

УДК 541.64:547.82

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ ИОДА

Матнишян А. А., Арзуманян А. М., Арутюнян И. Л.

Исследованы закономерности синтеза полимеров пиридина и его производных в присутствии иода. Методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии, а также других физико-химических методов изучена их структура и свойства. Показано, что рост полимерной цепи осуществляется преимущественно по положениям  $\beta$  и  $\gamma$  пиридинового кольца. Полимерные комплексы обладают полупроводниковыми свойствами ( $\sigma = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ ), растворимы в органических растворителях, образуют пленки, стабильны на воздухе.

В последние годы интерес к органическим полупроводниковым материалам обусловлен новыми перспективами применения их в электронике, электротехнике, радиотехнике, в качестве преобразователей солнечной энергии, электродных материалов в источниках тока, фото- и рентгеновской литографии и т. д. Из большого числа известных органических полупроводниковых материалов ароматические производные, легированные акцепторами, оказались устойчивыми к действию кислорода и обладают высокой фоточувствительностью [1, 2].

Иод в растворе пиридина и его производных легко образует молекулярные комплексы с переносом заряда, структура и свойства которых достаточно хорошо исследованы [3, 4]. Нами обнаружено, что при нагревании некоторых ароматических соединений, в том числе и пиридина, в присутствии иода образуются полимерные комплексы, обладающие полупроводниковыми свойствами [5, 6].

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей синтеза, структуры и свойств полимерных комплексов пиридина (ПКП) и его производных.

ПКП синтезировали при нагревании пиридина в присутствии избытка иода. Уменьшение концентрации иода  $< 1$  моля на 1 моль мономера затрудняет процесс, что, очевидно, связано с образованием мономолекулярного комплекса пиридина с иодом в начальной стадии реакции, поэтому дальнейшее увеличение концентрации иода до мольного соотношения иод : пиридин-1,5 приводит к резкому увеличению выхода ПКП (рис. 1, а). Повышение концентрации иода больше 2 молей на 1 моль мономера существенно не влияет ни на выход, ни на содержание иода в полимере. Образование ПКП начинается при  $160^\circ$ , однако оптимальной температурой является  $190^\circ$ . В пределах  $180-200^\circ$  наблюдается значительное повышение выхода ПКП (рис. 1, б) с возрастанием содержания иода в продуктах реакции, которое при  $200^\circ$  достигает 80% (рис. 2). Выход полимерного комплекса достигает максимального значения через 3 ч (рис. 1, в); увеличение времени полимеризации не приводит к заметному изменению как выхода, так и состава комплекса.

По данным ИК-спектров в ПКП присутствуют полосы поглощения, характерные для пиридинового кольца: валентные колебания  $C=C$ ,  $C=N$  в области 1470, 1600, 1030  $\text{см}^{-1}$ ; деформационные  $C-H$  в области 750, 990, 1150  $\text{см}^{-1}$  и валентные  $C-H$  в области 3060  $\text{см}^{-1}$ . О сохранении пиридинового кольца свидетельствует также наличие в УФ-спектрах характерных полос поглощения в области 252, 259, 265 нм. На ЯМР-спектрах

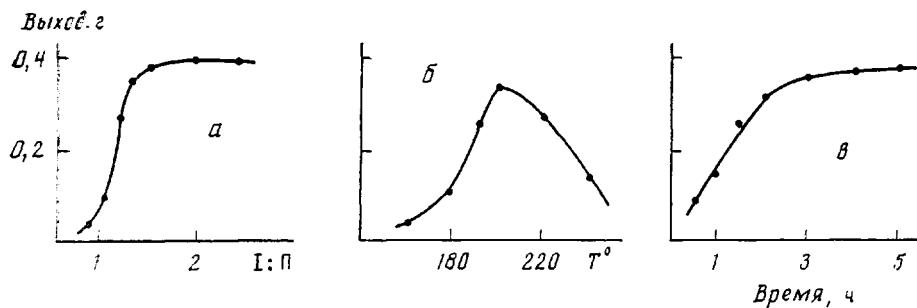


Рис. 1. Зависимость выхода ПКП от концентрации иода (а), температуры (б) и продолжительности реакции (в). а: 200°, 2 ч; б: I<sub>2</sub> : пиридин = 1,5, 2 ч; в: I<sub>2</sub> : пиридин = 1,5, 200°. П – пиридин

присутствуют сигналы протонов пиридинового кольца всех трех групп:  $\alpha_{\text{H}}$  – 8,9;  $\beta_{\text{H}}$  – 8,0;  $\gamma_{\text{H}}$  – 8,5 м.д. Сравнение интегральных интенсивностей этих групп показало, что в процессе полимеризации уменьшается интенсивность резонансных линий  $\beta$  и  $\gamma$  протонов. Эти данные в совокупности с результатами ИК-спектров (присутствие полос, характерных для  $\beta$  и  $\gamma$  замещенных пиридинов ( $\beta$  – 780, 1050, 1240 см<sup>-1</sup>,  $\gamma$  – 800, 830 см<sup>-1</sup> [7, 8]) указывает на то, что рост полимерной цепи осуществляется преимущественно по положениям  $\beta$  и  $\gamma$ .

Полимеризация пиридинина в присутствии иода сопровождается выделением НІ. Исходя из этого, мы попытались идентифицировать в продуктах реакции пиридиний-иодид или полипиридиниевую соль. Из реакционной среды методом сублимации выделен и идентифицирован пиридиний-иодид. Полученные результаты позволили предположить возможность существования полимера и в солевой форме, подтверждением которого явилось присутствие в ИК-спектрах полимерных комплексов полос поглощения, характерных для пиридиний-иодида: 880, 1190, 1320, 1380, 1540, 1640 см<sup>-1</sup>. Дополнительным подтверждением этому являются данные ПМР-спектров, в которых резонансные линии протонов всех трех групп смещаются в сторону слабого поля:  $\Delta\nu_{\alpha}$  – 17;  $\Delta\nu_{\beta}$  – 50 и  $\Delta\nu_{\gamma}$  – 60 Гц. Подобное (более сильное) смещение резонансных линий протонов наблюдается в ПМР-спектрах пиридиний-иодида:  $\Delta\nu_{\alpha}$  – 48;  $\Delta\nu_{\beta}$  – 82 и  $\Delta\nu_{\gamma}$  – 106 Гц.

По данным элементного анализа для ПКП на 1 звено полимера приходится в среднем 1 моль иода, в то время как на образование полипиридиний-иодида необходимо всего 0,5 моля иода. Если учесть, что в ИК-спектрах не обнаружены полосы поглощения связи С–І, можно утверждать, что 0,5 моля иода расходуется на образование комплекса с полимерной фазой.

При обработке ПКП раствором щелочи, содержание иода падает до 7 %, при этом в ИК-спектрах исчезают полосы поглощения, характерные для пиридиний-иодида, уширяются полосы поглощения пиридинового кольца, появляется сильный фон в ближней ИК-области. В ПМР спектрах также наблюдается уширение резонансных линий протонов. Уменьшение содержания иода в ПКП приводит к снижению растворимости в органических растворителях: при содержании иода в ПКП ниже 45 % теряется растворимость в ТГФ, а ниже 15 % в ДМФА. Значение удельной электропроводности при этом уменьшается от 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-12</sup> Ом<sup>-1</sup>/см.

Вероятно, приведенные явления связаны с увеличением блоков эффективного сопряжения в полимерной цепи и возрастанием межмолекулярного взаимодействия в результате разрушения КПЗ с иодом, а также солевой формы полимера, что наблюдалось ранее на ряде других полисопряженных систем [9].

При допировании полипиридинина, обработанного щелочью, содержание иода растет от 7 до 24 %, при этом ПКП вновь приобретает растворимость в органических растворителях.

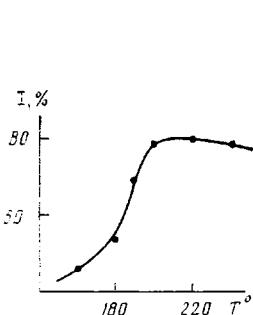


Рис. 2

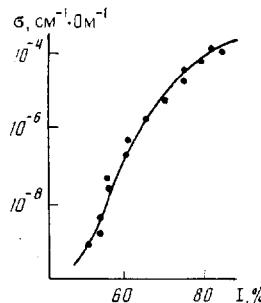


Рис. 3

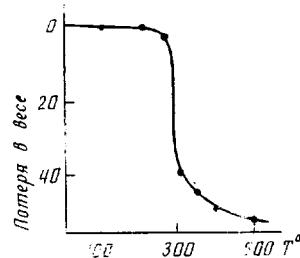


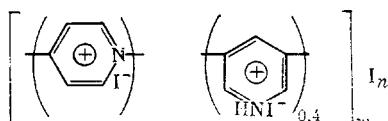
Рис. 4

Рис. 2. Зависимость содержания иода в ПКП от температуры полимеризации. Здесь и на рис. 3 и 4  $I_2$ : пиридин=1,5, время реакции 2 ч

Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности ПКП от содержания иода,  $200^\circ$

Рис. 4. Кривая динамического термогравиметрического анализа ПКП, полученного при  $200^\circ$

Таким образом, на основании физико-химических исследований сделан вывод, что имеет место дегидрополиконденсация пиридина по положениям  $\beta$  и  $\gamma$ , приводящая к структуре



Соотношение  $\beta$  и  $\gamma$  замещенных звеньев в полимере, равное 0,4, найдено из интегральных интенсивностей резонансных линий ПМР-спектров.

Следует отметить, что  $\gamma$ -полипиридиний хлорид был получен ранее ониевой полимеризацией  $\gamma$ -хлорпиридина в присутствии кислот [9].

Полученные ПКП аморфны, растворимы в ДМФА, ДМСО, ТГФ, молекулярная масса по данным криоскопических измерений порядка  $2 \cdot 10^3$ . Методом дробного осаждения удалось выделить растворимую в спирте низкомолекулярную фракцию черного цвета с  $M \sim 600$ , обладающую высокой степенью кристалличности. ПКП парамагнитны, концентрация парамагнитных центров порядка  $10^{18}$  спин/г, с шириной сигнала 9,2 Э. Из растворов методом полива удается формировать пленки на различных подложках. Удельная электропроводность пленок растет с увеличением содержания иода в полимерном комплексе до 80% и достигает значения  $\sigma = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$  (рис. 3).

ПКП по данным ТГА устойчивы на воздухе до  $250^\circ$  (рис. 4), а при  $500^\circ$  потеря в весе составляет 50%, при этом содержание иода в полимере в процессе деструкции до  $350^\circ$  не меняется.

Кроме пиридина удалось вовлечь в указанную реакцию ряд его производных: некоторые свойства образующихся полимеров приведены в таблице.

#### Полимеры на основе производных пиридина

Мономер	Выход по мономеру, %	Содержание иода в полимере, %	Удельная электропроводность, $\sigma, \text{Ом}^{-1}/\text{см}$
2,5-Лутидин	50	80,8	$10^{-7}$
2,4,6-Колидин	30	57,0	$10^{-10}$
2-Пиколин	24	50,3	$10^{-10}$
2,3-Лутидин	22	50,0	$10^{-9}$
3-Пиколин	21	55,1	$10^{-10}$
2,6-Лутидин	9,5	70,4	$10^{-8}$

В ряду исследуемых соединений активность мономеров растет от 2,6-лутидина к 2,5-лутидину. Полученные полимеры — порошки от темно-коричневого до черного цвета, устойчивые на воздухе и растворимые в ДМФА.

ИК-спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в тонких пленках и в таблетках с КВг. Спектры ПМР — на спектрометре «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц с внутренним эталоном ТМС в  $d_6$ -ДМСО. Спектры ЭПР полимеров регистрировали на спектрометре E-2 «Varian», эталон ДФПГ. УФ-спектры снимали на спектрометре «Spekord», растворитель этанол, тексан, концентрация  $10^{-3}$  моль/л.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Данные динамического ТГА получены на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин. Электропроводность полимерных образцов в виде прессованных таблеток (давление 15 МПа) или пленок измеряли на терраометре Е6-13.

Молекулярную массу полимеров определяли криоскопическим методом в бензole и по методу Раста.

Чистоту и индивидуальность мономеров определяли методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД газ-носитель — гелий, стационарная фаза — 10% ПЭГ-2000. Иод очищали сублимацией.

Полимеризацию пиридина проводили в стеклянных запаянных ампулах с предварительной дегазацией ( $10^{-2}$  мм рт. ст.) в среде инертного газа — аргона или гелия. В ампулу помещали 0,4 г (0,005 моля) пиридина или от 0,4 г (0,0015 моля) до 3,2 г (0,0126 моля) иода и нагревали в вертикальной печи в динамическом режиме со скоростью 5 град/мин до достижения необходимой температуры ( $160$ — $240^\circ$ ), затем выдерживали при этой температуре от 0,5 до 5 ч. Полимеры очищали экстракцией бензолом в аппарате Сокслета в течение 20 ч с последующей дополнительной очисткой вакуум-откачкой (1 мм рт. ст.) до постоянного веса.

Полимеризацию николинов, лутидина и колидина проводили по описанному выше методу при  $200^\circ$ , мольное соотношение иод: мономер = 1,5, продолжительность 2 ч.

Щелочную обработку ПКП проводили концентрированным раствором едкого кали в течение 3 сут при комнатной температуре, затем промывали дистиллированной водой и сушили. Дополнительное допиривание полимера, содержащего 7% иода, проводили в парах иода в течение 30 сут.

Пиридиний-иодид выделяли сублимацией из реакционной массы ( $160^\circ$ , 1 мм рт. ст.) с дальнейшей перекристаллизацией из воды с выходом 23% по мономеру;  $T_{\text{пл}}=268^\circ$  [10].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Wilhelm W. G.* // Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 244.
2. *Nagatomo T., Honma T., Tamamoto G., Negishi K.* // J. Appl. Phys. Japan. 1983. V. 22. № 5. P. 275.
3. *Singh S. S., Saxena G. P.* // Indian J. Chem. 1970. V. 8. № 12. P. 1116.
4. *Tilquin B., Lambert L.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 84. № 1—4. P. 84.
5. *Матнишян А. А., Арутюнян Н. Л., Арзуманян А. М.* // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 11. С. 728.
6. *Матнишян А. А., Арутюнян Н. Л., Григорян Л. С., Овчинников А. А.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 272. № 5. С. 1149.
7. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 398.
8. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры. М., 1965.
9. *Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хугорова Г. В.* Химия полисопряженных систем. М., 1972. С. 99; *Берлин А. А., Разводовский Е. Ф., Королев Г. В.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 10. С. 1838.
10. Словарь органических соединений. Т. 3. М., 1949. С. 553.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института химических реагентов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
18.VI.1986

## POLYMERIZATION OF PYRIDINE AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF IODINE

Matnishyan A.A., Arzumanyan A. M., Arutyunyan I. L.

### Summary

The regularities of synthesis of polymers of pyridine and its derivatives in the presence of iodine have been studied. Their structure and properties have been studied by IR-, UV-, NMR-spectroscopy and other physico-chemical methods. The growth of a polymer chain is shown to proceed presumably via  $\beta$ - and  $\gamma$ -positions of the pyridine ring. Polymer complexes have the semiconductor properties ( $\sigma = 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), are soluble in organic solvents, form films, are stable in air.