

О ПОЛИМЕРАХ С КЛЕШНЕВИДНЫМИ СВЯЗЯМИ, ПРОИЗВОДНЫХ 8-ОКСИХИНОЛИНА

Л. И. АРИСТОВ, В. В. КОНСТАНТИНОВ

(Представлено профессором доктором химических наук Л. П. Кулевым)

В последние годы внимание исследователей привлекают соединения с клешневидными связями, способные образовывать термостойкие полимерные соединения [1, 2].

В настоящей работе для получения полимера с клешневидными связями использовался 8-оксихинолин. Известно, что 8-оксихинолин образует внутрикомплексные соединения с целым рядом металлов. С другой стороны, еще Манассе в 1894 г. показал, что 8-оксихинолин способен вступать в реакцию с формальдегидом, образуя метилольные производные [3]. Гансом Шуллером в 1913 г. было показано, что при обработке 8-оксихинолина формальдегидом с серной кислотой получается сернокислая соль диоксихинолилметана, которая может быть переведена в основание обработкой содой или другим реагентом [4]. Проводя реакцию конденсации 8-оксихинолина с формальдегидом, мы получили новолачного типа смолу, со средним молекулярным весом 630 (по Расту), с температурой каплепадения по Уббелюде 124°. Реакция поликонденсации осуществлялась при количествах формальдегида и 8-оксихинолина 6 : 7 в присутствии катализаторов соляной или щавелевой кислот, взятых в 1—3% от веса 8-оксихинолина. Полученная смола растворима в щелочных растворах, в соляной кислоте, слабо растворяется в спиртах, ацетоне, лучше в диоксане.

Пленки в тонком слое имеют светло-зеленый оттенок, в толстом—темно-зеленый. При взаимодействии раствора смолы в органическом растворителе с солью металла (Cu, Zn, Zr) немедленно выпадают хлопьевидные окрашенные осадки, в то время как 8-оксихинолин в этих же условиях дает цветные растворы с выделением кристаллических осадков.

При взаимодействии смолы с ацетилацетонидом меди получают темно-зеленые порошки, которые не растворяются в щелочных растворах, обычных растворителях, очень слабо в диоксане, но хорошо растворяются в соляной кислоте. При высаживании солянокислого раствора такого комплекса в водную щелочную среду образуются снова окрашенные осадки.

При введении в смолу небольшого количества металла в виде ацетилацетонида получают термоплавкие смолы с т. пл. 290—300°C. При введении металла, рассчитанного на полное связывание всех клешневидных групп в смоле, получают неплавкие соединения, разлагающиеся при высоких температурах. При температуре 350° вся масса постепенно начинает раскаляться, причем этот процесс продолжается без подвода тепла. Продукты этой реакции нами подробно не исследованы.

О строении получаемой новолачной смолы можно судить на основании качественной характеристики спектров поглощения в инфракрасной области. Инфракрасные спектры записывались на приборе ИКС-11, модернизированном ст. инженерами Сальским В. А. и Константиновым В. В. для записи с помощью потенциометра по схеме, предложенной проф. Татевским с сотрудниками [5]. Спектры поглощения были сняты для самого 8-оксихинолина, его комплекса с медью, полученной смолы, смолы, обработанной металлом с неполным введением металла, и обработанной металлом с полным связыванием всех клешневидных групп (рис. 1а, б, в).

Спектр 8-оксихинолина снят в гексане и в кристаллическом состоянии между двумя пластинками из КВг.

Спектр смолы снят с пленки, нанесенной на подложку из NaCl. Спектр смолы, обработанной частично металлом, снят с пленки на подложке из NaCl.

Спектр кселатного полимерного комплекса снимался в вазелиновом масле.

Ширина щели для призмы из NaCl была — 0,300 мм для области 900—1200 см^{-1} и 0,170 мм — 1200—1600 см^{-1} . Для призмы из LiF — соответственно 0,345 мм для области 3200—3500 см^{-1} .

Наличие в 8-оксихинолине поглощения при $3407 \text{ см}^{-1} \pm 10 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие гидроксильной группы, которая полимеризована водородной связью [6]. В спектре 8-оксихинолина в гексане также наблюдается полоса при $3418 \text{ см}^{-1} \pm 10 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести за счет колебаний гидроксильной группы.

В комплексе 8-оксихинолина с медью эта полоса отсутствует. Полосы поглощения в 8-оксихинолине при частотах $1508 \text{ см}^{-1} \pm 5 \text{ см}^{-1}$, $1582 \text{ см}^{-1} \pm 5 \text{ см}^{-1}$ вызваны колебаниями $\text{C}=\text{C}$ и $-\text{C}=\text{N}$ [6].

В спектрах смолы наблюдается полоса поглощения в области $3320 \text{ см}^{-1} \pm 10 \text{ см}^{-1}$, которую следует приписать гидроксильной группе, и две полосы в области $2915 \text{ см}^{-1} \pm 10 \text{ см}^{-1}$ и $2840 \text{ см}^{-1} \pm 10 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для группы $>\text{CH}_2$. Наблюдается полоса незначительной интенсивности для группы $-\text{OH}$ в смоле, частично обработанной медью, и полосы для групп $>\text{CH}_2$. Связей эфирного типа в исследованных соединениях не обнаружено.

Эти данные показывают, что полученная смола новолачного типа должна изображаться схемой, которая предложена А. А. Ваншейдтом для феноло-альдегидных смол [7], т. е. молекулы 8-оксихинолина связываются между собой через метиленовый мостик. Предположение других авторов, что в смолах новолачного типа могут быть связи эфирного характера, нами, на основании спектров поглощения, не подтверждено.

Из предварительных данных можно сделать вывод о перспективности поисков термостойких полимеров с клешневидными связями среди

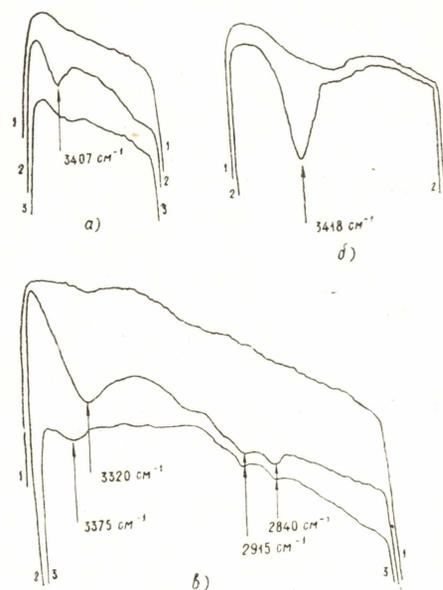


Рис. 1. Непосредственная запись инфракрасных спектров поглощения: а) 1 — вазелинового масла; 2—8 — оксихинолина в вазелиновом масле; 3 — медного комплекса 8-оксихинолина в вазелиновом масле; б) 1 — гексана; 2—8 — оксихинолина в гексане; в) 1 — подложка из NaCl; 2 — пленки 8-оксихинолинформальдегидной смолы; 3 — пленки смолы, частично обработанной металлом.

производных оксихинолина. Полученная смола, как нам кажется, после
детальных аналитических исследований может найти применение и в
аналитических целях для осаждения ряда тяжелых металлов, а также
в качестве ионитов и лакокрасочных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов. Успехи химии, XVII, 1259, 1959.
 2. Мартин К. Химия и технология полимеров, 5, 12, 1958.
 3. Mapasse, Ber. 27, 2049, 1894.
 4. H. Schuller, J. pract. Chem [2], 88, 180, 1913.
 5. Гатевский и др. ВМУ, серия математики, механики, 5, 233, 1957.
 6. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул, Иниздат, М., 1957.
 7. А. А. Ваншейдт. Пром. органической химии, 7, 385, 1937.
-