

меньшей подвижности, то введение ФГЭ при  $c < 0,3$  приводит к понижению  $P_c$  за счет того, что более подвижному ансамблю соответствуют преимущественно протоны дефектных фрагментов структуры (концов цепи, монофункциональных узлов и цепей, связанных с узлами пониженной функциональности). В этих условиях ансамблю менее подвижных протонов соответствуют не только тетрафункциональные узлы, но и узлы более низкой функциональности, а также цепи, связанные с узлами  $Y_1$  и  $Y_4$ . Этот вывод хорошо согласуется с наблюдаемым ростом значений  $T_{2c}$  (рис. 1). При дальнейшем росте  $c$  от 0,3 до 0,7 резко повышается доля протонов в дефектных элементах структуры (табл. 1) и увеличивается их вклад в населенность подвижного ансамбля протонов (табл. 1, рис. 3).

Как видно, использованные в работах [1–3] (рассмотренные выше) представления о природе крупномасштабной подвижности кинетических единиц подтверждаются на полимерах с высокой концентрацией протонов в узловых фрагментах. Согласие модельных представлений с экспериментом свидетельствует о том, что гетерогенность спин-системы тесно связана со структурно-кинетической неоднородностью полимера. Полученные результаты подчеркивают также то обстоятельство, что одни и те же спин-подсистемы, соответствующие протонам различных кинетических единиц (узловых фрагментов, концов цепи, междуузловых фрагментов различной связанности), могут входить в состав как менее, так и более подвижного ансамбля, в зависимости от соотношения этих единиц. Привлечение статистических методов моделирования, учитывающих взаимное влияние фрагментов сетки, позволяет провести надежное соотнесение отдельных «фаз» протонов, отличающихся по подвижности, с элементами топологической структуры. Этот подход дает возможность контролировать изменение структурной неоднородности полимеров, что важно для реализации оптимальных свойств материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Закиров И. Н., Парамонов Ю. М., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1047.
2. Закиров И. Н., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Смирнов Ю. Н., Ефремова А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
3. Jrzak V. I., Lantsov V. M., Rosenberg B. A. // Crosslinked Epoxis/Ed. by Sedlaček B., Kahovec I. Berlin, 1987. P. 359.
4. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М., 1979. С. 248.
5. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шеевлев В. А., Лишанский И. С., Балакина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
19.V.1988

УДК 541.64:542.954

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГООКСИХИНОЛИНА

Рагимов А. В., Мустафаева Ш. И., Мамедов Б. А.

Известно, что селективность 8-оксихинолина (ОХ), широко применяемого для избирательного выделения и определения различных металлов [1], после олигомеризации заметно растет [2, 3]. Учитывая это, а также возможность применения высокомолекулярных соединений с оксихинолиновыми звеньями в качестве комплексообразователей и физиологически активных веществ пролонгированного действия [4], нами предпринята

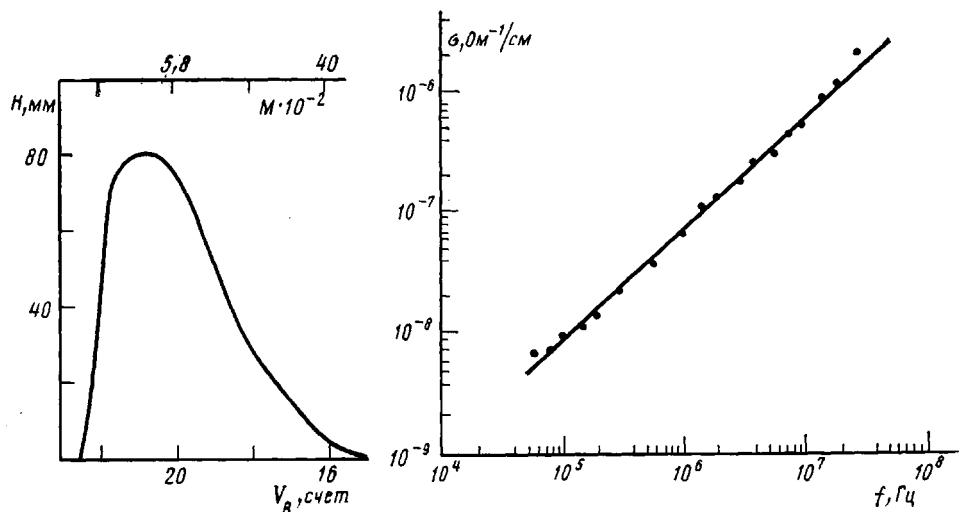


Рис. 1

Рис. 1. Кривая ММР олигооксихинолина

Рис. 2. Частотная зависимость электропроводности ООХ при 293 К

попытка синтеза олигооксихинолина (ООХ) с системой сопряженных связей путем окислительной поликонденсации. Благодаря структурной особенности ООХ, содержащего реакционноспособные группы OH и гетероароматические циклы в цепи полисопряженных связей, можно направленно регулировать его электрофизические, магнитные и другие свойства.

Данное сообщение посвящено результатам исследования условий и продуктов окислительной поликонденсации ОХ перекисью водорода в присутствии  $\text{FeSO}_4$  в качестве катализатора.

Окислительную поликонденсацию ОХ осуществляли в термостатируемой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром. В колбу загружали 0,021 моля ОХ (ч.д.), 25 мл этилового спирта и  $3,95 \cdot 10^{-3}$  моля  $\text{FeSO}_4$  (2% от массы мономера). Реакционную смесь нагревали до заданной температуры и при перемешивании добавляли 2,13 мл 30%-ного водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,021 моля). По завершении реакции остаток мономера отгоняли с помощью водяного пара. Выпавший олигомер отделяли фильтрованием и сушили в вакууме (13,3 Па) при 373 К до постоянного веса.

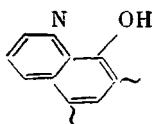
Содержание гидроксильных групп олигомера определяли ацилированием [5]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Спекорд» из пленок олигомера, нанесенных на монокристалл  $\text{NaCl}$  и УФ-спектры – в водных и спиртовых растворах. ММР и ММ олигомеров определяли на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» [6]. Термомеханические и термогравиметрические кривые снимали на приборе Канавца и дериватографе фирмы МОМ.

Исследование реакции между ОХ и пергидролем в спирте показало, что она в температурном интервале 323–343 К протекает лишь только в присутствии  $\text{FeSO}_4$ . При этом реакционная смесь окрашивается в темно-коричневый цвет и наблюдается образование олигомерных продуктов, что подтверждается результатами ГПХ-анализа. Согласно кривой ММР (рис. 1), олигомер ОХ характеризуется низкими значениями  $\bar{M}_n = 300–330$ ,  $\bar{M}_w = 400–450$  и полидисперсностью 1,3–1,4. В составе ООХ преобладает фракция с  $n=4–6$ . Однако ООХ включает также высокомолекулярную фракцию с  $M=(4–8) \cdot 10^3$ . Обнаруживается рост высокотемпературной фракции ООХ с увеличением количества окислителя и катализатора в реакционной среде.

ООХ размягчается под нагрузкой ( $1,59 \text{ кг}/\text{см}^2$ ) при 323–353 К. Он растворяется в ДМФА, хинолине, уксусной кислоте и водных растворах

щелочей и минеральных кислот. Последнее, очевидно, обусловлено образованием алкоголятов  $\text{OOX}$  и солей по третичному азоту.

В ИК-спектре  $\text{OOX}$  в области внеплоскостных деформационных колебаний ароматических групп СН имеются полосы поглощения при 718, 736, 788, 808 и  $890\text{ cm}^{-1}$ . Наибольшая интенсивность характерна для полос при 788 и  $808\text{ cm}^{-1}$ , которые относятся к трем и двум соседним незамещенным группам СН [7]. Полоса поглощения при  $890\text{ cm}^{-1}$  вызвана изолированными группами СН в ароматических ядрах  $\text{OOX}$ . На основе этих данных, а также известных литературных сведений о направлении окислительной поликонденсации фенолов [8] и распределении неспаренных электронов в ароматическом ядре ароксирадикалов [9] можно заключить, что при образовании макромолекул в процессе поликонденсации полисочетание ароматических ядер  $\text{OХ}$  происходит преимущественно в положениях 5 и 7. Полосы поглощения связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{N}$  хинолинового цикла в области 1510, 1565, 1590 и  $1624\text{ cm}^{-1}$ , валентных колебаний СН при  $3040\text{ cm}^{-1}$ , гидроксильных групп при 1200,  $3340\text{ cm}^{-1}$  вместе со способностью полученного олигомера взаимодействовать с щелочами и минеральными кислотами подтверждают, что он состоит из оксихиноловых звеньев



Данное заключение подтверждается также результатами элементного анализа (содержание азота 9,27%) и определения гидроксильных групп (9,5–11,7%).

Способность  $\text{OХ}$  образовывать N-окиси при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}_2$  [10] и полоса поглощения при  $1270\text{ cm}^{-1}$ , обнаруженная в ИК-спектре  $\text{OOX}$  позволяют допустить образование в его составе групп  $\text{N}-\text{O}$ . Вolumетрический анализ показал, что действительно в составе полученного олигомера содержится 1,9–2,8% слабосвязанного кислорода, который в кислой среде легко удаляется из олигомера.

Из-за электроноакцепторной способности третичного азота гидроксильные группы  $\text{OХ}$  при окислении значительно менее реакционно-способны, чем его ароматический аналог  $\alpha$ -нафтол. Тем не менее изучение реакции взаимодействия  $\text{OХ}$  с пергидролем в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  позволило выбрать оптимальные условия, при которых максимальный выход олигооксихинолина (таблица) достигает 92,8%. При этом установлено ускоряющее влияние температуры, катализатора и особенно окислителя на выход олигомера. Благодаря низкой энергии активации разложения перекиси водорода в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  [11] увеличение температуры до 343 К существенно не влияет на выход  $\text{OOX}$ . Значительный рост выхода  $\text{OOX}$  наблюдается при повышении мольного соотношения мономера и окислителя от 1,9 до 2,6 и четырехкратного увеличения концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ .

Реакция окислительной поликонденсации  $\text{OХ}$  практически завершается в течение 5–7 ч. Далее в течение 14 ч выход олигомера практически не меняется. Опыты показали заметно меньшую эффективность *n*-бутилового спирта в качестве растворителя по сравнению с этианолом при синтезе  $\text{OOX}$ .

$\text{OOX}$  имеет достаточно высокую стабильность при термоокислительной деструкции, и в динамическом температурном режиме потери в весе для него при 473 и 673 К составляют 3 и 21% соответственно.

Благодаря наличию системы полисопряженных связей  $\text{OOX}$  проявляет полупроводниковые свойства. Удельная электропроводность его на постоянном токе при 293 К составляет  $\sim 10^{12}\text{--}10^{13}\text{ }\Omega\text{-}1/\text{см}$  и с повышением

**Влияние условий окислительной поликонденсации ОХ в этиловом (опыты 1–12) и *n*-бутиловом (опыты 13–18) спиртах на выход олигомера ( $\text{Ox}_0=0,69 \text{ моль/л}$ )**

Опыт, №	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$[\text{FeSO}_4]_0 \cdot 10^2$	T, K	Время, ч	Выход, %
	моль/л				
1	0,70	0,66	323	5	6,4
2	0,70	0,66	333	5	17,1
3	0,70	0,66	343	5	22,0
4	1,40	0,66	343	5	52,6
5	1,40	0,33	343	5	19,0
6	0,70	1,32	343	5	37,1
7	1,40	1,32	343	5	54,9
8	1,80	1,32	343	5	92,8
9	1,40	0,66	343	3	19,3
10	1,40	0,66	343	4	40,0
11	1,40	0,66	343	7	73,5
12	1,40	0,66	343	14	74,0
13	0,70	0,66	348	5	22,6
14	0,70	0,66	358	5	22,8
15	0,70	0,66	371	5	23,0
16	0,70	1,32	371	5	40,0
17	1,40	1,32	358	5	62,3
18	1,80	1,32	358	5	67,6

температуры увеличивается по экспоненциальному закону. Электропроводность олигооксихинолина на переменном токе σ при комнатной температуре с ростом частоты f увеличивается по степенному закону  $\sigma = af^{0,9}$ , где a – коэффициент пропорциональности (рис. 2); на частоте 10 МГц σ достигает  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ . Установлено, что при дапировании олигооксихинолина I<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub> или окислении его молекулярным кислородом в щелочной среде, электропроводность его на постоянном токе можно целенаправленно варьировать в интервале  $10^{-13} \text{--} 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А. В., Елинсон С. В. Оксихинолин. М., 1979. 328 с.
2. Аристов Л. И., Константинов В. В. // Изв. Томск. политехн. ин-та, 1964. Т. 126. С. 23.
3. Philips J. P., Deye I. F. // Analyt. chim. acta. 1960. V. 23. P. 131.
4. Иванников А. Г., Попов Б. А., Парфенова И. М., Балакин В. М., Глухих В. В. // Хим.-фармацевт. журн. 1978. Т. 12. № 2. С. 34.
5. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. И. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 127.
6. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 601.
7. Беллами Л. Ивфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
8. Рагимов А. В., Рагимов И. И., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 37.
9. Stone T. I., Waters W. A. // J. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 213.
10. Murase I., Demura Y. // Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. C. 1961. V. 4. P. 175.
11. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. 367 с.

Институт хлорорганического  
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию  
9.VI.1988