

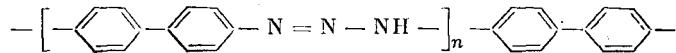
АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИТРИАЗЕНЫ

A. A. Берлин, B. I. Лиогонький, B. P. Парини

В предыдущих сообщениях [1—3] было описано получение линейных ароматических полимеров на основе *бис*-диазосоединений дифенила с различными заместителями в ароматическом ядре. Такие полимеры с непрерывной цепью сопряжения, стержневидной формой молекул и с вероятной склонностью к образованию хиноидной структуры оказались довольно термостойкими. Относительно малая длина полимерных цепей (средний мол. вес порядка 3000) объяснялась образованием в процессе реакции стабильных макрорадикалов с сильной делокализацией электронов по цепи сопряжения и малой реакционной способностью. На наличие неспаренных электронов указывали спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [3].

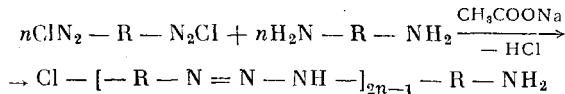
В литературе [4,5] имеются указания на то, что включение между бензольными кольцами $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{S}-$ и $\text{O}-$ групп не исключает взаимодействия π-электронов по структуре. Поэтому представляло интерес получение макромолекул, содержащих бензольные кольца, разделенные различными группами, и исследование их свойств, в основном связанных с наличием или отсутствием сопряжения.

Данное сообщение посвящено получению и исследованию ароматических политриазенов формулы



Такие вещества представляли интерес в связи с тем, что диазоаминогруппа, находящаяся между бензольными ядрами, характеризуется большой подвижностью протона [6].

Ароматические политриазены были получены нами взаимодействием солей *бис*-диазониев с диаминами в присутствии ацетата натрия.



Экспериментальная часть и обсуждение результатов

К охлажденному до 0° водноспиртовому раствору 2,3 г (0,0125 моля) бензидина и 12,6 г (0,1 моля) ацетата натрия при энергичном перемешивании приливали по каплям раствор соли *бис*-диазония, полученной из 2,3 г (0,0125 моля) бензидина. Реакцию проводили в токе аргона. После прибавления всего раствора соли *бис*-диазония перемешивание продолжали еще в течение 1 час. при охлаждении (температура $\leqslant 10^\circ$) и затем реакционную массу оставляли на ночь под аргоном. Бурый осадок отфильтровывали, промывали горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, спиртом и сушили в вакуум-экскаваторе. Выход 4,5 г, что составляет 92,5% от теории, считая на основное звено полимера.

Полимер представляет собой порошок кирпичного цвета. На холду он частично растворяется в анилине, ацетоне, бензоле, диоксане, пиридине, уксусном ангидриде, хинолине, хлороформе; полностью растворяется в диметилформамиде, концентрирован-

ной серной кислоте, муравьиной кислоте. При нагревании полимер полностью растворяется в пиридине, хинолине.

Экстракцией в аппарате Сокслета вещество разделено на две фракции. Растворимая фракция (36%) дает из ацетона хрупкие пленки. Фракция, не растворимая в ацетоне (64%), образует жесткие хрупкие пленки из диметилформамида. Растворимая в ацетоне фракция полимера плавилась в интервале температур 75–85°. При 90–100° начиналось бурное газовыделение; расплавленная масса всепенивалась и ползла по капилляру. Нерастворимая в ацетоне фракция полимера не плавилась. Нагревание в атмосфере аргона при 100° не приводило к потере веса, при 150° потеря в весе составляла 5,2%, при 200° — 20,2% (см. рис. 1). Из рис. 1 видно, что потеря веса при каждой температуре не превышает определенного предела. Это указывает на отсутствие прогрессирующего распада полимера при указанных температурах.

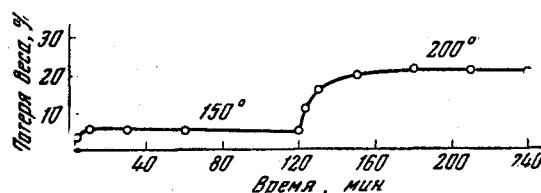


Рис. 1. Потеря веса во времени. Измерения проводили в токе аргона при 150 и 200°

ИК-спектры, снятые для двух фракций полимера, оказались идентичными и отличались лишь интенсивностью поглощения (более сильное поглощение для нерастворимой в ацетоне фракции полимера). Как и в случае полифениленов [1, 7], были обнаружены максимумы поглощения, характерные для чистого *пара*-замещения в бензольном кольце (1007–1015, 823 cm^{-1}). Максимумы поглощения в области 700–750 cm^{-1} близки к максимумам поглощения *пара*-кватерфенила [8]. Наличие в них расщепления указывает на зависимые колебания бензольных колец. Максимумы поглощения при 1250 и 1600 cm^{-1} свидетельствуют о наличии NH_2 -групп, а слабый максимум поглощения при 1540 cm^{-1} — о наличии NH -групп [9]. Остальные максимумы не идентифицировались¹.

Элементарный анализ нефракционированного полимера дал следующие результаты:

Найдено, %: C 74,02; H 5,00; N 20,01; Cl 0,86
Вычислено для основного звена. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ %: C 73,85; H 4,62; N 21,53.

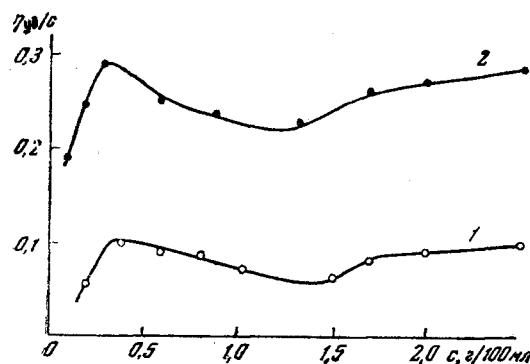
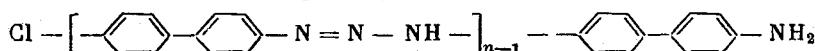


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов ароматических полигиазенов от концентрации (растворитель диметилформамид, вискозиметр Уббелоде, температура 20 \pm 0,02°):
1 — фракция полимера, растворимая в ацетоне; 2 — фракция, нерастворимая в ацетоне

Метод получения, исследование ИК-спектров, аномальный ход кривых вязкости (см. ниже) и результаты элементарного анализа дают возможность предположить линейную структуру полимера



Учитывая стехиометрическое соотношение бензидина и соли бисдиазония при синтезе, а также близкий к 100% выход полимера можно предполагать, что концевыми группами являются — Cl и — NH₂ в соот-

¹ Более подробная расшифровка ИК-спектров будет дана в другом сообщении.

ношении 1 : 1. Рассчитанный из этого условия и результатов анализа по хлору среднечисленный молекулярный вес составил около 4000.

Результаты измерения вязкости растворов обеих фракций полимера в диметилформамиде при 20° представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что для полигиазенов, как и для полизополифениленов [2, 3], имеет место аномальный ход кривых вязкости, что свидетельствует о жесткости молекул полимера и склонности их к ассоциации. Если экстраполировать значения $\eta_{уд}/c$ до $c = 0$ без учета аномального участка кривой, то получим значения характеристической вязкости $[\eta]_{раств} = 0,05$ и $[\eta]_{нераств} = 0,2$.

Для нефракционированного полимера и нерастворимой в ацетоне фракции наблюдалось электронное резонансное поглощение. Спектры ЭПР (рис. 3) представляли собой узкие (7—8 эрстед) симметричные синглеты довольно большой интенсивности с g -фактором свободного электрона и наложением более широкого (30—40 эрстед) сигнала с тем же g -фактором. Интегральная концентрация парамагнитных частиц на грамм вещества для нефракционированного полимера и нерастворимой в ацетоне фракции оказалась порядка 10^{19} . При понижении температуры до 77°К сигнал ЭПР не меняет своего характера, а его интенсивность растет по закону Кюри, т. е. для данного полимера парамагнитное состояние, по-видимому, является основным.

Жесткость полимерных молекул, проявляющаяся в аномалиях вязкости, и наличие сигнала ЭПР указывают на сохранение сопряжения по цепи, что согласуется с имеющимися литературными данными для мономерных соединений, в которых бензольные ядра разделены $-\text{CH}_2-$, \bar{S} и \bar{O} -группами [4, 5]. В случае $-\text{CH}_2$ -групп осуществляется σ , π -сопряжение, а в случае $-\bar{S}-$, \bar{O} , а следовательно, и \bar{N} —электроны π -связей



взаимодействуют со свободными электронными парами азота, кислорода и серы. Полученные нами ароматические полигиазены обладают небольшим значением магнитной восприимчивости с поправкой на диамагнитную составляющую ($\chi = 0,55 \cdot 10^{-6}$ на грамм вещества), мало зависящим от напряженности магнитного поля.

Для нерастворимой в ацетоне фракции полимера, образцы которой были таблегоированы при комнатной температуре, энергия активации электропроводности E в уравнении для проводимости $\sigma = \sigma_0 e^{E/kT}$ составляла 1 эв, а предэкспонента σ_0 около $50 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Для образца, полученного из той же фракции прессованием при 200° (выдержка 30 мин.), величина E составляла 1,3 эв, а σ_0 резко увеличивалась до $6 \cdot 10^6$. Высокое значение предэкспоненциального множителя позволяет получить при 200° проводимость порядка $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Выводы

1. Получены ароматические полигиазены, по-видимому, линейной структуры с повышенной по сравнению с мономерными гиазенами термостойкостью.

2. Аномалии вязкости позволяют сделать вывод о наличии ассоциации жестких макромолекул в растворах.

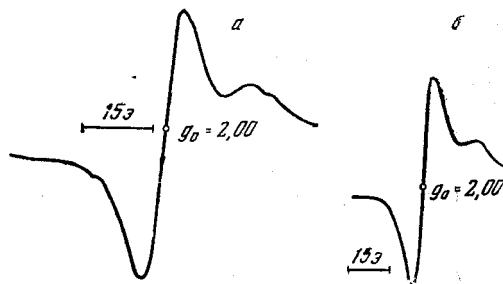


Рис. 3. Спектры ЭПР ароматических полигиазенов:
а—нефракционированного полимера; б—фракции, растворимой в ацетоне

3. Интенсивность и характер спектров ЭПР полимера указывают на сохранение сопряжения вдоль макромолекулы и наличие неспаренных электронов в основном состоянии вещества. Жесткость макромолекул, проявляющаяся в аномалиях вязкости, также подтверждает сохранение сопряжения.

4. При обычной температуре ароматические политриазены — практически изоляторы; при повышенных температурах электропроводность их значительно возрастает.

5. Описанный метод синтеза можно считать общим для производных ароматических политриазенов с различными заместителями в бензольном кольце.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 115.
3. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 1404, 1960.
4. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, Изв. высших учебн. завед., Химия и хим. технол., 1960, № 1, 99.
5. В. В. Воеводский, С. П. Соловьевников, В. М. Чубрикин, Докл. АН СССР, 129, 1082, 1959.
6. И. М. Коган, Химия красителей, Госхимиздат, Москва, 1956, стр. 121.
7. C. Margel, G. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.
8. J. E. Stewart, M. Hellman, J. Res. Nat. Bur. Standards, 50, 125, 1958.
9. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд. ин. лит., М., 1959, стр. 210.

AROMATIC POLYTRIAZENES

A. A. Berlin, B. I. Liogonkii, V. P. Parini

Summary

Aromatic polytriazenes, probably of linear structure, have been synthesized. Anomalous viscosities point out to association of the rigid macromolecules in solutions. The intensity and character of the EMR spectra of the polymer bears evidence of the preservation of conjugation along the macromolecule and of the presence of unpaired electrons in the ground state of the substance. At ordinary temperature the aromatic polytriazenes are practically isolators, but their electroconductivity considerably increases with increase in temperature.