

УДК 541.64+678.62

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЛЬДЕГИДОВ И 2,6-ЛУТИДИНА*

*И. С. Пинская, Е. А. Васильева-Соколова,
Г. И. Кудрявцев*

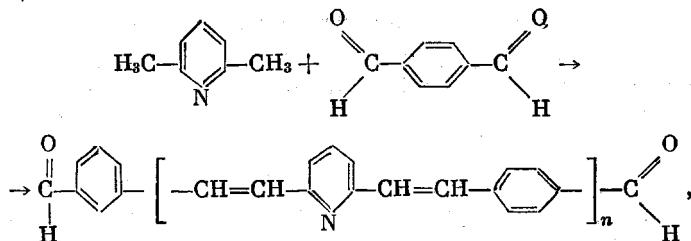
Известно, что α - и γ -метильные группы некоторых гетероциклов (например, пиридина и γ -пирона) вследствие достаточно большой поляризации, способны к реакциям конденсации [1]. Ослабление связи водорода с углеродом в метильной группе происходит в связи со стремлением азота, соединенного двойной связью с углеродом, уплотнить свою электронную оболочку.

Процессы конденсации различных гетероциклов, содержащих α - или γ -метильные группы, с альдегидами, нитрозо- и диазосоединениями лежат в основе синтеза некоторых красителей и сенсибилизаторов [2, 3].

Наиболее часто синтез стирилпиридиниевых соединений осуществляют с применением пиридинового компонента в виде ониевой соли ввиду большей поляризации связи C—H в этом случае и возможности проведения реакции при низких температурах [4].

Однако в определенных условиях, применяя сильные конденсирующие агенты, удается осуществить синтез пиридостирила, используя α -метильное производное пиридина в виде свободного основания [5]. Нами использован процесс конденсации бифункционального соединения 2,6-лутидина с ароматическими диальдегидами для синтеза полимеров, имеющих систему сопряженных связей. Ранее эта реакция для полимерообразования не применялась.

Процесс конденсации 2,6-лутидина с терефталевым альдегидом (ТА), происходящий по схеме:



был осуществлен нами в присутствии ZnCl_2 в качестве катализатора, нагреванием компонентов реакции при температурах от 120 до 200° в запаянных ампулах.

Условия получения и результаты анализа полученных полимеров представлены в таблице.

* 4-е сообщение из серии «Процессы полимерообразования с участием гетероциклов, содержащих α -метильные группы».

Конденсация 2,6-лутидина с терефталевым альдегидом

Опыт, №	Температура, °C	Количество ZnCl ₂ в молях на моль ТА	Время, часы	Выход, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в H ₂ SO ₄	Т. размягч., °C
1	210—220	0,4	12	91,5	Не растворяется	Не плавится
2	180—190	0,4	12	74,5	0,091	То же
3	160—170	0,4	12	44	0,096	225—230
4	140—145	0,4	12	24	0,211	210
5	140—145	0,4	30	52	0,112	165—170
6	140—145	0,2	12	41	0,07	150—160
7	140—145	0,08	12	23	0,12	140—145
8	140—145	0,4	8	40	—	162—164
9	140—145	0,4	5	23	0,12	160
10	140—145	0,4	3		Полимер не образуется	

Все полимеры, за исключением продукта, полученного при 210—220°, растворимы в серной и соляной кислотах, бензиловом спирте, хинолине, пиридине, крезоле. Удельная вязкость 0,5%-ных растворов в серной кислоте достигает значения 0,21. Увеличение времени реакции от 5 до 30 час. не влияет на вязкость полимера, увеличивая лишь его выход. Изменение количества катализатора также не оказывает влияния на вязкость, однако выход полимера несколько увеличивается при большем количестве катализатора.

Строение полимера доказано ИК-спектроскопией, а также химическими методами. ИК-спектры обнаруживают появление C=C-связей (1600—1620 см⁻¹). Присутствие концевых альдегидных групп (1700 см⁻¹) и полное отсутствие C—H простых связей (область поглощения 2800—2900 см⁻¹) позволяют утверждать, что обе концевые группы полимера альдегидные.

Полимер проявляет свойства ненасыщенного соединения; бромирование происходит количественно при использовании HgSO₄ в качестве катализатора. Вычисленное бромное число составляет 75,4, найденное — 71.

Для определения молекулярного веса применяли два метода: метод Раста и химический метод, основанный на взаимодействии концевых альдегидных групп полимера с тиосемикарбазидом. Значения молекулярного веса, найденные в растворе в β-нафтоле, колеблются от 1800—2800, что соответствует степени превращения, равной 9—15. Однако этим методом не удается определить молекулярные веса полимеров с большими удельными вязкостями. Поэтому в полимере (см. таблицу, опыт 4) молекулярный вес определяли по содержанию серы (1,08%) в продукте взаимодействия полимера с тиосемикарбазидом. Молекулярный вес этого полимера равен 5000, что согласуется с данными элементарного анализа.

Найдено, % : С 83,2; Н 5,78; N 6,33; зола — 2,5.
Вычислено для n = 20, % : С 86,2; Н 5,94; N 6,48.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации (рис. 1) свидетельствует об аномальном поведении растворов полимера, связанном, очевидно, с ассоциацией макромолекул. Подобные зависимости наблюдались рядом авторов [7, 8] для полимеров с сопряженными связями. Термостабильность полимера, характеризуемая потерей образца в весе при нагревании, является достаточно высокой (рис. 2).

Рентгенограммы указывают на кристаллическое строение полученных полимеров. При определении ионообменных свойств полимеров их емкость по отношению к соляной кислоте оказалось равной 1,7 мг-экв/г.

Удельная электропроводность полимера при 100° составляет 0,8 · 10⁻¹⁰ ом⁻¹ см⁻¹ (при 0°—0,8 · 10⁻¹² ом⁻¹ см⁻¹).

При конденсации йодистого N-метил-2,6-лутидиния с ТА полимерообразование происходит уже при 80—90°. Реакцию проводили в растворе

в абсолютном бензиловом спирте в присутствии пиперидина в качестве катализатора.

Полимеры представляли собой коричневые порошки, неплавкие и не растворимые в кислотах и органических растворителях; однако в ряде соединений, реагирующих с альдегидными группами (анилин, гидразин, фенол), удается получить низкоконцентрированные растворы.

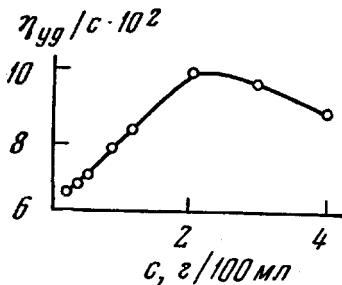


Рис. 1

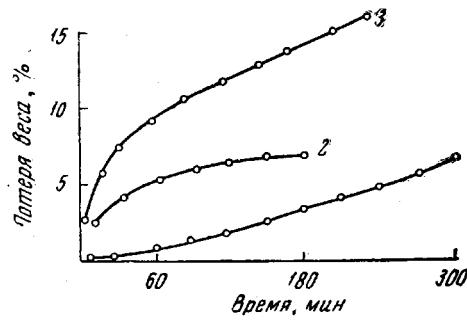


Рис. 2

Рис. 2. Потеря веса во времени:
1 — полимер, прогретый при 300° на воздухе; 2 — полимер, прогретый при 400° в азоте, 3 — полимер, прогретый при 400° на воздухе

Рис. 2. Потеря веса во времени:

1 — полимер, прогретый при 300° на воздухе; 2 — полимер, прогретый при 400° в азоте, 3 — полимер, прогретый при 400° на воздухе

С целью уменьшения жесткости цепи были получены полимеры йодистого N-метил-2,6-лутидиния с изофталевым альдегидом и бис-4-формилфениловым эфиrom, а также сополимеры N-метил-2,6-лутидиния с ТА, изофталевым альдегидом и бис-4-формилфениловым эфиrom. Ни в одном случае не были получены растворимые или плавкие продукты.

О степени полимеризации полимеров судили по ИК-спектрам и элементарному анализу.

При определении числа концевых альдегидных групп наряду с полимером были сняты спектры смеси исходных компонентов (1 : 1) и димера. Из сравнения интенсивности полос поглощения в области, отвечающей валентным колебаниям связи C=O (1700 см^{-1}) исследуемых образцов, степень поликонденсации полимера была найдена равной 4.

Найдено, % : С 55,62; Н 4,06; N 3,68; J 33,42

Вычислено для $n = 4$, % : С 54,96; Н 4,13; N 4,01; J 33,47

Молекулярный вес полимера, найденный по содержанию серы в результате реакции набухшего в бензиловом спирте полимера с тиосемикарбазидом, равен 2900 (степень поликонденсации равна 7).

Удельная электропроводность непрогретого образца при комнатной температуре равна $0,3 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

При прогреве полимера при 300° в вакууме происходят химические превращения, связанные с удалением йода из продукта реакции в виде

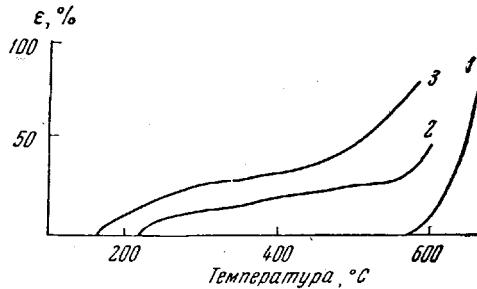
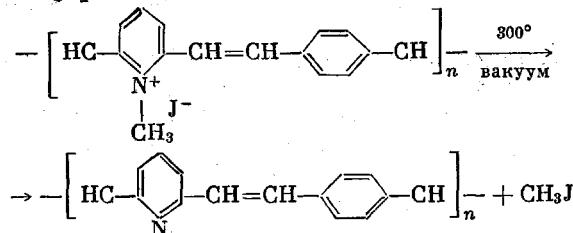


Рис. 3. Термомеханические кривые:

1 — полимер из йодистого N-метил-2,6-лутидиния и ТА (прогретый при 300° в вакууме), 2 — полимер из 2,6-лутидина и ТА, 3 — полимер из йодистого N-метил-2,6-лутидиния и ТА

йодистого метила [6]:



Элементарный состав до прогрева, %: C 56,02; H 4,06; N 3,68; J 33,42; после прогрева, %: C 78,88; H 5,16; N 6,62; J 3,11.

В результате превращения, происходящего при удалении йодистого метила, резко меняется характер термомеханической кривой полимера (кривые 1 и 3 на рис. 3). Термомеханическая кривая 1 показывает отсутствие эластической деформации, что может быть связано с возникновением в полимере пространственных структур.

Экспериментальная часть

2,6-Лутидин — т. кип. 144°, n_{D}^{20} 1,4969. Йодистый N-метил-2,6-лутидиний — т. пл. 237—238°. Терефталевый альдегид (ТА) — т. пл. 114—115°.

Поликонденсация 2,6-лутидина с ТА. Ампулу, содержащую 3 г ТА, 2,3955 г 2,6-лутидина и 0,8 г ZnCl_2 , нагревали при 140—145°. Реакция продолжалась 12 час. Продукт конденсации, представляющий собой коричневый шлав, измельчили, экстрагировали эфиром, затем аммиаком и водой. Вес полимера 3,3 г.

Получение полимера из йодистого N-метил-2,6-лутидина и ТА. 3 г йодистого N-метил-2,6-лутидина и 1,6145 г ТА растворяли в 50 мл абсолютного бензолового спирта и прибавляли 10 капель пиридиния. Реакционную смесь нагревали в течение 8 час. при 80—90°. Полимер выделяли из раствора эфиром и экстрагировали водой. Вес полимера 3,62 г.

Авторы признательны М. В. Шаблыгину за снятие и анализ ИК-спектров.

Выводы

1. Осуществлена реакция полимерообразования, основанная на взаимодействии α -метильных групп 2,6-лутидина и N-метил-2,6-лутидина с ароматическими диальдегидами.

2. Исследовано строение продуктов поликонденсации и показано, что полимер содержит двойные связи, сопряженные с гетероциклом и бензольным кольцом.

3. Полученные полимеры обладают полупроводниковыми и ионообменными свойствами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
5 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Гетероциклические соединения, т. 1, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 379.
- A. L. Kaufmann, L. G. Vallette, Chem. Ber., 45, 1736, 1912.
- A. A. Хархаров, Ж. общей химии, 23, 1175, 1953.
- Dojja, Prasad, J. Indian Chem. Soc., 19, 377, 1942.
- F. Schuster, Chem. Ber., 25, 2398, 1892.
- I. R. Williams, J. Organ. Chem., 25, 1839, 1960.
- A. A. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомолек. соед., 4, 662, 1962.
- В. В. Пеньковский, Высокомолек. соед., 6, 1756, 1964.

SYNTHESIS OF POLYMERS ON THE BASIS OF AROMATIC DIALDEHYDES AND 2,6-LUTIDINE

I. S. Pinskaya, E. A. Vasil'eva-Sokolova, G. I. Kudryavtsev
Summary

Basing on the ability of active α -methyl groups of pyridine derivatives to condense with aldehydes the polymers were obtained by reaction of 2,6-lutidine or N-methyl-2,6-lutidinium iodide with aromatic dialdehydes. By means of IR-spectra and chemical methods it was shown that the polymers contain double bonds conjugated with heterocycle and benzene ring. The molecular weight of the polymers determined by Rust method and by chemical methods (on terminal aldehyde groups) approaches 5000. The polymers show high thermostability and semiconductor properties.