

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ ГЕТЕРОАТОМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

*Ю. Г. Кряжев, Е. Н. Байгородина, В. Б. Петринска,
В. Н. Салауров*

Актуальной задачей в химии полимеров с системой полисопряжения в макроцепи (ПСС) является разработка таких методов синтеза, которые позволяли бы широко варьировать характер боковых заместителей при полисопряженной цепи.

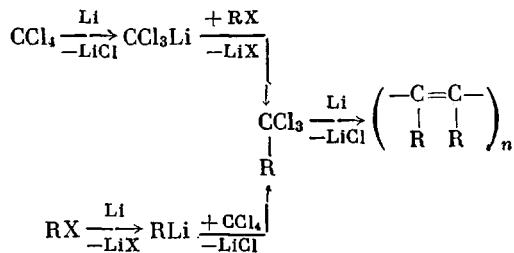
Вовлечение заместителя в систему сопряжения, его донорно-акцепторные свойства в значительной степени изменяют параметры ПСС в целом, что позволяет в широких пределах регулировать электрофизические, термостабилизирующие, каталитические свойства ПСС, их термостойкость, способность к комплексообразованию и т. д. Кроме того, подбором боковых заместителей могут быть решены проблемы формирования ПСС и их совмещения с другими материалами.

В данной работе показана возможность введения разнообразных гетероатомных заместителей к полиеновой цепи при поликонденсации CCl_4 под действием лития в присутствии соответствующих добавок.

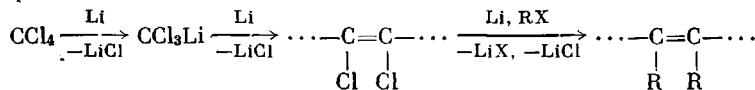
Ранее было установлено, что геминальные полигалогенуглеводороды (например, CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$) в условиях дегалогенирования литием в среде ТГФ чрезвычайно склонны к образованию полиеновых систем, образуя ПСС с высоким выходом [1–3].

При этом для образования полиена достаточно наличия в исходном соединении трех отщепляемых групп при одном атоме углерода [3].

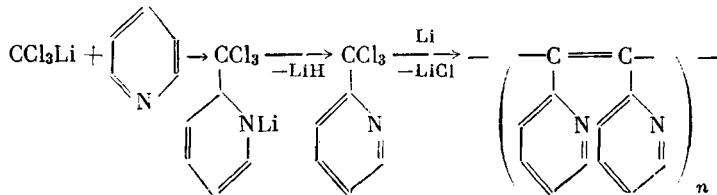
Тетрафункциональность простейших полигалогенметанов (CCl_4 , CHCl_3 , CBr_3 , CHBr_3) приводит к дополнительному дегалогенированию (дегидрогалогенированию) и появлению тройных связей в образующейся цепи [1]. Это навело нас на мысль о возможности использования дополнительной функциональности полигалогенметанов для введения различных боковых групп в полиеновую цепь непосредственно в процессе ее роста. Такой процесс был осуществлен при совместном дегалогенировании CCl_4 с моногалогеналикапами и арилами (RX) [4], в результате которого были получены полиенины с боковыми заместителями R , что объясняется промежуточным образованием трихлорметильного производного и его поликонденсацией



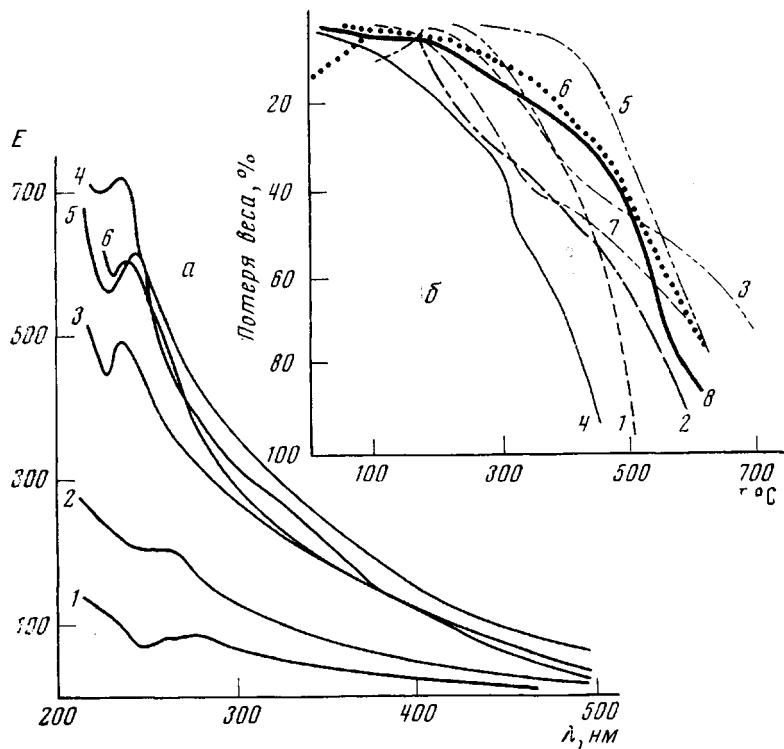
или конденсацией RX с хлорэтиленовыми группами, образующимися при поликонденсации CCl_4 .



Моногалогенуглеводороды являются частным случаем соединений с реакционноспособной группой, обеспечивающей их связывание с полимерной цепью в условиях литийорганического синтеза. В общем случае этому требованию удовлетворяют любые соединения, образующие литийорганические производные или конденсирующиеся с ними. Кроме галогенидов к таким соединениям относятся разнообразные классы веществ, вступающих в реакцию металлизации (обмена Н на Li) [5], а также ненасыщенные соединения, присоединяющие литий и его литийорганические производные. Интересным примером ненасыщенной добавки является пиридин, который присоединяет литийорганические соединения с последующим отщеплением LiH [5] и, следовательно, с сохранением ароматического кольца, поэтому в системе $\text{Li}-\text{CCl}_4$ — пиридин можно ожидать образования полиеновой цепи с пиридиальными заместите-



Для иллюстрации возможностей, которые открываются при использовании различных типов добавок, нами проведена поликонденсация CCl_4 на литии в присутствии гетероатомных галогенсодержащих (тритиумхлор-



Электронные спектры (а) и кривые ТГА (б) полимеров на основе CCl_4 с добавками *n*-броманизола (1), пиридина (2), триметилхлорсилина (3), фенола (4), анилина (5), *n*-бромнитробензола (6), триэтилгидридисилана (7) и карбазола (8)

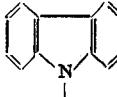
сплан, *n*-броманизол, *n*-бромнитробензол) и металлируемых соединений (триэтилгидридисилан, фенол, анилин, карбазол), а также пиридина.

Синтез, очистку и исследование полимеров проводили по методикам [2—4].

Предварительными опытами были определены приемлемые условия реакции и соотношения компонентов, при которых образуются растворимые полимеры с высоким содержанием вводимых групп. Следует учитывать, что при недостатке добавки преобладает поликонденсация CCl_4 с образованием нерастворимых полиенинов [1, 2], а слишком большой избыток второго компонента подавляет рост цепи, приводя к низкомолекулярным продуктам, например, $\text{CCl}_4+4\text{RX}+8\text{Li}\rightarrow\text{C(R)}_4+\text{LiCl}+4\text{LiX}$ [6, 7].

Как видно из таблицы, в выбранных условиях содержание вводимых групп в полимерах составляет 26—97 вес. % (30—99 % от теоретич. для полиеновой структуры). Характер заместителя оказывает большое влияние на растворимость продуктов. M_n полученных полимеров составляет

Характеристики полученных полимеров
 (Условия синтеза: 0,1 M CCl₄; 0,4 M Li; 60 мл ТГФ; 6 час.)

Добавляемое соединение	Условия опыта		Выход продукта, %	Вводимые в полимер боковые группы	Полосы в ИК-спектрах, характерные для вводимых групп, см ⁻¹	Найдено, %				Содержание вводимых групп		Сигнал ЭПР (в вакууме)	
	молярное соотношение добавки : CCl ₄	T, °C				C	H	Cl	Br	вес. %	% от теоретич.	N · 10 ⁻¹⁸ , э ⁻¹	ΔH, эс
Триметилхлорсилан	1	20	22	—Si(CH ₃) ₃	700, 760, 850, 1250 63,78 63,78	64,40 7,50 7,67	10,05 *	9,95		26	30	0,8	7,5
Триэтилсилан	3	20	15	—Si(C ₂ H ₅) ₃	2900, 2960 59,47 59,61	6,65 6,50	8,80 **	8,94		49	54	2,5	5,5
Фенол	2	20	17	C ₆ H ₅ O—	700, 760, 1490, 1520 3030, 3070 (C ₆ H ₅); 1210 (C ₆ H ₅ O)	63,07 62,90	4,26 4,10	10,53 20,40		76	87	2,4	6,0
n-Броманизол	2	20	14	n-C ₆ H ₄ OCH ₃	835 (n-C ₆ H ₄); 1030, 1115, 1513, (C ₆ H ₄); 1178, 1250, 2843 (OCH ₃)	67,76 67,56	4,74 4,80	8,56 ***	8,61	97	99	2,8	5,0
n-Бромнитробензол	1	20	10	n-C ₆ H ₄ NO ₂	826 (n-C ₆ H ₄); 1340, 1520, (NO ₂); 1080, 1180, 1500, 3030, 3060 (C ₆ H ₄)	49,76 49,70	2,64 2,92	9,12 ****	6,58 6,66	—	—	17,0	6,5
Анилин	1	0	16	n-C ₆ H ₅ NH ₂ C ₆ H ₅ NH	830 (n-C ₆ H ₄); 700, 750 (C ₆ H ₅); 1520, 3400 (NH)	68,98 68,54	4,93 4,76	11,22 10,90	9,57 9,48	62	71	3,9	7,5
Пиридин	2	0	92	—C ₅ H ₄ N	810 (γ-C ₅ H ₄ N); 750, (α-C ₅ H ₄ N); 1500, 1600, 1636, 3030, (C ₅ H ₄ N)	59,67 59,55	5,05 5,03	13,56 13,40	10,00 9,80	55	63	1,8	8,5
Карбазол	1,5	20	10		750 (o-C ₆ H ₄); 1093, 1154, 1476, 1600, 3020, 3055 (C ₆ H ₄); 1230, 1330 (C—N)	79,74 79,75	5,60 5,40	2,03 2,05	6,12 6,07	73	78	4,3	7,5

* Si—9,90; 10,27%; ** Si—11,97; 11,89%; *** Br—4,49; 4,69%; **** Br—18,10; 18,38%.

5000—10 000, что находится в пределах значений, обычно наблюдаемых для ПСС.

Образование ПСС с ожидаемыми боковыми группами подтверждается данными элементного анализа, ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии.

ИК-спектры всех полимеров подтверждают наличие полиеновой цепи (широкая полоса в области 1600 см^{-1} , которая в случае ароматических заместителей накладывается на узкую полосу валентных колебаний ароматического кольца в той же области). Кроме того, для большинства полимеров наблюдается слабая полоса $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей (2200 см^{-1}), которая отчетливо проявляется в полиенинах, образующихся из CCl_4 и других полигалогенуглеводородов [1]. Присутствие соответствующих функциональных групп подтверждается характерными для них полосами поглощения в ИК-спектрах.

Кроме того, в ПМР-спектрах полимеров присутствуют соответствующие вводимым группам сигналы $\delta=0$ м.д. для trimетилсилильных групп, 7 м.д. для фенильных групп полимеров, полученных в присутствии фенола и анилина, два широких сигнала ароматических протонов в области 6—8 м.д. для *n*-нитрофениленовых и *n*-метоксифениленовых групп, в области 3,6 м.д.—сигнал OCH_3 , в области 7,5—9,0 м.д.—два широких несимметричных сигнала α - и γ -замещенного пиридина.

В электронных спектрах всех полимеров наблюдается длинноволновый спад до 500 нм , свидетельствующий об образовании системы сопряженных связей (рисунок, *a*). В случае использования ароматических добавок имеется также соответствующий перегиб в области 250 нм .

Все полимеры дают характерный для ПСС узкий сигнал ЭПР интенсивностью порядка 10^{18} — 10^{19} спин/г при $\Delta H=5,0$ — $8,5$ (таблица) и имеют электро проводность 10^{-13} — 10^{-15} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 30° с энергией активации проводимости 0,5—2,5 эв.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ показал, что характер гетероатомного заместителя оказывает большое влияние на ход термоокислительной деструкции полученных полимеров (рисунок, *b*).

Деструкция полимеров, содержащих алкилсилильные группы, протекает с высокой скоростью в интервале температур 250 — 400° с потерей 30—40% первоначального веса. Выше 400° скорость разложения резко уменьшается. Наличие небольшого несгораемого остатка ($\sim 10\%$) свидетельствует об отщеплении сильильных групп в ходе деструкции уже на ранних стадиях с образованием летучих продуктов.

Полимеры с ароматическими боковыми группами характеризуются меньшей скоростью потери веса до 400° . Это обусловлено, по-видимому, стабилизирующим влиянием ароматических заместителей на начальной стадии нагревания. Ускоренное разложение этих полимеров начинается выше 400 — 450° и заканчивается выше 600° . Исключение составляют полимеры на основе фенола и пиридина, разложение которых начинается при температурах ниже 200° и протекает с большой скоростью, видимо, вследствие отрыва боковых заместителей, как это ранее наблюдалось для полифеноксиацитилена [8], аналогом которого можно рассматривать полимер на основе фенола и CCl_4 .

Наиболее термостойким при нагревании на воздухе оказался полимер на основе анилина, который при 400° теряет всего 5% веса без значительных тепловых эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2779.
2. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Д. М. Романова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1606.
3. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., A11, 2606, 1969.
4. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Е. Н. Байбородина, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., A13, 2544, 1971.
5. Т. Б. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1971.
6. B. L. Merker, M. J. Scott, J. Organomet. Chem., 4, 96, 1969.
7. B. L. Merker, M. J. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2243, 1963.
8. T. L. Jacobs, W. P. Tuttle, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1313, 1949.

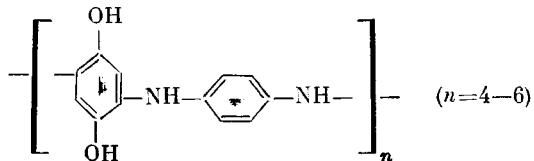
УДК 541.64:543.422.27

О ПРИРОДЕ ПАРАМАГНЕТИЗМА И ЭПР В ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННОМ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНГИДРОХИНОНЕ

Б. В. Соловьев, Р. Кирмэе, Б. Г. Тарасов

Естественный парамагнетизм органических молекулярных кристаллов, состоящих из сильных донорных и акцепторных молекул типа TCNQ (тетрацианохинодиметан) или замещенных *n*-фенилендиаминхинонов, достаточно подробно исследован в работах [1—3]. Парамагнетизм низкополимерных соединений, полученных при поликонденсации замещенных хинонов с *n*-фенилендиамином, изучен мало [4—6].

В данной работе приводятся результаты исследования методом ЭПР парамагнетизма поликонденсированного гидрохинон-*n*-фенилендиамина (ГФД) с целью выяснения природы парамагнитных центров (ПМЦ) в нем. Исследованный образец, полученный по методике [4], предположительно имеет структуру



Экспериментальная часть

Спектры ЭПР снимали на спектрометре THN-251 фирмы Thomson — Houston в трехсантиметровом диапазоне в области температур 300—77° К, а также на супергеродинном спектрометре с рабочей частотой 28,9 ГГц ($\lambda=1,04$ см) в области температур 300—1,5° К. Напряженность постоянного магнитного поля контролировали ЯМР-датчиком.

Чтобы исключить влияние кислорода, часть образцов вакуумировали до 10^{-1} — 10^{-2} тор.

При комнатной и азотной температурах спектры ЭПР регистрировали при отсутствии насыщения сигнала. В области гелиевых температур регистрацию осуществляли при мощности СВЧ ~ 1 мвт, не исключающей частичного насыщения. Это могло привести к возрастанию анизотропии линии ЭПР, если допустить существование ПМЦ, связанных с возможностью делокализации электрона на различных участках молекулы полимера.

При исследовании температурной зависимости интенсивности сигнала ГФД в качестве эталона использовался монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Результаты и их обсуждение

Во всем исследованном нами диапазоне температур спектр ЭПР изученного образца ГФД состоял из одиночной линии, зависимость параметров которой от частоты и температуры приведена в таблице. Ширину