ЛИТЕРАТУРА

1. *Минскер К. С., Пахомова И. К.* Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 3, с. 646.
2. *Варбанская Р. А., Пудов В. С.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 211.
3. *Толкс А. М., Пудов В. С.* Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 12, с. 896.
4. *Пудов В. С., Нейман М. Б.* Нефтехимия, 1963, т. 3, № 3, с. 750.
5. *Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С.* Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957, с. 50.
6. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 11.
7. *Касаикина О. Т.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979, с. 77.

Институт химической физики
АН СССР

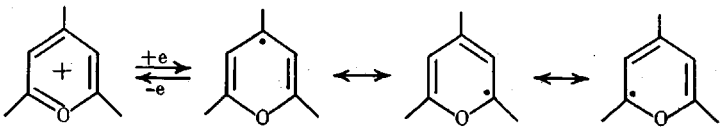
Поступила в редакцию
14.IX.1983

УДК 541.64:54-128.4

ПИРИЛИЕВЫЕ СОЛИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОННЫЕ ГРУППИРОВКИ

Дзараева Л. Б., Катаев В. А., Климов Е. С., Берберова Н. Т., Охлобыстин О. Ю.

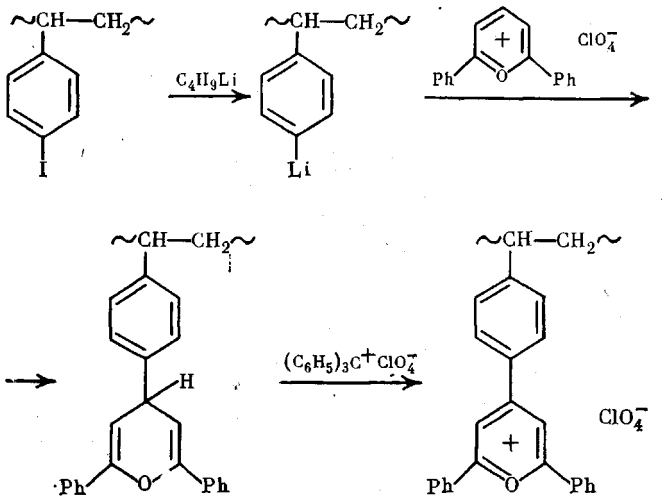
Пирилиевые соли, методы синтеза которых к настоящему времени разработаны весьма обстоятельно [1], служат удобными исходными веществами для получения широкого круга органических веществ [2], однако в химии высокомолекулярных соединений они до сих пор не применялись. Тем не менее введение пирилиевых катионов в боковые группы полимеров во многих отношениях может представить определенный интерес. Во-первых, обратимое одноэлектронное восстановление некоторых пирилиевых катионов приводит к стабильным свободным радикалам (пиранилам), обладающим свойствами сильных восстановителей [3]



Таким образом, открывалась бы возможность получения стабильных макрополирадикалов и далее «электронообменных» смол (редокситов). Во-вторых, легко идущая замена гетероатома в пирилиевом кольце [1] сделала бы доступным широкий круг полимеров, содержащих пиридиновые, диазепиновые, тиопирилиевые и другие гетероароматические группировки; такие полимеры используются или могут быть использованы в качестве полимерных электролитов и ионообменных мембран [4].

В этой связи в настоящей работе предпринята попытка ввести пирилиевые катионы в ароматические кольца ПС. Для достижения этой цели был использован литийполистирол, полученный обменной реакцией между *п*-иодполистиролом и бутиллитием [5]. Как известно, взаимодействие активных металлоорганических соединений с γ-незамещенными пирилиевыми солями приводит к соответствующим 4Н-пиранам, окислительное дегидрирование которых позволяет получать γ-замещенные соли [1]. Этот прием и был использован для получения 4-(2,6-дифенилпирилий)полистирола,

выделенного в виде полиперхлората



Использовали иодполистирол [6], содержащий 75% иодированных звеньев при M=186 500.

Литийполистирол получали обработкой иодполистирола рассчитанным количеством бутиллития в бензоле [5].

n-(2,6-Дифенил-4Н-пиранил-4) полистирол получали постепенным добавлением суспензии перхлората 2,6-дифенилпирилия [1] в бензоле к бензольному раствору литийполистирола в эквивалентных соотношениях (0,005 моля перхлората, атмосфера аргона, перемешивание). После растворения пирилиевой соли бензол удаляли в вакууме, остаток (4Н-пиранилполистирол) растворяли в минимальном количестве ледяной уксусной кислоты. Дегидрирование полимерного 4Н-пирана проводили добавлением двойного избытка тритилперхлората [1] с последующим нагреванием смеси до кипения (5 мин). Выпавший при охлаждении осадок перхлората *n*-(2,6-дифенилпирилий-4) полистирола переосаждали из ледяной CH_3COOH и высушивали в вакууме; это красно-коричневое твердое вещество с $T_{размягч}$=210–220° (с разложе-

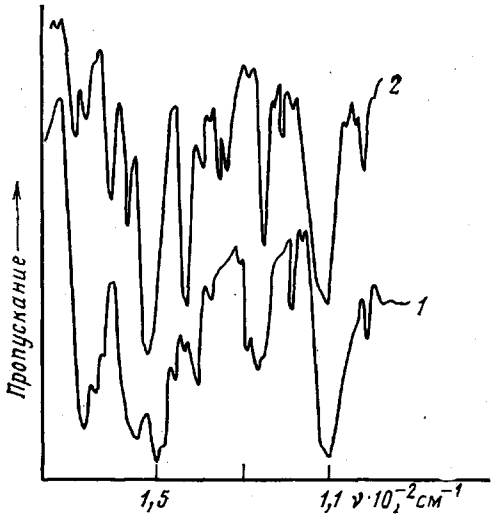


Рис. 1

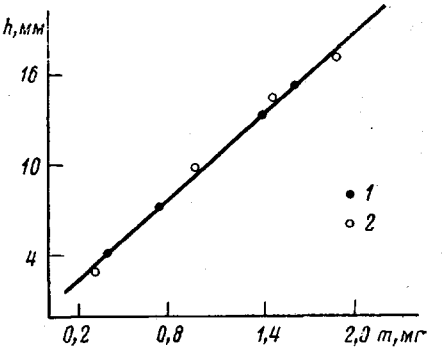


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры перхлората 2,4,6-трифенилпирилия (*1*) и γ-пирилийполистирола (*2*)

Рис. 2. Зависимость высоты полярографической волны от содержания пирилиевых катионов в γ-пирилийполистироле: *1* – содержание пирилиевых катионов в γ-пирилийполистироле; *2* – калибровочный график для перхлората дифенилпирилия

нием), умеренно растворимо в ацетонитриле, нитрометане, тетрахлорэтилене, ледяной CH_3COOH, нерастворимо в эфире, бензоле и трифторуксусной кислоте, легко кристаллизуется при охлаждении горячих растворов в ледяной CH_3COOH.

γ-Пирилийполистирол идентифицирован сопоставлением ИК-спектра полимера и перхлората трифенилпирилия (рис. 1).

Поскольку для пирилиевых солей характерна способность к легкому электрохимическому восстановлению [7], представлялось возможным применять для определения числа звеньев, содержащих катионные центры, полярографический метод. В качестве модельного соединения был использован перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия [1], для которого построили калибровочный график в координатах ток I — концентрация (рис. 2). Полученный γ-пирилийполистирол восстанавливается в ацетонитриле на ртутном капающем электроде при потенциале полуволны $E_{1/2}$=0,4—0,7 В относительно насыщенного каломельного электрода (растянутая многоэлектронная волна). По величине катодного тока с учетом концентрации раствора была определена кажущаяся концентрация пирилиевых катионов, т. е. их содержание в навеске полимера.

Данные элементного анализа (найдено, %: Cl 6,52) и полярографические измерения показали сходящийся результат: превращение иодполистирола в γ-пирилийполистирол протекает с количественным выходом и приводит к полимеру, содержащему 75% пирилированных центров.

Препаративное восстановление полученного γ-пирилийполистирола цинковой пылью в ацетонитриле приводит к полирадикалу пиранильного типа. Методом ЭПР (модифицированный радиоспектрометр) зафиксирован интенсивный синглетный сигнал макрорадикала с ΔH=6,4 Э и g=2,003 (рис. 3). Для определения числа парамагнитных звеньев была использована способность пиранилов восстанавливать арилдиазониевые соли с выделением азота [8].

При добавлении раствора полирадикала в ацетонитриле (из 1,02 г пирилийполистирола) к избытку хлористого фенилдиазония (в воде) выделилось 31,5 мл азота (вычислено 32,25 мл); следовательно, превращение

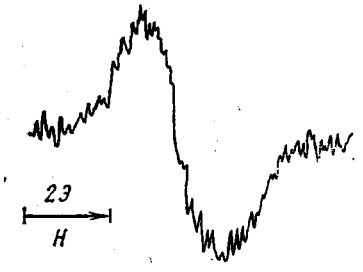


Рис. 3

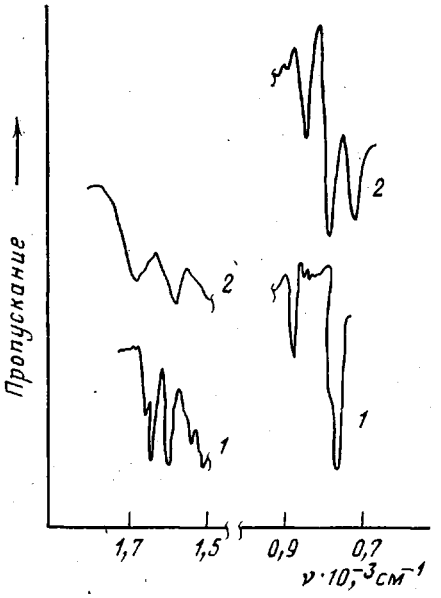
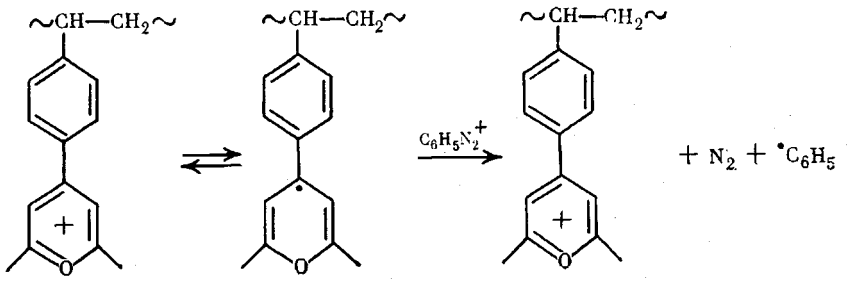


Рис. 4

Рис. 3. Спектр ЭПР восстановленного пирилиевого макрокатиона цинковой пылью в ацетонитриле при 25°

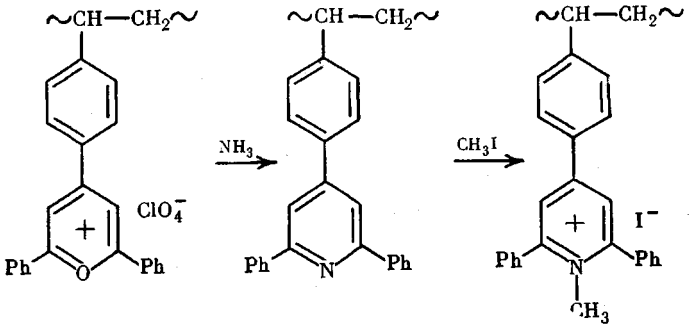
Рис. 4. ИК-спектры иодметилата 2,4,6-трифенилпиридиния (*1*) и γ-пиридинийполистирола (*2*)

поликатиона в полирадикал и обратно также протекает количественно



Определение числа радикальных центров методом ЭПР дает величину несколько заниженную (60—65), что связано с обменным взаимодействием неспаренных электронов в макрорадикале. В качестве стандарта использовали 2,2,6,6-тетраметилпиперидон-1-оксил.

Замена гетероатома на азот легко достигается обработкой γ-пирилийполистирола водным аммиаком; полученный γ-пиридилполистирол кватернизован иодистым метилом



Пиридинийсодержащий полимер идентифицирован сравнением ИК-спектров полимера и иодида N-метил-2,4,6-трифенилпиридиния, полученного из 2,4,6-трифенилпирилия тем же методом (рис. 4).

n-(2,6-Дифенилпиридил-4)полистирол получали выдерживанием 1 г γ-пирилийполистирола в 25 мл 25%-ного водного раствора аммиака в течение 24 ч. Выход сухого продукта количественный, т. пл. 75°. Найдено, %: C 89,11; H 7,02; N 2,86. [$C_{17}H_{12}N$]. Вычислено, %: C 90,38; H 7,42; N 3,81.

Иодметилат *n*-(2,6-дифенилпиридил-4)полистирола получали нагреванием навески (1 г) γ-пиридилполистирола в тройном избытке (2,5 г) иодистого метила в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Продукт реакции высаждали в гексан, осадок отфильтровывали, высушенный в вакууме, т. пл. 80—85°. Это твердое вещество темно-красного цвета хорошо растворимо в ацетоне, ацетонитриле, толуоле. Найдено, %: C 66,61; H 4,45; N 1,91; I 23,2 $[C_{18}H_{15}NI]_n$. Вычислено, %: C 67,53, H 4,77; N 2,74; I 24,14.

Перхлорат 2,6-дифенилпирилия синтезировали по методике [1], т. пл. 230° (из ледяной CH_3COOH). Найдено, %: C 60,03; H 4,90; Cl 10,11. $[(C_{17}H_{13}O_5Cl)_n]$. Вычислено, %: C 61,35; H 5,11; Cl 10,68. Перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия синтезировали по методике [1], т. пл. 273° (из хлороформа). Найдено, %: C 66,70; H 4,90; Cl 7,60. ($C_{23}H_{17}O_5Cl$). Вычислено, %. C 67,56; H 4,16; Cl 8,69. *n*-Иодполистирол получали по методике [6]. Найдено, %: C 34,73; H 2,07; I 46,68.

Таким образом, ряд основных синтетических приемов, разработанных в препаративной химии пирилиевых солей, может быть успешно применен в синтезе модифицированных полистиролов и свободных полирадикалов на их основе. Для определения числа катионных центров в полимере может быть использован полярографический метод.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дорофеенко Г. Н., Садекова Е. И., Кузнецов Е. В.* Препаративная химия пирилиевых солей. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972.
2. *Бельский И. Ф., Дорофеенко Г. М., Простаков Н. С., Шерстюк В. П., Чумаков Ю. И.* Гетероциклы в органическом синтезе. Киев: Техника, 1970, с. 108.
3. *Панов В. Б., Нехорошев Н. В., Охлобыстин О. Ю.* Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 372.
4. Физика электролитов / Под ред. Хладик Дж. М.: Мир, 1978, с. 425.
5. *Braun D.* Angew. Chemie, 1961, B. 73, № 1, S. 197.
6. *Braun D.* Makromolek. Chem., 1959, B. 30, № 1, S. 85.
7. *Берберова Н. Т.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1980.
8. *Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Богилло В. И., Нехорошев М. В., Панов В. Б., Грагеров И. П., Охлобыстин О. Ю.* Ж. орган. химии, 1979, т. 15, № 10, с. 2246.

Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова

Поступила в редакцию 14.IX.1983

УДК 541.64:536.7

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ БЛОЧНЫЙ ПОЛИУРЕТАН — ДИМЕТИЛФТАЛАТ

Петьков В. И., Рабинович И. Б., Зарудаева С. С.

Данная работа является частью исследования модификации свойств блочного полиуретана путем смешения его с другими полимерами и пластификации и посвящена калориметрическому изучению фазового состава системы блочный полиуретан (БПУ) — диметилфталат (ДМФ).

БПУ марки ТПУ-14МЭ (ТУ 6-05-221-526-80) получали сополимеризацией в массе 4,4′-дифенилметандиизоцианата (МДИ), 1,4-бутиленгликоля (БГ) и олигоэтиленбутиленгликольадипината (ОЭБА) с M=2200, взятых в мольном отношении 4 : 3 : 1 соответственно. Элементный анализ БПУ: найдено, %: C 61,9; H 7,0; N 3,4; O 27,7; вычислено, %: C 61,5; H 6,9; N 3,2; O 28,4. ДМФ марки ч. дополнительно очищали по методике [1], фракционировали в вакуумной колонке при 2,67 кПа и отбирали фракцию, кипевшую при 435 К. Эта фракция имела при 293 К плотность 1189,3 кг·м$^{-3}$, показатель преломления n_D^{20} 1,5158, что соответствовало надежным литературным данным [2].

Образцы системы, содержавшие до 25 вес.% пластификатора, готовили смешением компонентов в пластографе Брабендера при 473 К. Образцы композиций, содержавшие более 25 вес.% ДМФ, готовили смешением компонентов и выдерживали смеси в термостате при 470 К в течение 4—6 ч.

Теплоемкость C_p° в области 80—330 К изучали в вакуумном адиабатическом калориметре [3] с погрешностью 0,5%. Прибор и методика ДТА описаны в работе [4]. Масса образцов в опытах по ДТА составляла (5—8)·10^{-4} кг, скорость нагревания 0,055 К·с$^{-1}$.

На кривых $C_p^\circ=f(T)$ и ДТА (рис. 1 и 2) исходного БПУ отчетливо проявляются две области расстеклования (225—250 и 310—325 К), что обусловлено гетерогенностью данного блок-сополимера [5, 6]. T_c фазы мягких блоков, образованных участками цепей ОЭБА, составляла 237 К; T_c фазы жестких уретановых блоков, образованных БГ и МДИ, 320 К. В области 450—520 К на кривой ДТА исходного БПУ обнаружены еще два эндотермических эффекта с максимумами при 470 и 506 К. Для выяснения природы этих аномалий было изучено влияние на них термической предыстории образцов полимера. Для образца БПУ, полученного