

УДК 541.64:678.55

О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2-МЕТИЛ-6-ПИРИДИНАЛЬДЕГИДА

*А. Н. Чигирь, В. Ф. Новикова, И. Д. Калихман,
Ю. И. Чумаков, М. И. Черкашин, А. А. Берлин*

Известно, что линейные полимеры фенил-[4, 2], α -, β - и γ -пиридилацетилена [3] обладают низкой электропроводностью ($\sigma_{300^\circ\text{K}} \sim 10^{-15} - 10^{-16} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $\Delta E = 1-2 \text{ эв}$) вследствие того, что непрерывное сопряжение не охватывает всей макрочепи. Исследование спектров поглощения [4] и ЯМР-спектров поливиниленов [5] показало, что полимерная полиеновая цепь состоит из отдельных некoplanарных блоков сопряжения, и при этом величина блока сопряжения зависит от типа мономера и условий полимеризации. Одновременно было установлено, что π -электроны фенильных и пиридильных боковых групп не копланарны с π -электронами полиеновой цепи (за исключением концевых ядер) и что это приводит не только к уменьшению величины сопряжения, но также и к понижению π -орбитального межмолекулярного взаимодействия.

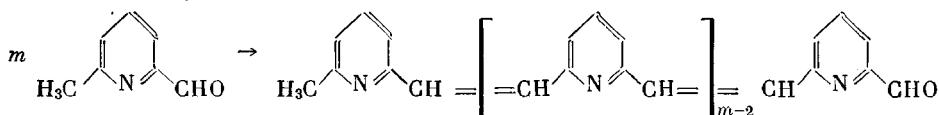
В связи с этим нами была предпринята попытка синтеза полимеров, у которых π -электроны ароматического кольца образуют единую электронную систему с π -электронами основной цепи. Особый интерес представляло введение в систему пиридинового кольца, свободная пара электронов которого вносит значительный вклад в делокализацию π -электронов.

Ранее было показано, что при действии амида натрия на 2,6-дигидроксилипидин [6] образуется поли- α -бутидилен. Однако и в этом случае отдельные участки сопряжения в макромолекуле прерваны за счет насыщенных группировок ...CH₂—CHX... .

Нами изучена возможность получения полимеров с системой сопряжения поликонденсацией 2-метил-6-пиридинальдегида.

Установлено, что 2-метил-6-пиридинальдегид легко вступает в реакцию поликонденсации [7] в присутствии уксусного ангидрида с образованием темноокрашенных полимеров с $M_n = 2000-2600$, растворимых в пиридине, анилине, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, тетрагидрофуриловом спирте, в кислотах и нерастворимых в обычных органических растворителях.

Реакция протекает по схеме:



Полученные полимеры обладают заметной темновой проводимостью ($\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-11} - 10^{-12} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) фотопроводимостью и дают сигнал ЭПР с концентрацией $9,6 \cdot 10^{18}$ спинов/г.

Исследование строения полимеров проведено с помощью электронных, ИК- и ЯМР-спектров и спектров люминесценции. На УФ-спектре полимера (рис. 1) имеется полоса поглощения $\lambda_{\text{макс}} 267,5 \text{ мкм}$, а также заметные перегибы при 315 и 360 мкм. Спектр характеризуется весьма пологим длинноволновым спадом. Полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}} 267,5 \text{ мкм}$ можно отнести к поглощению пиридиновых ядер. Перегибы на спектре при 315 и 360 мкм относятся к поглощению полиеновой системы макромолекулы. Предположив, что пиридиновое ядро в полиеновой системе макромолекулы ведет себя как одна двойная связь, можно оценить величину блоков сопряжения, сравнивая $\lambda_{\text{макс}}$ для полимера с поглощением линейных не-

замещенных полиенов. При этом полоса при 315 мкм будет соответствовать $n_c = 4$, а при 360 мкм $n_c = 6$.

Заметный длинноволновый спад указывает на присутствие в макромолекуле участков сопряжения с $n_c > 6$. Это согласуется с данными, полученными по спектрам люминесценции (рис. 2). Широкая область поглощения в спектре от 460 до 700 мкм с максимумами при 510 и 630 мкм соответствует участкам сопряжения с n_c от 5 до 8 . Введение заряда в полиеновую систему не приводит к изменению характера спектра поглощения (рис. 1).

Привлечение ЯМР-спектроскопии к изучению структуры макромолекулы полимера было вызвано необходимостью установить наличие альдегидных и метильных концевых групп в макромолекуле и оценить их количество. Применение ЯМР-спектроскопии для выяснения структуры полимера связано с большими трудностями, вызванными отсутствием растворителя, в котором можно было бы снять весь спектр от 0 до 10 м.д. Поэтому были изучены отдельные области спектра.

Спектр исходного 2-метил-6-пиридиальдегида (20% -ный раствор в спирте, 25°) (рис. 3, кривая 2), имеется сигнал

Рис. 1. Спектры поглощения полимера 2-метил-6-пиридиальдегида (1) и его четвертичной соли (2). Растворитель — тетрагидрофуриловый спирт, концентрация 1% , толщина кюветы 1 см

ая 1) состоит из сигналов $\delta = 2,5$ м.д. ($-\text{CH}_3$), мультиплета протонов пиридинового ядра с $\delta = 7,0$ — $7,9$ м.д. и $\delta = 9,7$ м.д. ($-\text{CHO}$). В спектре полимера, растворенного в пиридине (рис. 3, кривая 2), имеется сигнал $\delta = 1,5$ — $2,7$ м.д. (CH_3 -группы) и сигнал альдегидных протонов в области $\delta = 9,7$ м.д. Сигналы остальных протонов полимера перекрываются интенсивным сигналом растворителя. Изменение площадей под сигналами метильных и альдегидных протонов показывает, что соотношение $-\text{CH}_3$ и CHO -групп равно $1:1$. Были также сняты спектры полимера в CF_3COOH , CD_3COOD , DCOOD и др. Спектр полимера в CF_3COOH (рис. 3, кривая 4) состоит из двух широких полимерных сигналов с $\delta = 1,5$ — $2,7$ м.д. ($-\text{CH}_3$) и $6,7$ — $8,6$ м.д. (протоны пиридинового кольца и $=\text{CH}=$). В области $\delta = 1,5$ — $2,7$ м.д. попадают также сигналы NH -групп, появляющихся при образовании полимерной четвертичной соли. Из соотношения площадей под этими двумя сигналами с учетом образующихся NH -групп следует, что на 2—3 звена полимера приходится одна метильная группа. Область сигнала альдегидных групп перекрываеться интенсивным сигналом карбоксильных групп растворителя. В спектре полимера, растворенного в CD_3COOD (рис. 3, кривая 3), широкий сигнал $\delta = 6,5$ — $8,3$ м.д. дают протоны пиридинового ядра и $=\text{CH}=$ -групп полимера. Сигнал $\delta = 2,6$ м.д. CH_3 -групп полимера близко расположен к ин-

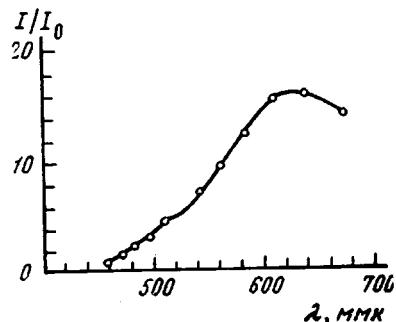
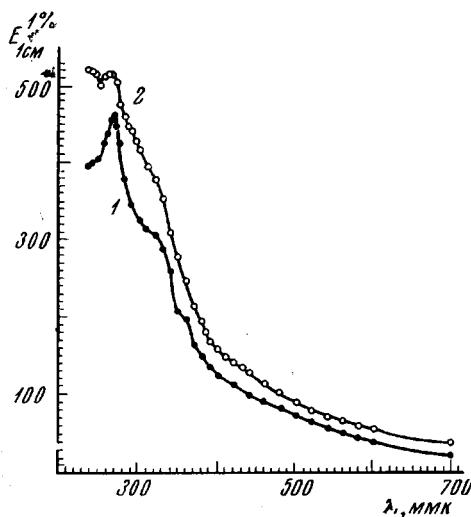


Рис. 2. Спектр люминесценции полимера 2-метил-6-пиридиальдегида в анилине ($c = 0,3 \text{ г/л}$)

тенсивному сигналу примесных метильных групп растворителя. Из соотношения площадей под сигналами CH_3 -групп и под сигналом протонов пиридинового кольца и олефиновых протонов, с учетом образующихся NH -групп и того, что примесь уксусной кислоты в CD_3COOD не более 6%, следует, что на 3—4 звена полимера приходится одна метильная группа. Как и в случае с CF_3COOH , сигнал альдегидной группы маскиру-

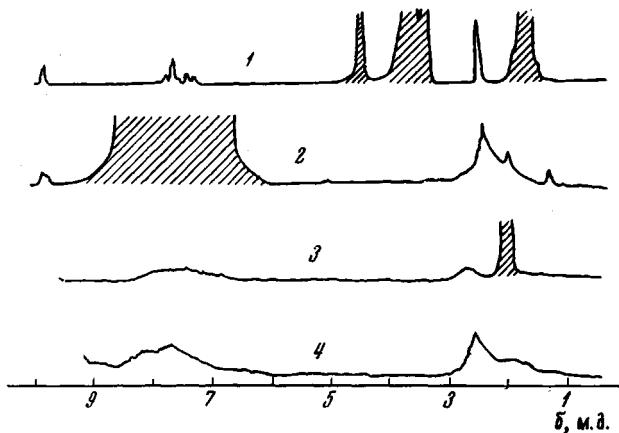


Рис. 3. ЯМР-спектры: 1 — 2-метил-6-пиридинальдегид в этаноле; 2—4 — полимер 2-метил-6-пиридинальдегида в пиридине, в CD_3COOD и в CF_3COOH соответственно

ется интенсивным сигналом примесной карбоксильной группы. Низкое значение молекулярного веса (350—450), получаемое на основе данных ЯМР-спектроскопии, кажется неправоподобным, так как полимер дает хорошие пленки из раствора и растворяется только в сильных полярных растворителях, чего нельзя ожидать от тримера или тетрамера. Значение молекулярного веса, полученного методом обратной эбулийоскопии в пи-



Рис. 4. ИК-спектры полимеры 2-метил-6-пиридинальдегида (1) и его четвертичной соли (2)

ридине при $31 \pm 0,04^{\circ}$ равно 2000—2600. Низкое значение M_n , полученное из данных ЯМР-спектроскопии, можно объяснить. При высоких концентрациях растворов, применяемых для ЯМР-спектроскопии (~20%), растворимость высокомолекулярной фракции значительно понижается, и нерастворившийся остаток удаляли при фильтровании раствора с целью

его очистки. Растворившаяся низкомолекулярная фракция и дает наблюдаемое соотношение сигналов протонов концевых групп и протонов пиридиновых ядер и $=\text{CH}$ -групп.

В ИК-спектрах полимера (рис. 4) наблюдаются полосы поглощения с частотами 3070, 2950, 1710, 1600, 1580, 1460, 1375, 1160, 990, 890, 790, 760 и 710 cm^{-1} . Полосу 3070 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям С—Н-связей в пиридиновом кольце. Ряд других полос также относится к различным колебаниям пиридинового кольца: полоса 1600—1590 cm^{-1} характерна для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ 2,6-замещенных пиридинов, а полоса в области 1460—1450 cm^{-1} — для трехзамещенного ароматического кольца, причем происходит сдвиг в сторону более низких частот от начальной области (в данном случае 2,6-замещенное пиридиновое кольцо можно рассматривать как трехзамещенный бензольный цикл с заместителями, расположенными рядом). Две полосы при 790 и 750 cm^{-1} относятся к вне плоскостным деформационным колебаниям трех незамещенных атомов водорода в ароматическом кольце. Эти колебания должны проявляться также поглощением средней интенсивности в области 725—680 cm^{-1} .

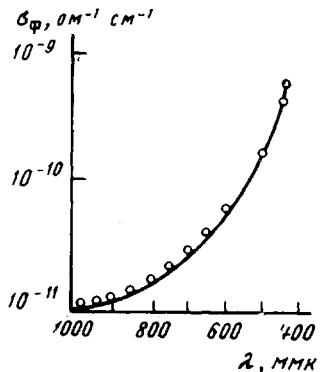


Рис. 5. Спектр фотопроводимости полимера

В спектрах наших образцов имеется полоса вблизи 710 cm^{-1} . Концевая метильная группа проявляется в спектре слабым поглощением в области 1380—1370 cm^{-1} , характерным для симметричных деформационных колебаний С—Н-связей. Концевую альдегидную группу определяли по поглощению вблизи 1710 cm^{-1} , характерному для $\text{C}=\text{O}$ -связи, а также по слабому поглощению в области 1320—1260 cm^{-1} . Сюда же можно отнести полосу вблизи 2950 cm^{-1} . Эта полоса проявляется у орто-замещенных бензальдегидов (свободная пара электронов у пиридина играет роль орто-заместителя). Наличие альдегидной группы проявляется также в увеличении интенсивности полосы 1580 cm^{-1} , которое происходит при наличии сопряжения ароматического кольца с альдегидной группой.

Интенсивность полос в спектре полимера, характеризующих альдегидную группу, низка. Это, вероятно, связано с тем, что относительное содержание альдегидных групп невелико.

Таким образом, в результате поликонденсации 2-метил-6-пиридиинальдегида образуется линейный полимер, в котором пиридиновые ядра входят в систему сопряжения, образуя с ней единую электронную систему. Однако, как и в случае полифенилацетилена [2, 4], макромолекула не имеет непрерывного сопряжения, а состоит из отдельных блоков сопряжения с $n_c = 4-8$, при этом размер макромолекулы значительно превышает величину максимального блока сопряжения. Введение пиридинового кольца в полиеновую цепь, а также значительное увеличение размера блока сопряжения по сравнению с полиарилвиниленами приводит к повышению уровня темновой проводимости на 3—5 порядков по сравнению с полифенилацетиленом [1] и поли-(α, β, γ)-этинилпиридином [3] и достигает значений $10^{-11}-10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ при $\Delta E = 0,6-0,7 \text{ eV}$. Одновременно полимеры метилпиридиинальдегида обладают заметной фотопроводимостью ($\sigma_\phi = 10^{-9}-10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ при интенсивности освещения $10^{-14}-10^{-15} \text{ квант/сек} \cdot \text{см}^2$). При этом форма спектра поглощения существенно определяет спектр фотопроводимости. Как видно из рис. 5, спектр фотопроводимости полимера охватывает всю видимую и заходит в ближнюю инфракрасную область. Высокая степень делокализации π -электронного облака по блоку сопряжения при наличии атома азота в цепи, по-ви-

димому, является причиной высокого парамагнетизма полимера. Для всех полученных продуктов, как и для полиарилвиниленов, в спектре ЭПР наблюдается одиничный симметричный сигнал с g -фактором 2,00; при этом концентрация парамагнитных частиц достигает значения $9,6 \cdot 10^{18}$ спин/г. Учитывая то, что в условиях получения полимера исключаются радикальные процессы, появление сигнала ЭПР, вероятно, связано с фракциями, содержащими наиболее длинные блоки сопряжения, в которых возможно распаривание π -связи [8]. Стабилизация полученных радикалов, по-видимому, происходит не только в результате делокализации электрона по блоку сопряжения, но также и за счет образования интермолекулярных комплексов [9]. Большие значения величин блоков сопряжения по сравнению с полиарилвиниленами, а также наличие сильного межмолекулярного взаимодействия, вероятно, обусловливают высокий парамагнетизм и повышенную термостойкость полимера. Полученные продукты не подвергаются деструкции при нагревании на воздухе до $250-300^\circ$ в течение 6 час.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что полимеры представляют собой аморфные продукты. На рентгенограммах видны лишь отдельные диффузные гало.

Термомеханическое исследование полимера (рис. 6) так же показало, что он представляет собой типичный линейный аморфный полимер, для которого температура размягчения лежит около 190° . Полимер перестает течь, не достигая 90%-ной деформации, что, вероятно, является следствием структурирования в результате термической обработки.

Наличие третичного атома азота в полимере позволяет ввести в полиэновую систему положительный заряд путем образования четвертичной полимерной соли. Нами предпринята попытка провести реакцию Меншуткина. Отсутствие растворителей для полимеров затрудняет осуществление этой реакции. Четвертичную полимерную соль получали в диметилсульфоксиде и тетрагидроуриловом спирте. Диметилсульфоксид оказался мало пригодным растворителем, так как в нем происходили многочисленные реакции между полимером и растворителем и галоидалкилом и растворителем.

В тетрагидроуриловом спирте реакция шла медленно, и выход четвертичной соли был невелик. На основании данных элементарного анализа можно сделать заключение, что в полученной полимерной четвертичной соли практически каждое мономерное звено имеет заряженный атом азота. Однако окончательный вывод о химическом составе мономерного звена сделать трудно, поскольку в реакцию вступает главным образом вязкомолекулярная часть полимера.

К тому же в условиях реакции при гидролизе RI образуется HI, который взаимодействует с пиридиновыми ядрами полимерной цепи. ИК-спектры четвертичных солей полимеров в основном совпадают со спектрами исходных продуктов (рис. 4).

Увеличение интенсивности полосы $1380-1370\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре связано с появлением в макромолекуле N-этильных групп. Рост интенсивности полос, характеризующих альдегидную группу, вероятно, обусловлен тем, что при получении четвертичной соли в реакцию преимущественно вступает низкомолекулярная фракция, в которой относительное содержание альдегидных групп достаточно велико.

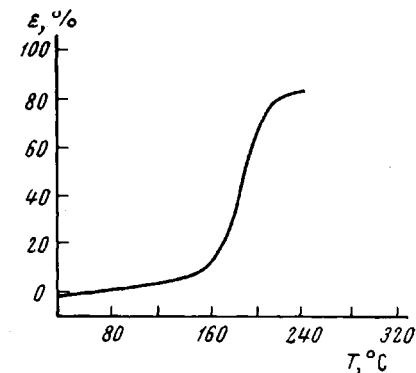
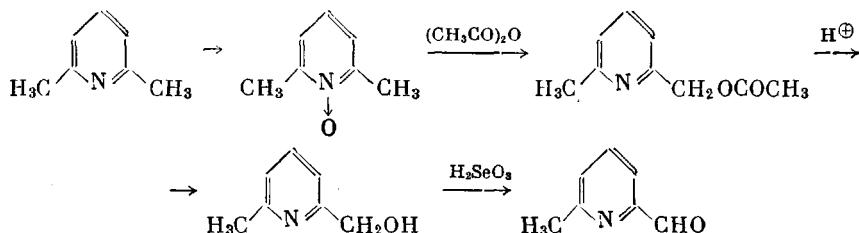


Рис. 6. Термомеханическая кривая полимера

Выделенный растворимый в ацетоне продукт показывал характерное для полиэлектролитов аномальное возрастание вязкости при большом разбавлении (резкое увеличение вязкости раствора начиналось с концентрации 0,025 %). Полимерная четвертичная соль сохраняет парамагнетизм; изменения уровня темновой проводимости не наблюдается.

Экспериментальная часть

2-Метил-6-пиридинальдегид [10] был получен по схеме:



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром, обратным ходильником и мешалкой, помещали 4,92 г 6-метил-2-оксиметилпиридина и 40 мл диоксана. К полученному раствору прибавляли 2,6 г измельченной селенистой кислоты, и реакционную массу при энергичном перемешивании нагревали до 80° и поддерживали эту температуру в течение 3 час. Смесь охлаждали, отфильтровывали селен и промывали тремя порциями диоксана. Растворитель отгоняли с дефлегмататором, а остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 67–68°/8 мм, которая закристаллизовывалась в вещества с т. пл. 32°. Выход — 50% от теоретического. В ЯМР-спектре 2-метил-6-пиридинальдегида, снятого в CCl₄, обнаружены сигналы 2,5 м.д. (—CH₃) 7,0–7,9 м.д. (мультиплет протонов пиридинового кольца) и 9,7 м.д. (—CHO).

В спектре отсутствуют сигналы протонов примесных соединений.

Поликонденсация 2-метил-6-пиридинальдегида [7]. Смесь 1,6 г 2-метил-6-пиридинальдегида и 1 г уксусного ангидрида загружали в сухую стеклянную ампулу в инертной атмосфере. Запаянную ампулу нагревали до 200° и выдерживали при этой температуре 5 час. После выдержки ампулу вскрывали, продукт реакции растворяли в 10%-ной соляной кислоте. Раствор фильтровали и полимер осаждали большим избытком концентрированного водного аммиака или NaOH. Выпавший осадок отфильтровывали, и в целях очистки переосаждение из соляной кислоты аммиаком повторяли несколько раз. Продукт промывали водой до pH = 7 и сушили при 100° до постоянного веса. Выход полимера 1 г.

Найдено, %: С 82,46; Н 5,18; N 13,72. Вычислено, %: С 81,55; Н 4,85; N 13,60.

Получение четвертичных солей полимеров. К раствору 0,54 г полимера в 30 мл тетрагидрофурилового спирта добавляли 1,6 г C₂H₅I. Смесь нагревали в сухой, продутой аргоном, запаянной ампуле при температуре 90° в течение 30 час.

После вскрытия ампулы растворитель удаляли при 52–54°/5 мм. Остаток обрабатывали горячим ацетоном для выделения вступившего в реакцию полимера. Из раствора в ацетоне четвертичную соль выделяли осаждением эфиром. С целью очистки переосаждение проводили несколько раз. Полимер сушили над P₂O₅ в вакууме; выход — 0,1 г.

Найдено, %: С 40,05; Н 2,52; N 6,61; I 46,82.

ИК-спектры полимеров снимали на приборе Hitachi — Perkin — Elmer в области 4000–600 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Спектры флуоресценции растворов полимеров в анилине (0,3 г/л) в области 400–700 мкм были сняты на спектрофотометре ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой СЭП; щель — 0,4/0,402.

Рентгенограммы порошков полимеров получены на дифрактометре УРС-55 с излучением K_αCr и ванадиевым фильтром от β-излучения.

Спектры ЯМР полимеров получены на приборе JNM-3H-60.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ЭПР-2.

Электронные спектры полимера и его четвертичной соли получены на спектрофотометре СФ-4А.

Электропроводность порошков полимеров, запрессованных под давлением 300 кг/см², измеряли в вакуумной установке при 10⁻² мм рт. ст. в интервале 20–150° тераомметром Е-6-3. Энергию активации проводимости рассчитывали по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{2kT}}$$

Определение фотопроводимости полимеров проводили на установке, позволяющей измерять изменение проводимости под действием монохроматического пучка света интенсивностью 10^{14} — 10^{15} квант/сек·см². Измерения проводили в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) на пленках полимеров, толщиной 5—10 мк, полученных из раствора в пиридине.

Термомеханическая кривая полимера снята в условиях одноосного сжатия (таблетки толщиной 2,20—3,5 мм) при постоянно действующей нагрузке на приборе Цетлина. Удельное давление составляло 0,8 кГ/см², скорость нагревания — 100°/час.

Среднечисловые молекулярные веса полимеров определяли методом «обратной» эбулиоскопии при 30° в пиридине.

Выводы

1. На примере поликонденсации 2-метил-6-пиридинальдегида разработан метод получения полимеров с системой сопряжения, содержащих гетероатомы в основной цепи.
2. На основании ИК-, УФ-, ЯМР-спектров и спектров люминесценции установлено, что полученные полимеры имеют линейную структуру и состоят из отдельных блоков сопряжения с 4—8 элементарными звеньями в каждом.
3. Показано, что полученные полимеры дают сигналы ЭПР и обладают повышенной темновой проводимостью ($\sigma_{300^\circ K} = 10^{11}$ — 10^{12} ом⁻¹см⁻¹) и фотопроводимостью ($\sigma_\phi = 10^{-9}$ — 10^{10} ом⁻¹см⁻¹).
4. Получены четвертичные полимерные соли.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашин, Докл. АН СССР, 134, 1123, 1960.
2. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 528, 1968.
3. У. Окамото, D. Alia, Chem. Ind., 29, 1311, 1964.
4. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Часлер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 1727, 1968.
5. М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 366.
6. Д. Деворд, J. Gole, Compt. rend., 263, 918, 1966.
7. Ю. И. Чумаков, З. Е. Столяров, Ю. П. Шаповалова, В. Ф. Новикова, Авт. свид. 184455, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
8. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 6, 444.
9. А. А. Берлин, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, М. Г. Часлер, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1501.
10. Ю. И. Чумаков, З. Е. Столяров, Ю. П. Шаповалова, В. Ф. Новикова, Авт. свид., 184454, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.

POLYCONDENSATION OF 2-METHYL-6-PYRIDINEALDEHYDE

A. N. Chigir', V. F. Novikova, I. D. Kalikhman,
Yu. I. Chumakov, M. I. Cherkashin, A. A. Berlin

Summary

On the example of polycondensation of 2-methyl-6-pyridinealdehyde method of synthesis of polymers with heteroatoms in conjugated chains has been developed. Structure of the polymers has been proved by infrared, ultraviolet and NMR-spectroscopy. Dark and light conductivity of the polymers have been studied.