DOI: 10.17117/na.2016.03.03.384

Поступила (Received): 30.03.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.03.03.384.pdf>

Дзараева Л.Б., Егоров Д.И., Гусалова М.И.
Полистирол, модифицированный
пиридиниевыми катионами

Dzaraeva L.B., Egorov D.I., Gusalova M.I.
Polystyrene modified with pyridinium cations

В настоящей работе мы сообщаем о модифицировании низкомолекулярного полистирола пиридиниевыми катионами взаимодействием пара-иодполистирола, содержащего 75% иодированных звеньев и пиколината калия с последующей кватернизацией полученного полимера диметилсульфатом.

Изучены электрохимические и проводящие свойства полученного полимера

Ключевые слова: редоксит, проводящие полимеры, модифицирование, кватернизация

Дзараева Людмила Батразовна

Кандидат химических наук, доцент

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

г. Владикавказ, ул. Ватутина, 46

Егоров Дмитрий Игоревич

Ассистент

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

г. Владикавказ, ул. Ватутина, 46

Гусалова Мадина Израиловна

Магистрант

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

г. Владикавказ, ул. Ватутина, 46

In this work we report the modification of low molecular weight polystyrene with pyridinium cations, by means of interaction between iodinated polystyrene containing 75% of iodinated units and potassium picolinate, with subsequent quaternization of the polymer thus obtained with dimethylsulfate. The conductivity and electrochemical properties of the obtained polymer had been investigated

Key words: redoxite, conductive polymers, modification of polymers, quaternization

Dzaraeva Lyudmila Batrazovna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

North-Ossetian state university named K.L. Khetagurov

Vladikavkaz, Vatutina st., 46

Egorov Dmitriy Igorevich

Assistant

North-Ossetian state university named K.L. Khetagurov

Vladikavkaz, Vatutina st., 46

Gusalova Madina Izrailovna

Master

North-Ossetian state university named K.L. Khetagurov

Vladikavkaz, Vatutina st., 46

Введение пиридиниевых катионов в боковые цепи полимеров открывает возможность получения стабильных макрополирадикалов и, далее, электронообменных смол (редокситов), которые могли бы быть использованы в качестве полимерных электролитов и ионообменных мембран. Модифицирование низкомолекулярного полистирола ($M_r \sim 3700$) пиридиниевыми катионами проведено взаимодействием *n*-иодполистирола с пиколинатом калия при участии в

качестве катализатора иодида палладия (II) PdI_2 в присутствии трифенилфосфина PPh_3 и оксида меди (I) Cu_2O [1]:

Рис. 1. Синтез поли-4-(2-пиридил)стирола

Исходный *n*-иодполистирол (I) по данным элементного анализа (41,7%) содержал 75% иодированных звеньев. Для получения редоксита полученный полимер – поли-4-(2-пиридил)-стирол был кватернизован диметилсульфатом в среде ДМФА:

Рис. 2. Кватернизация поли-4-(2-пиридил)стирола

Рис. 3. Схема электрохимического восстановления поли-4-(*N*-метил-2-пиридиний)-стирола

Полученный редоксит изучен методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и дифференциально – импульсной вольтамперометрии (ДИВ). Редоксит восстанавливается в две одноэлектронные волны с образованием на первой стадии относительно стабильного радикала ($E_{nk} = -1,05\text{ В}$), на второй стадии наблюдается образование нестабильного аниона ($E_{nk} = -1,8\text{ В}$). При окислении редоксита наблюдается одна необратимая волна, указывающая на образование муравьиной кислоты и сульфат иона SO_4^{2-} .

Рис. 4. Схема электрохимического окисления метилсульфат-иона в редоксите

Данные ЦВА подтверждены методом ДИВ.

Изучены проводящие свойства полученного редоксита(III): удельное объемное электросопротивление, Ом·см: $5,5 \cdot 10^4$, электропроводимость, см/Ом: $4,3 \cdot 10^{-4}$; электропроводность, Ом $^{-1}$ см $^{-1}$: $1,5 \cdot 10^{-4}$. Эти значения определены при постоянном напряжении по ГОСТ 6433.2-71 на образцах в виде диска диаметром 10 мм. Сравнение полученных данных с показателями для электропроводящих материалов приводит к выводу, что синтезированный редоксит является полупроводником.

Экспериментальная часть

Получение йодполистирола (I): растворили 5,2 г полистирола в 150 мл нитробензола, добавили 5,1 г йода, 1,9 г йодноватой кислоты, 5 мл CCl_4 (для смывания йода, возгоняющегося в процессе реакции) и 10 мл 50%-ной серной кислоты. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником при сильном перемешивании при температуре 90°С в течение 30 часов, затем всю смесь при интенсивном перемешивании прибавили по каплям к 1 л этанола, содержащего водный раствор H_2SO_3 для обесцвечивания избыточного йода. Полученный осадок отфильтровали, растворили в бензоле и переосадили метанолом. Получили твердое вещество бежевого цвета с т. разм. 264- 275°С. ИК (KBr): 600 см $^{-1}$ (C – I).

Получение поли-4-(2-пиридил)-стирола (II): смешали 2,18 г пиколоната калия, 1,04 г йодполистирола, добавили 179 мг PPh_3 , 161 мг йодистого палладия PdI_2 и 64,4 мг Cu_2O . Полученную смесь нагревали с обратным холодильником при температуре 190°С при постоянном перемешивании в течение 6 час. Полученный раствор вылили в воду. Осадок отфильтровали, промыли водой, затем этанолом и высушили, получили твердое вещество желтоватого цвета с т. разм. 283 -287°С. ИК (KBr): 1580см $^{-1}$ (C=N), отсутствует 600 см $^{-1}$ (C-I).

Получение метилсульфата поли-4-(N-метил-2-пиридиний)-стирола (III): к раствору 2г поли-4-(2-пиридил)-стирола в ДМФА добавили при интенсивном перемешивании по каплям диметилсульфат, осадок отфильтровали,

промыли водой, затем спиртом, высушили. Получили твердое вещество светло-коричневого цвета с т. разм. 291-298° С. ИК (KBr): 1485 см⁻¹ (≡N⁺).

Список используемых источников:

1. Haley C.K., Gilmore C.D., Stoltz B.M. *Tetrahedron*. 2013. Vol. 69. P. 5732–5736.
DOI: 10.1016/j.tet.2013.03.085

© 2016, Дзараева Л.Б., Егоров Д.И., Гусалова М.И.
Полистирол, модифицированный пиридиниевыми катионами

© 2016, Dzaraeva L.B., Egorov D.I., Gusalova M.I.
Polystyrene modified with pyridinium cations