

УДК 541.64+678.8

## ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

### XXXVII. О СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ В ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ (ОНИЕВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

*A. A. Берлин, Л. В. Жеребцова, Е. Ф. Разводовский*

Синтез и свойства полимеров с сопряженными связями привлекает в настоящее время значительное внимание, так как такие полимеры обладают рядом интересных химических и электрофизических свойств, присущих только подобным макромолекулярным структурам [1].

Представляет большой интерес изучение полимеров с заряженными атомами в цепи сопряжения. В таких соединениях можно ожидать при малых длинах цепей сопряжения значительного уменьшения энергии возбуждения  $\pi$ -электронов, что должно обусловить при этом появление магнитных, электрических, а возможно, и катализитических свойств, характерных для макромолекул с системой сопряженных связей. Для синтеза подобных полимерных структур был использован новый тип полимеризации, названный нами «ониевой» [2], при которой рост цепи происходит за счет необобщенных электронов гетероатомов. Эти атомы входят в цепь макромолекулы в виде ионов аномальной валентности. Таким образом, в результате «ониевой» полимеризации цепь макромолекул, наряду с атомами углерода, содержит заряженные гетероатомы.

Процесс полимеризации и свойства сопряженных «ониевых» полимеров до последнего времени не являлись предметом систематического изучения. В литературе имеется лишь несколько разрозненных работ, в которых приводятся наблюдения об образовании алифатических «ониевых» структур [3—5].

В настоящей работе излагаются данные об «ониевой» полимеризации 4-хлорпиридина, 4-бромпиридина и о сополимеризации  $\gamma,\gamma'$ -дипиридила с 1,4-дигромбутаном.

Синтез 4-хлорпиридина проводили по методике, описанной ранее [6]. Чистоту 4-хлорпиридина проверяли по ИК-спектрам и показателям преломления. В спектре чистого 4-хлорпиридина в области 850—700  $\text{см}^{-1}$  отсутствует полоса пиридина с частотой 736  $\text{см}^{-1}$ . Добавление 1—2% пиридина к чистому 4-хлорпиридину вызывает появление полосы 736  $\text{см}^{-1}$ ; показатель преломления изменяется при этом незначительно. В нашей работе мы использовали метод ИК-спектроскопии.

Полимеризацию 4-хлор- и 4-бромпиридина проводили в стеклянных ампулах, которые предварительно вакуумировали до  $10^{-4}$   $\text{мм}$  и запаивали. Температуру полимеризации изменяли от 0 до 210°. Полимеры измельчали и для удаления остатков мономера вакуумировали 3—5 часов при 1  $\text{мм}$ . Продукты хранили в экскаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Данные о термической полимеризации 4-хлор- и 4-бромпиридина приведены в табл. 1.

Полимеризацию 4-хлорпиридина в растворе вели в стеклянных ампулах при 100° в течение 6 час. Все растворители осушали и перед опытом перегоняли. Растворитель и остатки мономера удаляли в вакууме при 100° и 1  $\text{мм}$ . Определение молекуларного веса ( $M_n$ ) полимеров проводили химическим методом по концевому хлору. Ионный хлор определяли через 15—20 мин. после растворения полимера в воде потенциометрическим титрованием с серебряным электродом по описанной ранее методике [7].

ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-14. Образцы для съемки спектров приготавливали в виде прямоугольных таблеток из 350  $\text{мг}$  дважды перекристаллизован-

Таблица 1

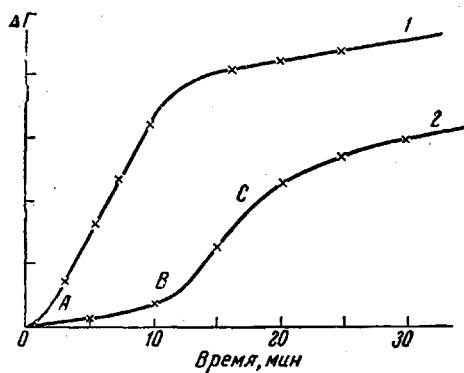
Вещество	Темпера- тура поли- мериза- ции, °С	$\bar{M}_n$	Сигнал ЭПР	Электропроводность		
				$E$ , ккал/моль	$\sigma_{300}$ , $\text{см}^{-1} \text{ом}^{-1}$	$\sigma_s$ , $\text{см}^{-1} \text{ом}^{-1}$
Поли-4-хлорпиридин	0	400	$2,87 \cdot 10^{17}$	16,6	$10^{-10,4}$	$10^{1,6}$
	20	440	$3,37 \cdot 10^{17}$	20,8	$10^{-11,6}$	$10^{4,4}$
	50	460	$6,6 \cdot 10^{17}$	14,6	$10^{-11,6}$	$10^{-1,0}$
	100	1360	$7,44 \cdot 10^{17}$	5,5	$10^{-7,0}$	$10^{-3,0}$
	165	4360	$3,3 \cdot 10^{18}$	3,9	$10^{-8,7}$	$10^{-1,0}$
	210	1450	$5,0 \cdot 10^{17}$	13,8	$10^{-12}$	$10^{-1,1}$
	0	1130	—	—	—	—
Поли-4-бромпиридин	0	1600	—	—	—	—
	100	1600	—	—	—	—
	150	1920	—	—	—	—

ного бромистого калия и 2–3 мг исследуемого вещества. УФ-спектры измеряли на спектрофотометре СФ-4 через 20–30 мин. после приготовления водного раствора.

Проведенными опытами показано, что из галоидпиридинов легко образуют полимеры 4-хлор- и 4-бромпиридины; 2-хлор-, 2-бром-, 3-хлор- и 3-бромпиридины не полимеризуются. Два первых, вероятно, вследствие стерических препятствий, два последних — вследствие малой активности галоида.

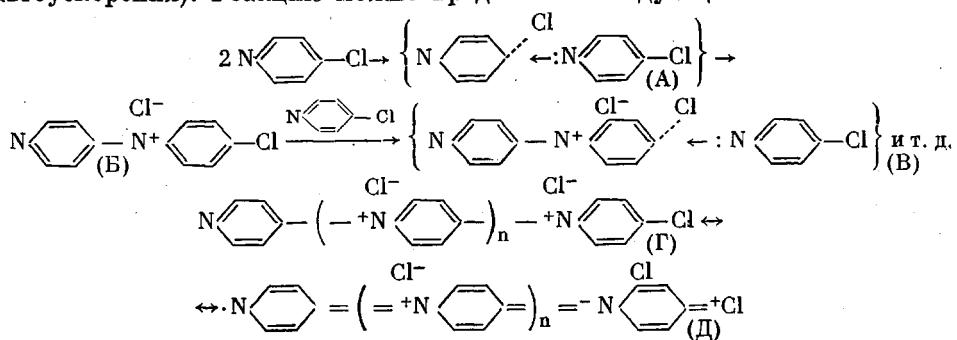
Чистые 4-хлор- и 4-бромпиридины полимеризуются в блоке при различных температурах с различными скоростями с образованием твердого вещества. Цвет полимера изменяется от желтого до коричневого при изменении температуры от 0 до 160°.

Процесс полимеризации, по-видимому, идет по ступенчатому механизму через стадию ионизированного комплекса с переносом заряда (А) и димера (Б), в котором активность концевого галоида повышается вследствие высокой электрофильности положительно заряженного атома азота и рост цепи протекает в результате последовательного (ступенчатого) присоединения молекул 4-хлорпиридина к димеру, тримеру и т. д. через стадию образования промежуточного комплекса. При этом вследствие увеличения подвижности концевого атома хлора в растущей цепи каждый последующий акт присоединения должен идти с меньшей затратой энергии (процесс автоускорения). Реакцию можно представить следующей схемой:



### Рис. 1. Кинетика полимеризации 4-хлорпиридина:

1 — при 70° в алюминиевой ячейке, 2 — при 70° в ячейке, покрытой силиконом  
 $(\Delta t$ —глубина превращения мономера, %)



Рост цепи может осуществляться в результате блок-полимеризации реакционноспособных молекул типа Г с образованием высокомолекулярных продуктов. Однако протекание такой реакции затрудняется пассивностью концевого атома азота в полимере типа Г вследствие того, что с ростом цепи растет степень делокализации необобщенных электронов азота. При этом можно ожидать, как и в случае других систем с сопряженными связями [10], наличия в «ониевых» полимерах сравнительно малых количеств высокомолекулярных фракций. Для полихлорпиридина типа Г, особенно для его высокомолекулярных фракций, наряду с бензоидными структурами возможно существование заметной доли хиноидной структуры типа Д. Вероятно, что такие макрорадикалы в значительной степени обусловливают специфические магнитные свойства этих полимеров.

Обрыв цепи при «ониевой» полимеризации обуславливается в основном образованием ионных ассоциатов между высокомолекулярными макрокатионами и низкомолекулярными димерами, тримерами и т. д., в которых проявляются донорные свойства. Такие сплитые структуры нерасторимы в мономере, что затрудняет реакцию 4-хлорпиридина с концевым атомом хлора. Обрывать цепь могут и различные основания типа пиридина.

Предложенный механизм «ониевой» полимеризации может быть подтвержден следующими экспериментальными фактами.

Образование промежуточного комплекса А можно наблюдать по смещению спектра поглощения чистого 4-хлорпиридина в длинноволновую область. Это проявляется в появлении желтой окраски, предшествующей полимеризации. Окрашивание появляется в чистом мономере в бескислородной среде, что исключает образование окрашенных продуктов окисления 4-хлорпиридина. При 20° окраска наблюдается через 3—4 дня, при 50° — через 3—4 часа, при 100° — через 5—7 мин. Окрашенный раствор полимеризуется за 2—3 недели при 0—2°. Бесцветное вещество в тех же условиях не изменяется в течение 2—3 месяцев.

Ионно-ступенчатый механизм роста цепи подтверждается рассмотрением кривых скорости полимеризации 4-хлорпиридина в конденсированной фазе в изотермических условиях, определенных методом термометрии [8]. Кривая 2 (рис. 1), снятая при 70° в алюминиевой ячейке, предварительно покрытой силиконом, показывает, что в отсутствие катализатора реакция протекает с заметным индукционным периодом, после которого наступает период автоускорения (участок А — В и В — С). Наличие участка А — В указывает, что в ходе реакции происходит накапливание реакционных комплексов типа А, которые затем ускоряют полимеризацию. Из кривой 1, снятой в алюминиевой ячейке, видно, что алюминий, вероятно, катализирует реакцию (отсутствует период индукции), но в дальнейшем реакция протекает с автоускорением. Увеличение скорости реакции наблюдается и при применении 0,5—1 % таких типичных катализаторов ионных процессов, как  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$ , что указывает на ионный механизм полимеризации. Увеличение подвижности концевого галоида в процессе полимеризации следует из автоускорения реакции и подтверждается другими фактами. Так, добавка малых количеств органических веществ с подвижным галоидом (хлоранил, дигромбутан) также ускоряет процесс полимеризации. Указанные вещества реагируют с атомом азота 4-хлорпиридина и в образовавшихся соединениях вследствие оттяжки неспаренных электронов азота увеличивается активность концевого атома хлора.

Ионный механизм полимеризации и рост полимерной цепи по концевому атому галоида подтверждается полимеризацией 4-бромпиридина. Связь С — Br в нем более поляризована, чем связь С — Cl в случае 4-хлорпиридина и поэтому 4-бромпиридин легче полимеризуется, чем 4-хлорпиридин. Он быстро переходит в полимер при комнатной температуре, что затрудняет изучение процесса полимеризации при повышенных температурах. Нами был обнаружен факт полимеризации 4-бромпиридина в кри-

сталическом состоянии при  $-1$  —  $-2^\circ$  (т.пл. $0^\circ$ ). При длительном стоянии (5—6 месяцев) в кристаллах 4-бромпиридина появляются черные точки полимера, который постепенно занимает весь объем. Элементарный состав полученного полимера соответствует мономерному 4-бромпиридину (см. табл. 2). Полимеризация в твердом состоянии ускоряется предварительным облучением кристаллов УФ-светом. Этот редкий случай спонтанной полимеризации в твердом состоянии представляет самостоятельный интерес и будет исследоваться в дальнейшем.

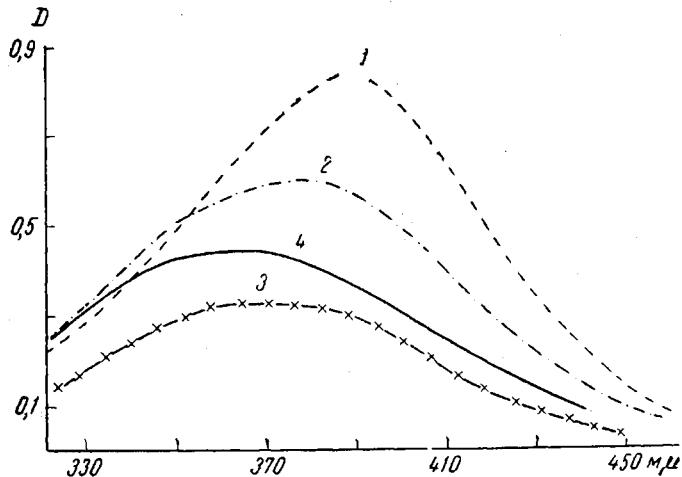


Рис. 2. УФ-спектры полимеров 4-хлорпиридина, полученных при различных температурах:

1 — при  $165^\circ$ , 2 — при  $100^\circ$ , 3 — при  $50^\circ$ , 4 — при  $250^\circ$ .  
Для снятия спектров применяли  $9 \cdot 10^6 M$  водные растворы полимеров

Добавка 1—0,5% КJ также катализирует полимеризацию 4-хлорпиридина. В этом случае сначала происходит потемнение мономера и затем быстрое ускорение процесса полимеризации. Это явление, по-видимому, связано с тем, что КJ реагирует с 4-хлорпиридином с образованием 4-йодпиридина.

Повышение температуры полимеризации приводит к увеличению молекулярного веса, что характерно для ступенчатой полимеризации.

Из табл. 1 видно, что наиболее высокий молекулярный вес достигается при  $165^\circ$ . При температуре выше  $200^\circ$   $\bar{M}_n$  уменьшается, по-видимому, вследствие деструкции макромолекул полимера.

С увеличением молекулярного веса меняется характер растворимости полимеров. Полимеры, полученные при  $0$ ,  $20$  и  $50^\circ$ , а также деструктированные при  $210^\circ$ , частично растворимы в метиловом и этиловом спирте и диметилформамиде; полимеры, полученные при  $100$  и  $165^\circ$ , не растворяются. Все полимеры полностью растворимы в воде и соляной кислоте, причем высокомолекулярные ( $165^\circ$ ) — с набуханием. При растворении в серной кислоте выделяется хлористый водород. Цвет полимеров изменяется от желтого до темно-коричневого. С увеличением длины полимерной цепи УФ-спектры водных растворов смещаются в длинноволновую область, увеличивая молярный коэффициент поглощения (рис. 2). Подобное явление наблюдалось для мономерных сопряженных систем [9]. Рассмотрение ИК-спектров показывает, что все полимеры имеют сходный спектр в области  $1700$ — $700 \text{ см}^{-1}$  — имеется интенсивное поглощение  $\text{C}=\text{N}$  —  $\text{C}$ -связи в области  $1632$ — $1614 \text{ см}^{-1}$ , присутствует полоса колебаний пиридинового ядра  $1512$ — $1490 \text{ см}^{-1}$ . В полимере появляется полоса  $807 \text{ см}^{-1}$ , характерная для *n*-замещенных производных ароматических соединений.

Изменение температуры полимеризации влияет и на молекулярный вес полимера 4-бромпиридина (табл. 1). Молекулярные веса полимеров, полученных при низких температурах, больше, чем полимеров 4-хлорпиридины, так как в случае 4-бромпиридина процесс ступенчатой полимеризации идет с меньшей затратой энергии. Повышение температуры уменьшает разницу в молекулярных весах полимеров 4-хлор- и 4-бромпиридины. Элементарный состав полимера близок к составу мономера (табл. 2). ИК-спектр полипиридинийбромида, полученного при 100°, такой же, как и в случае полимера 4-хлорпиридины, хотя мономерные 4-хлорпиридин и 4-бромпиридин имеют различие в спектрах.

Таблица 2

Элементарный состав полимеров 4-галоидпиридинов

Вещество	Элементарный состав, %							
	С		Н		N		Cl   Br	
	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
4-Хлорпиридин	52,86	53,01	3,52	3,50	12,33	12,31	31,27	31,04
Поли-4-хлорпиридин	52,86	52,77	3,52	3,72	12,33	12,13	31,27	31,10
4-Бромпиридин	37,95	—	2,55	—	8,87	—	—	—
Поли-4-бромпиридин	37,95	38,03	2,55	2,9	8,87	8,48	—	48,07

Исследование полимеризации 4-хлорпиридины в различных растворителях показало, что в углеводородах реакция не идет. Так, в толуоле полимер образуется только на стенках ампулы. В растворителях с большей диэлектрической постоянной реакция протекает достаточно интенсивно, но при этом образуются полимеры с  $M_n$  500–800, что указывает на обрыв цепи растворителями.

Влияние примесей на обрыв цепи проверялось на примере реакции 4-хлорпиридины с пиридином при соотношениях 1:1 и 4:1. В первом случае образуется хлорид пиридилпиридиния, который был получен ранее при реакции хлоргидрата хлористого пиридилпиридиния с раствором аммиака в метиловом спирте. ИК-спектры и результаты элементарного анализа для этих двух продуктов оказались идентичными. Во втором случае образуется продукт, в котором весь хлор находится в ионном состоянии. Эти факты говорят о том, что примеси различных монофункциональных гетероциклических оснований могут обрывать рост цепи при «ониевой» полимеризации галоидпиридинов.

Освобожденные вакуумированием от остатков мономера, а также хранившиеся в отсутствие влаги полимеры 4-хлорпиридины показывают сигналы электронного парамагнитного резонанса, представляющие собой узкий синглет с  $g$ -фактором, приблизительно равным  $g$ -свободного электрона.

С увеличением молекулярного веса растет интенсивность сигнала и уменьшается ширина линий. Одновременно с этим происходит изменение формы линии: низкомолекулярные дают симметричный синглет; в полимере, полученном при 165°, обнаруживается анизотропия  $g$ -фактора. Парамагнетизм полимеров, по-видимому, обусловлен высокомолекулярными фракциями типа Д, содержащими стабильные макrorадикалы или ион-радикалы, аналогично установленным для макромолекул с системой со-пряженных связей [10]. Наряду с изменением сигнала происходит изменение электро проводности полимеров 4-хлорпиридины (табл. 1). У полимеров, хранившихся длительное время на воздухе или смоченных водой, а затем высушанных в вакууме, сигнал ЭПР не обнаружен. Объяснение этому явлению давалось ранее [2].

Сополимеры  $\gamma$ ,  $\gamma'$ -дипиридила и 1,4-дibромбутана были получены в блоке и в растворе в толуоле. Они представляют собой желтые порошки, полностью растворимые в воде и содержащие ионный бром. Сигнал ЭПР в них не обнаружен, что свидетельствует о разрыве сопряжения. Изучение их будет продолжено в дальнейшем. Авторы выражают благодарность Е. И. Балабанову за определение электрических свойств ониевых полимеров, описанных в работе.

### Выводы

1. На примере полимеризации 4-хлорпиридина, 4-бромпиридина и сополимеризации  $\gamma$ ,  $\gamma'$ -дипиридила с 1,4-дibромбутаном предложен новый тип полимеризационных процессов, названный «ониевой» полимеризацией.
2. На основе предложенного метода показана возможность синтеза полимеров с системой сопряженных связей и гетероатомом в цепи макромолекулы.
3. Предложен возможный механизм полимеризации 4-хлорпиридина и изучено влияние температуры, катализаторов и растворителей на скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров.
4. Показано, что полученные полимеры имеют сигнал ЭПР и обладают повышенной электропроводностью.
5. Обнаружен факт спонтанной полимеризации 4-бромпиридина в кристаллическом состоянии.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
27 VII 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7-8, 139.
2. А. А. Берлин, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, 140, 598, 1961.
3. W. Kern, E. Geppeisen, J. prakt. Chem., 159, 193, 1941.
4. I. P. Wibaum, F. W. Broekman, Rec. trav. chim., 78, 593, 1959.
5. C. F. Gibbs, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., 56, 725, 1934.
6. D. Jergchel, H. Fischer, K. Thomas, Chem. Ber., 89, 2921, 1956.
7. В. А. Климова, М. Д. Виталина, Ж. аналит. химии, 15, 339, 1950.
8. Г. В. Королев, Б. П. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 1, 1396, 1959.
9. W. Gaude, J. Chem. Soc., 1950, 379.
10. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.

### POLYMERS WITH CONJUGATED SYSTEM

#### XXXVII. SYNTHESIS OF POLYMERS WITH CHARGED HETEROATOMS IN THE MACROMOLECULAR CHAIN (ONIUM POLYMERIZATION)

A. A. Berlin, L. V. Zherebtsova, E. F. Razvodovskii

#### Summary

A new type of polymerization, called «onium polymerization» has been proposed, the reaction being illustrated on the example of the polymerization of 4-chloro- and 4-bromopyridines and copolymerization of  $\gamma$ ,  $\gamma'$  dipyridyl with 1,4-dibromobutane. Polymers have been synthesized with a conjugated bond system and charged heteroatoms in the macromolecular chain. A possible mechanism for the polymerization of 4-chloropyridine has been suggested and the effect of temperature, catalysts and solvents on the polymerization rate and molecular weight of the product has been investigated. The effect of Mn on the electrical and magnetic properties of poly-4-chloropyridine has been examined. A case of the self polymerization of 4-bromopyridine in the crystalline state has been described.