

УДК 678.746

ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ,
СОДЕРЖАЩИЕ ПИРИДИНОВЫЕ ЦИКЛЫ

В. В. Пеньковский

Исследованию полимеров с сопряженными двойными связями в последние годы посвящено большое число работ [1, 2]. Это обусловлено в первую очередь своеобразными магнитными и электрическими свойствами полимеров этого типа. Особый интерес представляют полимеры, содержащие в цепи сопряжения гетероатомы (например, атомы азота), так как их электропроводность, как правило, довольно высока [3]. К ним, в частности, относятся полимеры производных пиридина. Они были синтезированы ониевой полимеризацией 4-галоидпиридинов [4] или при разрыве пиридинового кольца с образованием линейной сопряженной структуры [5].

Недавно были получены низкомолекулярные полимеры, в молекулах которых пиридиновые циклы чередуются с виниленовыми группами [6]. Синтез таких полимеров осуществлялся поликонденсацией 2,6-лутидина с ароматическими диальдегидами в присутствии хлористого цинка. Мы попытались осуществить сходную реакцию с α -дикетонами, исходя из следующих соображений: 1) α -пиколин конденсируется как с альдегидами, так и с кетонами; 2) в присутствии хлористого цинка кетоны способны к поликонденсации [7].

В качестве исходного соединения был избран простейший α -дикетон — диацетил.

Экспериментальная часть

Синтез полимера. В стеклянную ампулу помещали 3,71 г (0,035 моля) свежеперегнанного 2,6-лутидина, 3,02 г (0,035 моля) диацетила и 1,22 г (0,009 моля) безводного хлористого цинка. Ампулу запаивали и нагревали при 200° в течение 16 час. Было найдено, что откачка ампулы до 10^{-1} мм и увеличение времени полимеризации до 30 час. не влияют на выход и состав полимера. Полученную смесь обрабатывали разбавленным водным раствором аммиака, затем концентрированной соляной кислотой, осаждали полимер 25%-ным водным раствором аммиака, промывали на фильтре горячей водой до удаления Cl^- , высушивали, экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом, а затем бензолом и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Выход 1,96 г, или 52,4%, от теоретич. Содержание концевых кетогрупп в полимере определяли методом взаимодействия с солянокислым гидросиламином в щелочной среде; избыток щелочи оттитровывали по бромфеноловому синему.

Спектроскопические и электрические изменения. ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре UR-10 с призмами из NaCl или LiF; для съемки порошок полимера (2 мг) запрессовывали в таблетку из KBr (100 мг).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены на установке РЭ 1301. Концентрацию неспаренных электронов определяли сравнением спектров со стандартным образцом дифенилпикрилгидразила.

Электросопротивление измеряли на постоянном токе непосредственно под давлением 100 кг/см^2 при помощи тераомметра С-507. При измерениях образцы выдерживали под током в течение 1–2 час.; неизменность величины электросопротивления доказывала отсутствие ионной проводимости в полимере.

Результаты и их обсуждение

Полученный полимер представляет собой неплавкий кристаллический порошок черного цвета, растворимый в диметилформамиде, феноле, хинолине, бензиловом спирте, а также в концентрированных минеральных кислотах и муравьиной кислоте. Средний молекулярный вес полимера, определенный эбулиоскопически, составляет 1000. Методом Раста в β -нафтоле пайдена величина, равная 1120; расхождение с эбулиоскопическими данными лежит в пределах ошибки измерений. Содержание карбонильных групп в полимере соответствует 1,96 группы на макромолекулу.

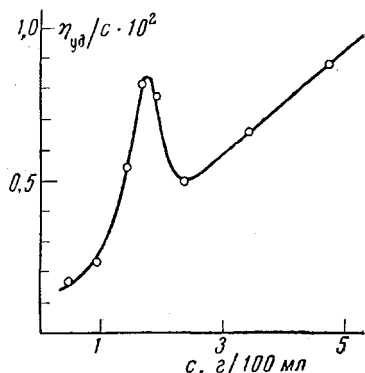
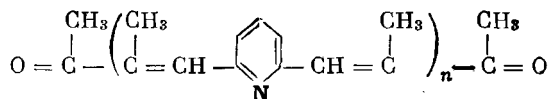


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов полимера в 98% серной кислоте от их концентрации (вискозиметр Оствальда, 20°)

ИК-спектры полимера обнаруживают полосы поглощения около 800 см^{-1} , характерные для 2,6-замещения в пиридиновом кольце, и сильную полосу поглощения при $1600\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$. Последняя, по-видимому, обусловлена накоплением сопряженных двойных связей в молекуле полимера и отчасти — наличием в ней концевых карбонильных групп.

Все изложенное позволяет принять следующую формулу полимера в качестве наиболее вероятной:



Найдено, %: С 79,89; Н 6,76; N 8,16.
Вычислено для $n = 6$, %: С 81,72; Н 7,00; N 8,17.

Как показали предварительные опыты, при взаимодействии 2,6-лутидина с бензилом в условиях, аналогичных описанным, также образуется черный полимерный продукт, содержащий азот. Таким образом, эта реакция характерна, по крайней мере, для простейших α -дикетонов. Свойства продукта поликонденсации лутидина с бензилом исследуются в настоящее время.

Кривая зависимости приведенной вязкости растворов полимера проходит через максимум (рис. 1). По-видимому, макромолекулы полимера ввиду незначительной величины представляют жесткие образования с линейной структурой и в силу этого заметно ассоциированы в растворах. Подобное же явление было отмечено в растворах полиазофениленов [8] и политриазенов [9].

Как известно, полимеры с сопряженными двойными связями характеризуются наличием сигнала ЭПР. Исследованный полимер также обнаруживает сигнал ЭПР в виде синглета шириной 7 эрстед с g -фактором, значение которого соответствует величине g -фактора свободного электрона. В растворах сигнал ЭПР полимера сохраняется, не изменяясь ни по ширине, ни по положению. Концентрация парамагнит-

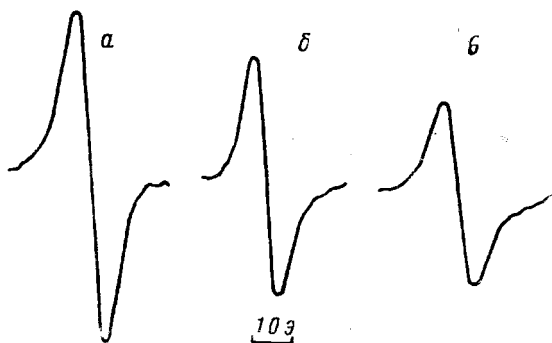


Рис. 2. Спектры ЭПР полимера, снятые при одинаковом усилении: а — на воздухе; б — в вакууме $3 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$; в — в вакууме $8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$

ных пентров в полимере соответствует 10^{18} спинов/г. Форма линии на краях — гауссова, к центру переходит в лоренцову, что доказывает наличие обменного взаимодействия между парамагнитными центрами.

При откачке образца сигнал ЭПР уширяется до 8—9 эрстед, а интенсивность его уменьшается (рис. 2). Форма кривой при этом становится чисто гауссовой; число парамагнитных центров не изменяется. Этот эффект находит объяснение, если принять, что сигнал ЭПР обусловлен образованием между макромолекулами полимера комплексов с переносом заряда [10, 11], взаимодействие которых облегчается в присутствии адсорбированного кислорода.

Удельная электропроводность полимера при 20° составляет $1 \cdot 10^{-13}$ ом⁻¹см⁻¹. Значительно большая величина, полученная в работе [6], объясняется, вероятно, присутствием в измеряемых объектах заряженных атомов N⁺, уменьшающих потенциальные барьеры между макромолекулами.

Автор признателен А. И. Бродскому за внимание к работе, а также Л. А. Которленко за снятие ИК-спектров и В. С. Куцу за анализ формы линии сигнала ЭПР.

Выводы

1. Получен не описанный в литературе полимер с сопряженными двойными связями, в молекулах которого содержатся пиридиновые циклы.
2. Строение полимера подтверждено ИК-спектрами, элементарным анализом и определением содержания концевых групп.
3. Полимер обнаруживает синглетный сигнал ЭПР, обратимо изменяющийся при откачке, и повышенную электропроводность.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
20 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 507, 1960.
2. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, 881.
3. Органические полупроводники, Изд. АН СССР, М., 1963.
4. А. А. Берлин, Л. В. Жеребцова, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., 6, 58, 1964.
5. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 387.
6. Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, И. С. Мазель, Высокомолек. соед., 5, 109, 1963.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Г. И. Курочкина, Докл. АН СССР, 140, 122, 1961.
8. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
9. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 3, 1491, 1961.
10. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Докл. АН СССР, 144, 813, 1962.
11. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, 4, 405, 1963.

CONJUGATED DOUBLE BOND POLYMERS CONTAINING PYRIDINE RINGS

V. V. Penkovsky

Summary

A polymer has been synthesized by condensation of 2,6-lutidine with diacetyl. The structure of the product has been confirmed by elementary analysis and IR spectroscopy. The polymer displays an electron resonance singlet and possesses enhanced electrical conductivity.