

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1963

541.6.004.42

**О ПОЛУЧЕНИИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ**

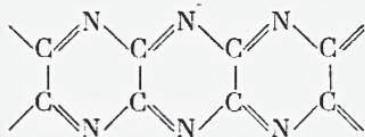
***Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель,
Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева***

В последнее время полимеры с системой сопряженных связей в основной цепи привлекают все большее внимание исследователей. Методами получения таких полимеров и исследованиям их свойств посвящен ряд работ советских [1, 2] и зарубежных авторов [3, 4]. В ряде работ [5, 6] было показано, что полимеры с системой сопряженных $-C=C-$ и $-C=N-$ связей обладают интересными электрофизическими, в частности полупроводниковыми, свойствами.

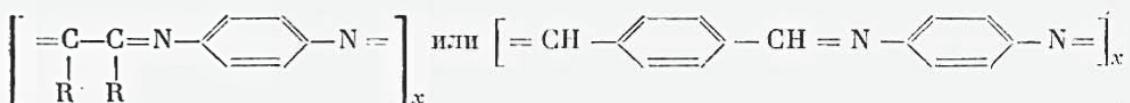
Ранее [7] мы уже обращали внимание на значение для процесса проводимости полимерных веществ наличия гетероатомов в основной цепи полисопряжения, в частности атомов азота, с их неподеленными электронами [8].

Для выяснения роли гетероатомов в основной цепи полисопряжения и участия их в общем процессе проводимости в нашей лаборатории проводятся синтез и исследование ряда полимерных материалов, содержащих в основной цепи полисопряжения группы $-C=N-$.

С этой целью исследуются полиазины, моделирующие системы связей $-C=N-N=C-$, полинитрилы, моделирующие системы связей $-C=N-C=N-$, парацианоген, моделирующий систему



В этой связи представляет интерес синтез и изучение электрофизических свойств полилиффовых оснований, являющихся моделью системы полисопряжения $-C=N-$ групп с ароматическими кольцами:



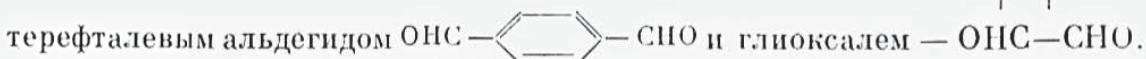
(где $R = H, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ и др.).

Некоторые вопросы синтеза полилиффовых оснований освещены в литературе.

Байером [9] были получены глубокоокрашенные черные нерастворимые полилиффовые основания взаимодействием ди- и триаминофенола с глиоксалем. Марвел [10] получил термостойкие полимеры поликонденсацией 5,5-метилен-бис-салицилового альдегида с *o*-фенилендиамином.

Гребер [11] исследовал взаимодействие терефталевого альдегида с алифатическими диаминами.

В настоящей работе были синтезированы и исследованы полишиффовы основания, полученные поликонденсацией *n*-фенилендиамина (ПФДА) с некоторыми карбонильными соединениями: диацетилом ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$),



Продукт конденсации ПФДА с глиоксалем (П-3) представляет собой порошок черного цвета, с диацетилом (П-1) — коричневого, с терефталевым альдегидом (П-2) — желтого цвета. Эти вещества (П-1, П-2, П-3) растворяются в серной кислоте, а П-1 и П-2, кроме того, растворяются в муравьиной и фосфорной кислотах.

Таблица 1

Элементарный состав полученных полимеров

Полимер	Расчетная формула димеров	Вычислено, %			Найдено, %		
		С	Н	Н	С	Н	Н
П-1	$\text{C}_{20}\text{N}_4\text{H}_{22}\text{O}$	71,83	6,59	16,7	71,72	6,68	15,17
П-2	$\text{C}_{28}\text{N}_4\text{H}_{20}\text{O}$	78,30	5,12	13,00	78,56	5,15	12,47

Причина: Элементарный состав продукта П-3 не приведен, так как образцы полностью не горят.

В табл. 1 приведен элементарный состав полученных веществ и ориентировочные данные о степени полимеризации.

ИК-спектры указывают на наличие в веществах П-1 — П-3 сопряженных двойных связей $=\text{C}-\text{C}=$ (полоса 1603 см^{-1}), 1,4-замещенного бензольного кольца (полосы 837 см^{-1} и 1511 см^{-1}) и в веществе П-1 — метильного радикала (полоса 1378 см^{-1}).

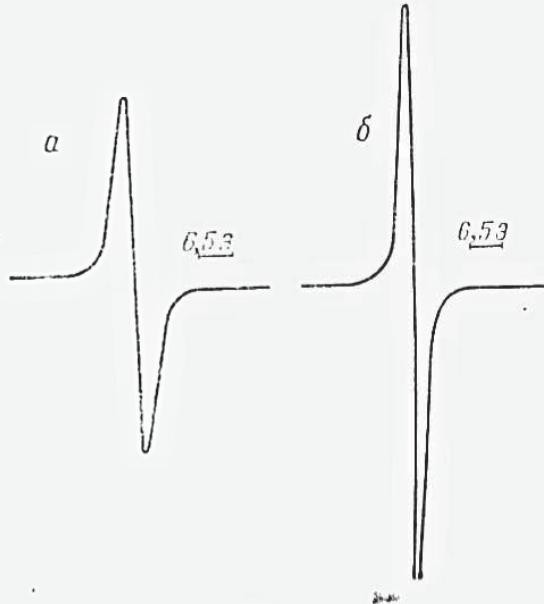


Рис. 1

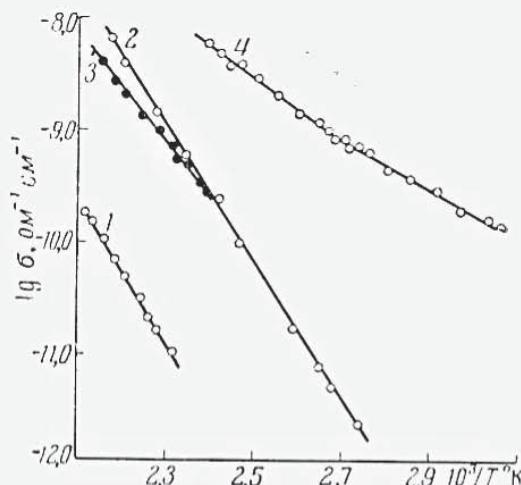


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЭПР продукта конденсации: *a* — *n*-фенилендиамина (ПФДА) с глиоксалем; *б* — ПФДА с терефталевым альдегидом после термической обработки

Рис. 2. Зависимость электропроводности от температуры:

1 — продукта конденсации *n*-фенилендиамина (ПФДА) с диацетилом; 2 — продукта конденсации ПФДА с терефталевым альдегидом; 3 — продукта конденсации ПФДА с глиоксалем; 4 — продукта конденсации ПФДА с глиоксалем, термически обработанного в течение 4 час. при 300° .

Данные рентгенографического анализа показали, что П-1 и П-2 имеют кристаллическую структуру, а П-3 — аморфный. Было проведено исследование спектров ЭПР для веществ П-1 — П-3.

Продукт конденсации глиоксала с ПФДА (П-3) дает узкий одиночный сигнал ЭПР, характеризующий делокализацию электронов в системе сопряженных связей (рис. 1, а); образцы П-1 и П-2 не дают сигнала ЭПР.

Зависимость электропроводности П-1 — П-3 от температуры представлена на рис. 2. Температурная зависимость электропроводности для этих веществ подчиняется уравнению:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}.$$

Вычисленные на основании этого уравнения величины ΔE , σ_0 , σ_{20} для П-1 — П-3 приведены в табл. 2.

Таблица 2
Электрофизические свойства полишифловых оснований

Вещество	ΔE , эв	σ_0 , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	σ_{20} , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
П-1	2,40	$12 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
П-2	2,43	$1,80 \cdot 10^5$	$1,81 \cdot 10^{-16}$
П-3	1,96	$2,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
П-4 *	0,82	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
	1,06	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$9,10^{-12}$

* П-4 — продукт термической обработки образца П-3.

Полученные шиффовые основания подвергали термической обработке. В результате нагревания в течение 4 час. при 250° П-1 — П-3 теряли в весе 12,87; 3,56 и 20,9 %, а при 300° за то же самое время — 17,20; 5,16 и 27,40 %, соответственно.

После термической обработки у образцов П-1 и П-2 появлялся узкий одиночный сигнал ЭПР (рис. 1, б). По всей вероятности это связано с тем, что при термическом превращении, наряду с деструкцией вещества, происходит также дальнейшая поликонденсация, приводящая к удлинению цепи полисопряжения.

На рис. 2 приведена зависимость электропроводности от температуры (кривая 4) для продукта поликонденсации ПФДА с глиоксалем, подвергнутого термической обработке (П-4). Кривая $\lg \sigma = f(1/T)$ имеет излом. Для линейных участков вычислены энергии активации, σ_0 и σ_{20} , помещенные в табл. 2.

Экспериментальная часть

Поликонденсация глиоксала с ПФДА. В реактор, снабженный механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, вводили 0,87 г (0,015 моля) глиоксала в 150 мл уксусной кислоты, затем добавляли 2,16 г (0,015 моля) ПФДА. Конденсацию проводили при 85° в течение 8 час. Затем раствор охлаждали, выпавший черный осадок отфильтровывали, промывали горячей водой до нейтральной реакции, затем промывали ацетоном и сушили при 60° в вакууме. Выход продукта 1,664 г или 64,4 % от теоретич.

Поликонденсация ПФДА с терефталевым альдегидом. В реактор загружали 350 мл безводного бензола и нагревали до кипения. В кипящий бензол вводили 1,44 г (0,01 моля) ПФДА и в течение часа по каплям добавляли 1,34 г (0,01 моля) терефталевого альдегида, растворенного в 150 мл бензола. Одновременно с подачей альдегида происходила отгонка азеотропной смеси бензола с водой. После добавления альдегида смесь нагревали еще 20 час. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, многократно промывали горячим толуолом и высушивали в вакууме при 60° . Выход продукта 2,033 г или 98,4 % от теоретич. Таким же способом был получен продукт поликонденсации ПФДА с диацетилом.

Выводы

1. Получены не описанные в литературе шиффовые основания с сопряженными связями и гетероатомом в основной цепи.

2. Изучены некоторые электрофизические свойства этих веществ. Установлено, что температурная зависимость электропроводности подчиняется закону $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}$.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. А. Крентцель и др., Ж. Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 5, 507, 1960.
2. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7-8, 139.
3. F. H. Winslaw, W. A. Baker, W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4751, 1955.
4. A. Epstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 324, 1960.
5. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов и др., Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
6. Н. Н. Семенов, Основные проблемы химической кинетики, Доклад на VIII Менделеевском съезде, Изд. АН СССР, 1960.
7. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Крентцель и др., Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 85.
8. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7-8, 196.
9. E. Bayer, Chem. Ber., 90, 2785, 1957.
10. C. Marvel, N. Tarköy, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6000, 1957.
11. H. Krässig, G. Greber, Makromolek. Chem., 17, 131, 1956.

PREPARATION AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SOME POLY-SCHIFF BASES

B. E. Davydov, B. A. Krentsel, Yu. A. Popov, L. V. Prokofeva

Summary

Poly-Schiff bases have been synthesized by condensation of *p*-phenylenediamine with diacetyl, terephthalic aldehyde and glyoxal. The elementary composition and solubility of the products have been determined and their thermal treatment has been carried out at 250 and 300°. The IR spectra of the products showed the presence of conjugated double bonds, which in accordance with modern views are responsible for the semiconductor properties of the polymeric materials. On this basis the temperature dependence of the electroconductivity has been determined and the σ_0 , σ_{20} and ΔE values have been calculated. It has been found that the temperature dependence of the electroconductivity for the given specimens obeys the exponential curve: $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/2kT}$
