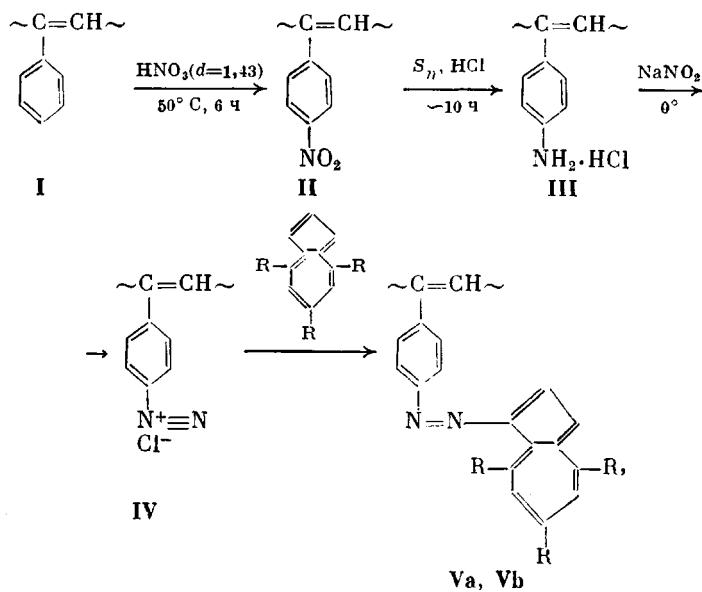
Реакцией азосочетания поли(*n*-фенилацетилен)- и поли(*n*-стирол)диазоний хлоридов с азуленами синтезированы полимерные азосоединения с ненасыщенной и насыщенной соответственно основными цепями, содержащими боковые азуленовые фрагменты, присоединенные к полимерной цепи через азогруппу. На основе *n*-толуидина и азуленов (незамещенного и 4, 6, 8-триметилазулена) получены модельные азосоединения. Изучены спектральные характеристики всех синтезированных соединений.

Синтез, исследование свойств и строения полимерных соединений, сочетающих свойства фоточувствительных соединений и полимеров с сопряженной основной цепью, составляют важную проблему в современной химии ВМС. Эти вещества открывают широкие возможности для создания материалов с интересными фото-, электро- и полупроводниковыми свойствами.

Весьма перспективно с этой точки зрения изучение полимерных соединений, содержащих азуленовые циклы и систему сопряженных связей в полимерной цепи.

Азулен и его производные отличаются своеобразием реакционной способности и интересными спектральными характеристиками. Способность азуленов поглощать свет в видимой области (около 500–700 нм) и высокая термостабильность (азулен выдерживает нагревание до 300–350°) привели к получению и исследованию азуленовых аналогов различных красителей: трифенилметановых, полиметиновых, азокрасителей, а также к изучению фотопроводимости азуленовых соединений.

Цель настоящей работы – синтез полимеров с системой сопряженных связей в основной цепи, содержащих азуленовые циклы, присоединенные к исходному полимеру через азогруппу. Синтез осуществляли по следующей общей схеме:



где  $R-H$  ( $V_a$ ) и  $R=CH_3$  ( $V_b$ ).

В качестве исходного полимера с системой сопряженных связей был выбран термический полифенилацетилен (ПФАТ) [1] с  $M \sim 1100$ . Его превращали в полимерное диазосоединение, способное вступать в реакцию азосочетания с различными азосоставляющими. Для этого исходный ПФАТ нитровали [2] концентрированной азотной кислотой ( $d=1.43$ ) при  $50^\circ$  в течение 3 ч. По данным элементного анализа, нитрование в этих условиях проходило на 90 %. Структуру нитропроизводного подтверждали ИК-, УФ- и ПМР-спектрами и данными элементного анализа.

Полученное соединение II восстанавливали металлическим оловом в среде концентрированной соляной кислоты за 10 ч при температуре кипения смеси [3]. Операцию восстановления повторяли 3–4 раза до полного исчезновения в ИК-спектре образца характерных полос колебания  $\text{NO}_2$ -групп. По данным элементных анализов и ИК-спектров, полимер не содержит хлора (отсутствует полоса связи  $C-Cl$  в области  $800-670 \text{ cm}^{-1}$ ). Таким образом, в описанных условиях восстановления не происходит замещения водорода бензольного кольца хлором, тогда как при восстановлении нитроалкилбензолов в подобных условиях образуется до 70 % хлорзамещенных в ядре аминов [4].

Диазотирование образовавшегося соединения III проводили нитритом натрия в слабокислой среде при  $0^\circ$  [3], и полученное соединение IV сразу же использовали в реакциях азосочетания с азуленом или 4,6,8- trimетилазуленом (TMA) без выделения диазониевой соли из реакционной среды.

Известно, что азулены могут вступать во все типы реакций замещения. Наиболее характерны для них реакции электрофильного замещения в положении 1 или 3 пятичленного кольца. Так, они очень легко вступают в реакцию азосочетания по положению 1 или 3 как с алифатическими, так и с ароматическими диазосоединениями [5]. Реакция часто протекает количественно.

Сочетанием соединения IV с азуленом и TMA были получены полимерные азуленовые азосоединения — поли[(*n*-фенилацетилен)азоазулен] ( $V_a$ ) и поли[(*n*-фенилацетилен)-азо-4,6,8-TMA] ( $V_b$ ).

Средние ММ этих азосоединений равны 2490 и 2860 соответственно. По данным элементных анализов, количество азоазуленовых фрагментов на звено полимера составляет  $\sim 0.8$ .

Для более полного изучения зависимости свойств полимера от строения его цепи был проведен синтез аналогичных полимеров с насыщенной

цепью на основе низкомолекулярного ПС с молекулярной массой (10–15)· $10^3$  [6], а также синтез модельных низкомолекулярных соединений, исходя из *n*-толуидина и азулена и (или) ТМА.

ММ полистиролазоазуленов составляли  $\sim 30 \cdot 10^3$  (азосоставляющая — незамещенный азулен) и  $\sim 35 \cdot 10^3$  (азосоставляющая — триметилазулен), что соответствует степени замещения в каждом звене полимера  $\sim 0,9$ .

Идентичность химического строения модельных и полимерных соединений установлена методами ИК-, УФ-, видимой и ЯМР-спектроскопии, а также элементными анализами.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в таблетках из КBr.

УФ- и видимые спектры записывали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в растворе гексана и спирта.

Спектры ПМР записывали на приборе «Bruker WM-400» и «Bruker WP-80-SY», в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

**Нитрование полифенилацетиlena** [2]. 10,4 г соединения I, переосажденного из 6%-ного бензольного раствора в спирт, были суспендированы в 128,8 мл нитрометана. К полученной суспензии при  $60^\circ$  и интенсивном перемешивании в течение 2 ч добавляли 105 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,43$ ). Затем в течение 1 ч добавляли еще 70 мл такой же  $\text{HNO}_3$ . После прибавления всей кислоты смесь перемешивали еще 2,5–3 ч. Затем реакционную смесь выливали в 3,5 л ледяной воды. Полученная коричневая масса была отфильтрована, промыта на фильтре водой до нейтральной реакции и высушена над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в вакууме. Получено 13,7 г соединения II. Вычислено, %: С 65,3; Н 3,4; N 9,5. ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ )<sub>n</sub>. Найдено, %: С 63,2; 63,3; Н 4,0; 3,8; N 8,6. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NO}_2 \text{ асим}) = 1525, 1346; 860, 750$  – *n*-замещенное бензольное кольцо; 820 – полоса деформационных колебаний связи С–Н во фрагменте  $\text{C}=\text{CH}-$ .

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ) – уширенный сигнал бензольных и полиеновых протонов при 6–8,5 м. д.

УФ- и видимый спектр: широкая полоса с максимумом около 325 нм, монотонно убывающая в видимой области, что характерно для полимеров с сопряженными связями.

**Восстановление соединения II** [3]. В двухлитровую круглодонную колбу, снаженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 6,7 г соединения II, 70 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и 20 г губчатого олова, причем олово добавляли постепенно небольшими порциями, так как наблюдалось интенсивное пенообразование. Затем добавляли еще 70 мл концентрированной  $\text{HCl}$ . После кипячения при перемешивании в течение 10 ч кислоту заменяли свежей порцией. При этом добавляли еще 10 г губчатого олова. Процесс с заменой кислоты повторяли 3 раза каждые 10 ч. Охлажденную реакционную смесь фильтровали, осадок промывали холодной концентрированной  $\text{HCl}$ , растворяли в подкисленном  $\text{HCl}$  метаноле, метанольный раствор фильтровали, фильтрат упаривали на пленочном испарителе. Продукт сушили в экскаторе над  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaOH}$ , дополнительно очищали переосаждением в гексан из ацетонового раствора. Получено 3,2 г соединения III. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450–3360, 2862, 2578, 1620, 1600, 1510, 1495, 1445, 1366, 1019, 827, 760 и 700.

**Диазотирование соединения III** [3]. К тщательно перемешиваемой суспензии 0,45 г соединения III в 5 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1) из капельной воронки, конец которой находился под слоем жидкости, медленно прибавляли при  $0^\circ$  раствор 0,5 г  $\text{NaNO}_2$  в 4 мл воды. Реакционную смесь перемешивали еще 45 мин, затем удаляли избыток  $\text{NaNO}_2$  добавлением сухой мочевины (контроль по под-крахмальной бумажке). Диазораствор становился светло-желтого цвета.

**Азосочетание соединения IV с азуленом** [5]. К холодному диазораствору, полученному в предыдущем опыте, медленно прибавляли раствор 1 г азулена в смеси 10 мл эфира и 10 мл концентрированной уксусной кислоты. Реакционную смесь оставляли на 12 ч при  $4^\circ$ , затем нейтрализовали 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH}=6$  и нагревали при перемешивании до  $45^\circ$  для удаления эфира. После отсасывания на фильтре и промывания водой, а затем спиртом получали темно-красный порошок, который сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в пистолете Фишера. Выход соединения Vа 0,45 г. Не вступивший в реакцию азулен был выделен из спиртовых вытяжек.

Вычислено, %: С 84,37; Н 4,68; N 10,94. ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$ )<sub>n</sub>. Найдено, %: С 85,27; 84,98; Н 6,16; 5,80; N 8,86. УФ- и видимый спектр:  $\lambda_{\text{макс}}=253, 280, 448$  нм (спирт) и 447 нм (хлороформ). ПМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ) 6,0–8,5 м. д. (уширенный сигнал) (=CH+ароматические протоны).

**Азосочетание соединения IV с ТМА.** Реакцию проводили по предыдущей методике. Получено 0,47 г Vb. Вычислено, %: С 84,56; Н 6,04; N 9,39. ( $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$ )<sub>n</sub>. Найдено, %: С 85,75; 86,15; Н 6,65; 6,36; N 7,59; 7,48. УФ- и видимый спектр:  $\lambda_{\text{макс}}=253, 303$  и 454 нм. ПМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,59 с ( $\text{CH}_3$ ), 2,86 с ( $\text{CH}_3$ ), 3,30 с ( $\text{CH}_3$ ), 6,0–8,3 уширенный сигнал (=CH+ароматические протоны).

**Сочетание *n*-толуидина с ТМА.** По методике, описанной выше, из 1,07 г *n*-толуидина и 1,7 г ТМА было получено 1,85 г (69%) *n*-толил-азо-4,6,8-ТМА. ПМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,40 с ( $\text{PhCH}_3$ ); 2,58 с ( $\text{CH}_3$ ); 2,82 с ( $\text{CH}_3$ ); 3,32 с ( $\text{CH}_3$ ); 7,10 с ( $\text{H}_5$ ), 7,22 с

(H<sub>7</sub>); 7,26 (H<sub>A</sub>, <sup>3</sup>J=8,24 Гц); 7,31 г (H<sub>B</sub>, <sup>3</sup>J=4,58 Гц); 7,76 г (H<sub>B</sub>, <sup>3</sup>J=8,24 Гц); 8,11 г (H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=4,58 Гц).

**Сочетание *n*-толуидина с азуленом.** По такой же методике из 0,72 г азулена и 0,66 г *n*-толуидина получено 1,21 г (86%) *n*-толил-азо-азулена. ПМР-спектр (CDCl<sub>3</sub>): 2,42 с (PhCH<sub>3</sub>); 7,24 г (H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J=9,19 Гц); 7,29 г (H<sub>A</sub>, <sup>3</sup>J=8,46 Гц); 7,37 т (H<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J=4,78 Гц); 7,39 с (H<sub>3</sub>); 7,67 т (H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J=10,30 Гц); 7,89 г (H<sub>B</sub>, <sup>3</sup>J=8,09 Гц); 8,26 г (H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J=9,19 Гц); 8,31 г (H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J=4,41 Гц); 9,30 г (H<sub>8</sub>, <sup>3</sup>J=9,93 Гц).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Черкашин М. И., Сельская О. Г., Лиманов В. Е. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 12. С. 1817.
2. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Persec V. // Plaste und Kautschuk. 1973. В. 20. № 12. S. 913.
3. Кикоть Г. С. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979. 152 с.
4. Лукашевич В. О. // Успехи химии. 1948. Т. 17. № 6. С. 692.
5. Anderson A., Phodes R. // J. Organ. Chem. 1965. V. 30. № 5. P. 1666.
6. Серенсон Ю., Кемпбелл Т. // Препаративные методы химии полимеров. М., 1963. С. 199.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию:  
19.07.88

УДК 541.64:532.3:539.199

Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель, Е. В. Чубарова,  
Б. Г. Беленький, С. А. Агранова, В. В. Несторов,  
Л. З. Виленчик, А. А. Холмуминов

#### ДЕСТРУКЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА В СИЛЬНОМ ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Методом эксклюзионной жидкостной хроматографии изучены изменения ММР полистирола ( $M_w=10^7$ ) при воздействии на его разбавленный раствор продольного гидродинамического поля. При таком воздействии разрывы макромолекул происходят преимущественно посередине. Величина эффективного времени жизни цепи как целого в продольном поле является сильно убывающей функцией ММ цепи и градиента скорости.

Одним из важных, но нерешенных к настоящему времени вопросов экспериментальной физики полимеров является вопрос об устойчивости изолированной цепи к силовым воздействиям. В конечном счете именно эта характеристика макромолекулы и определяет прочность высокоориентированных волокон с большой долей так называемых проходных цепей [1]. С проблемой устойчивости макромолекул приходится сталкиваться и при хроматографическом определении ММР образцов большой ММ [2], при использовании малых полимерных добавок для гашения турбулентности [3], при закачивании разбавленных полимерных растворов в нефтеноносные пласти для повышения нефтеотдачи [4].

Препятствием для оценки устойчивости цепи являлось отсутствие метода, при применении которого макромолекулы в разбавленном растворе подвергались бы сильному, но контролируемому механическому воздействию. В этом плане большой интерес вызывает метод генерирования мощного продольного (безвихревого) гидродинамического поля в зазоре между соосными капиллярами [5]. Уже первые работы [6], выполненные с использованием этого метода, подтвердили предсказание о том, что в продольном поле макромолекулы длинноцепочечных полимеров должны подвергаться разрыву преимущественно посередине [7]. Однако далеко не полно решены вопросы, связанные с обработкой и интерпретацией данных, получаемых указанным методом. В частности, тезис о преимуществ-