

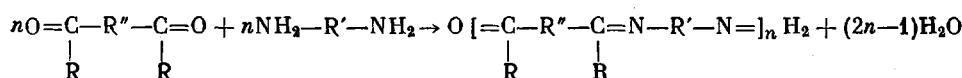
УДК 541.64+678.62

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

*Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова,
Б. А. Кренцель, И. И. Константинов*

Ранее [1—3] были описаны синтез и свойства продуктов поликонденсации глиоксалия, диацетила и бензила с *n*-фенилендиамином.

В настоящей работе приводятся результаты исследований ряда других полишиффовых оснований. Эти соединения получали поликонденсацией диаминов с дикарбонильными соединениями в ледяной уксусной кислоте. Мягкие условия проведения реакции позволили получить вещества заданной структуры без заметного протекания побочных процессов. Реакция поликонденсации протекает по схеме:



В табл. 1 перечислены полученные вещества и приведены их некоторые свойства *. ИК-спектры подтверждают предполагаемое строение полишиффовых оснований. Кроме характеристических частот, свойственных элементам структуры исходных мономеров, общим для всех веществ является наличие сопряженных C=C- и C=N-связей (полоса 1600—1608 cm^{-1}).

Как видно из приведенных в таблице результатов, полученные полишиффовые основания представляют собой вещества невысокой степени поликонденсации. Проведением реакции в более жестких условиях, например в расплаве, в некоторых случаях удается получить продукты с относительно высоким молекулярным весом. Молекулярный вес растворимых полимеров определяли как изopiестическим методом в диметилформамиде, так и по концентрации концевых карбонильных групп.

Величины молекулярных весов для растворимых соединений, определенных обоими методами, как видно из таблицы, хорошо совпадают. Поэтому следует полагать, что значения молекулярных весов для нерастворимых полишиффовых оснований, вычисленных по концентрации концевых групп, достаточно точно отражают истинную величину молекулярного веса полимера. Учитывая, что проведение реакции с азеотропной отгонкой воды не приводит к заметному повышению степени поликонденсации, следует считать, что причина низкого молекулярного веса полишиффовых оснований кроется, по-видимому, в уменьшении активности концевых функциональных групп по мере роста полимерной цепи.

Подобные явления для реакции поликонденсации мочевины и тиомочевины с дикарбонильными производными были отмечены ранее [4, 5]. Для сопряженных систем понижение активности функциональных групп вероятно, еще более характерно.

* Свойства полишиффовых оснований (I, III, IX) описаны ранее.

Полишиффовы основания, полученные поликонденсацией дикарбонильных соединений с 2,6-диаминопиридином, так же как и полимеры, у которых участки сопряжения разделены гетероатомами и CH_2 -мостиками, имеют лучшую растворимость. Большинство полишиффовых оснований аморфны, однако среди них имеются и кристаллические вещества. Эти вещества имеют довольно высокую температуру плавления, вплоть до 278° , а продукт поликонденсации на основе терефталевого альдегида не плавится вплоть до 400° .

Полученные полимеры представляют собой вещества от желтого до черного цвета. Замена водорода на метильный и фенильный заместители, как это видно при сравнении полимеров, полученных на основе глиоксала, диацетила и бензила, приводит к ослаблению окраски.

Возникновение стерических препятствий при наличии больших заместителей, по-видимому, обусловливает нарушение копланарного расположения звеньев в макромолекуле, чем и можно объяснить сдвиг поглощения в более коротковолновую область.

Полишиффовы основания, полученные на основе ароматического дикальдегида (IX, X), имеют более светлую окраску по сравнению с полимерами, полученными поликонденсацией алифатических дикарбонильных соединений (I—IV, VII, VIII), т. е., по-видимому, и в этом случае введение в цепь бензольного кольца приводит к уменьшению степени сопряжения и ослаблению окраски, как это было отмечено для полиментинполифениленов [7].

Нами проводились термические превращения полишиффовых оснований с целью изучения химизма превращения, обуславливающего изменение электрических свойств. Эти превращения изучали на примерах полишиффовых оснований, полученных поликонденсацией глиоксала, диацетила и терефталевого альдегида с 2,6-диаминопиридином. Аналогичные исследования продуктов поликонденсации глиоксала, диацетила и терефталевого альдегида с *n*-фенилендиамином были нами описаны ранее [3].

Термическую обработку проводили в интервале температур 150 — 500° на вакуумной установке ($1 \cdot 10^{-4}$ мм), позволяющей осуществлять измерения убыли в весе в процессе реакции.

Резкое различие в термостойкости и характере термических превращений наблюдается для полимеров, полученных на основе ароматического и алифатического дикарбонильных соединений. Полишиффовы основания на базе терефталевого альдегида обладают повышенной термостойкостью (рис. 1).

Для всех полимеров с углублением термической обработки растет содержание углерода и азота и понижается содержание водорода. Возрастание содержания азота для большинства полимеров происходит вплоть до 500° (II, IX).

В этом отношении полишиффовы основания качественно отличаются как от полиазинов [8], так и от парацианогена, а также от полисопряженных систем, полученных на основе полиакрилонитрила.

Во всех случаях имеет место повышение термостойкости при замене фенильного ядра в случае полишиффовых оснований, полученных на базе *n*-фенилендиамина, на пиридиновое.

Как было показано ранее, а также в наших исследованиях [3], процесс термического превращения полимеров с системой сопряженных связей сопровождается увеличением общего поглощения, и спектр приобретает диффузный характер. Наблюдаемые особенности ИК-спектров обусловлены повышением степени делокализации π -электронов с углублением термического превращения.

Несмотря на диффузность, в ИК-спектрах проявляется полоса 1668 cm^{-1} , соответствующая концевой карбонильной группе. Интенсивность полосы убывает с углублением превращения, и полоса почти пол-

ностью исчезает на глубоких стадиях. На основании полученных результатов можно сделать некоторые заключения о процессах, проходящих при термическом превращении. Для полимера на основе ароматического дигидрофенола при нагревании до 200° происходит увеличение молекулярного веса с образованием линейного полимера, так как продукты обработки сохраняют растворимость, а вязкость раствора этих полимеров возрастает с глубиной превращения. Так, при нагревании до 200° приведенная вязкость полишиффова основания, полученного поликонденсацией терефталевого альдегида с 2,6-диаминопиридином при измерении 2%-ных и

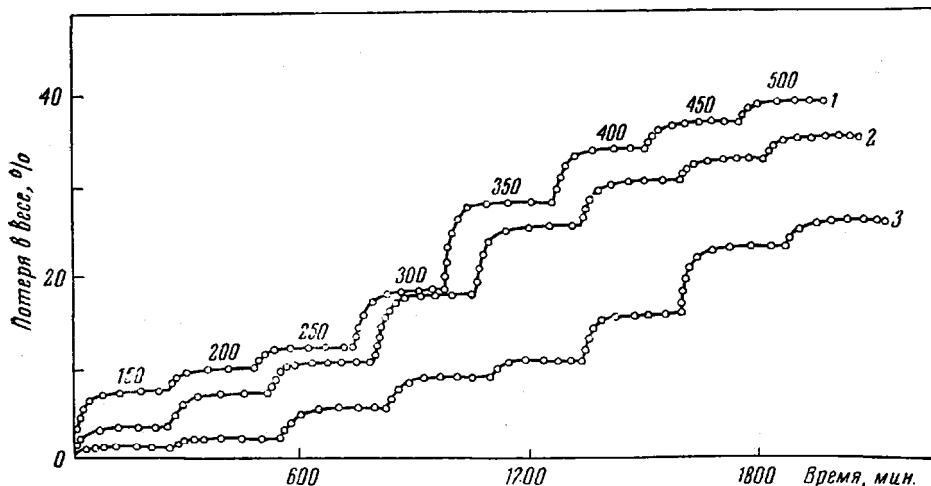


Рис. 1. Зависимость убыли в весе от температуры обработки для полимеров, полученных поликонденсацией 2,6-диаминопиридина с диацетилом (1), глиоксалем (2) и терефталевым альдегидом (3)

Цифры на кривой 1 — температура, при которой выдерживался образец полимера

0,8%-ных растворов увеличивается соответственно от 0,052 и 0,039 до 0,124 и 0,059.

В интервале температур 200—400° протекают процессы деструкции и спшивки. На этой стадии обработки потери в весе достигают 15%, полимер теряет растворимость в кислотах, идет дальнейшее уменьшение интенсивности полосы C=C-группы и рост интенсивности полосы полисопряжения. Повышение температуры обработки до 500° приводит к значительной перестройке макромолекул с образованием пространственных полисопряженных систем. Значительную роль в этом процессе играют перегруппировки, связанные с уменьшением содержания *пара*-замещенного бензольного кольца.

В случае термического превращения полимеров на основе алифатических дикарбонильных соединений уже при температурах 150—200° происходят наряду с ростом молекулярного веса процессы деструкции и спшивки; при этом потери в весе достигают 10%. Повышение температуры до 350—400° приводит к дальнейшим процессам деструкции и спшивки, а на глубоких стадиях превращения идет перегруппировка молекул с образованием пространственных полисопряженных структур.

Проведено исследование зависимости электрических свойств полишиффовых оснований и продуктов превращения от их химической природы. Изучение электрических свойств показало, что полишиффовые основания являются высокоомными полупроводниками (табл. 1). При этом температурная зависимость электропроводности подчиняется экспоненциальному закону: $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta E/2kT}$.

Свойства полипиоффовых оснований, полученных

№ п.п.	Формула	Цвет	Выход, %
I	$O=\left[CH-CH=N-\text{C}_6\text{H}_4-N\right]_x=CH-CHO$	Темно-ко- ричневый	43,00
II	$O=\left[CH-CH=N-\text{C}_6\text{H}_4-N\right]_x=CH-CHO$	То же	32,00
III	$O=\left[C-\text{C}_6\text{H}_4-N\right]_x=C-\text{C}_6\text{H}_4-C=O$	» »	57,00
IV	$O=\left[C-\text{C}_6\text{H}_4-N\right]_x=C-\text{C}_6\text{H}_4-C=O$	Серый	56,80
V	$O=\left[C-\text{C}_6\text{H}_5-N\right]_x=H_2$	Желтый	35,50
VI	$O=\left[C-\text{C}_6\text{H}_5-N\right]_x=H_2$	То же	52,20
VII	$O=\left[CH-CH=CH-CH=N\right]_x=CH-CH=CH-CHO$	Темно-ко- ричневый	52,50
V	$O=\left[CH-CH=CH-CH=N\right]_x=CH-CH=CH-CHO$	Черный	32,00
IX	$O=\left[CH-\text{C}_6\text{H}_5-N\right]_x=H_2$	Желтый	45,60
X	$O=\left[CH-\text{C}_6\text{H}_5-N\right]_x=CH-\text{C}_6\text{H}_5-CHO$	То же	35,50
XI	$O=\left[C-\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{C}_6\text{H}_4-C=N\right]_x=C-\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{C}_6\text{H}_4-C=O$	Фиолетовый	28,50
XII	$O=\left[C-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-C=N\right]_x=H_2$	Серый	18,20
XIII	$O=\left[C-\text{C}_6\text{H}_4-S-\text{C}_6\text{H}_4-C=N\right]_x=H_2$	Коричневый	30,00

* Полимер получен поликонденсацией в расплаве.

Таблица 1

поликонденсацией в ледяной уксусной кислоте

Вычислено, %			Найдено, %			Степень поликонденсации, χ	Мол. вес, определенный по концентрации концевых групп	Мол. вес, определенный изотиетическим методом	Кристаллическость	ΔE , erg	σ_{423} , $\text{ам}^{-1}\text{см}^{-1}$	Сигнал ЭПР, спины/г
C	H	N	C	H	N							
68,20	4,62	17,30	67,73	4,96	14,69	2	320	—	Аморфный	2,0	$7,2 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{17}$
			67,24	4,92	14,72							
63,00	4,48	26,50	62,26	5,32	22,81	3	440	800	То же	2,1	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{16}$
			62,47	5,29	22,70							
73,20	6,40	15,90	72,81	6,49	15,11	5	900	1090	» »	2,0	$2,9 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{16}$
			72,72	6,68	14,87							
64,20	5,60	25,20	63,49	5,63	23,37	5	920	1230	» »	2,5	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{15}$
			63,31	5,56	23,30							
82,5	5,44	9,70	81,24	5,77	8,60	3	1055	1100	Кристаллический, т. пл. 220—223°	2,6	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{16}$
			81,81	5,74	8,72							
78,80	4,74	14,50	79,19	5,16	12,08	3	880	950	Кристаллический	2,0	$8 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{15}$
			79,45	5,04	12,04							
72,80	5,18	12,20	73,00	5,32	11,04	2	400	—	Аморфный	1,7	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{15}$
			73,13	5,24	10,96							
67,50	4,48	24,50	66,79	5,36	25,61	6	1050	1026	То же	1,7	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{18}$
			66,65	5,56	25,92							
79,00	4,95	13,20	78,56	5,01	13,27	3	630	—	Кристаллический	2,4	$7,0 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{15}$
			78,59	5,03	13,40							
69,70	4,95	17,20	68,38	5,52	16,50	2	560	—	Аморфный	2,1	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^{15}$
			68,17	5,72	16,42							
79,90	5,62	6,79	81,12	5,94	5,80	3	1200	1160	Кристаллический, т. пл. 180—185°	3,6	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{15}$
82,70	6,31	8,40	82,40	6,87	7,71	2	680	770	То же, т. пл. 135—137°	3,6	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{15}$
			82,60	6,64	7,67							
76,80	5,26	7,66	76,98	5,23	6,43	11	4105	4720	Аморфный	3,1	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^1$
			76,95	5,15	6,46							
	9,52			9,38								
				9,34								

Для полишифовых оснований с системой сопряженных связей энергия активации проводимости лежит в пределах 1,70—2,60 эв. В тех случаях, когда отсутствуют заместители в полимерной цепи, энергии активации проводимости для полимеров, полученных на основе *n*-фенилендиамина и 2,6-диаминопиридина, близки. Для полимеров, у которых имеются боковые заместители в цепи, энергии активации для соответствующих полимеров различаются. Введение в основную цепь метильной группы или гетероатомов резко сказывается на изменении электрических свойств.

Для таких веществ энергия активации увеличивается до 3,1—3,6 эв.

Исследование магнитных свойств методом ЭПР показало (см. табл. 1), что полишифовые основания являются парамагнитными веществами. Полимеры с системой сопряженных связей имеют концентрацию парамагнитных частиц $1,2 \cdot 10^{15} — 1,10^{18}$ спин/г, а у полимеров, участки сопряжения которых разделены гетероатомами и CH_2 -группой, концентрация парамагнитных частиц несколько меньше: $7 \cdot 10^{14} — 2,4 \cdot 10^{15}$ спин/г.

Для полимера на основе терефталевого альдегида при температуре обработки 200° наблюдается небольшое уменьшение сопротивления. По-видимому, термические превращения, в результате которых происходит лишь увеличение длины линейных макромолекул, мало сказываются на электрических свойствах. В интервале температур $400—500^\circ$ наблюдается резкое увеличение на несколько порядков электропроводности и значительное понижение энергии активации.

Рис. 2. Температурная зависимость дифференциальной термоэдс продуктов термического превращения полишифова основания, полученного поликонденсацией терефталевого альдегида с *n*-фенилендиамином, на различных стадиях обработки:
1 — 550° , 2 — 600° , 3 — 650° , 4 — 700° ; а — охлаждение, б — нагревание

тизации. Это связано с образованием структур с системой полисопряжения.

Для продуктов превращения на основе алифатических дикарбонильных соединений уже на ранних стадиях обработки наблюдается значительное увеличение электропроводности, что связано с превращением и образованием спиральной структуры уже на этих стадиях.

Изучение температурной зависимости термоэдс было проведено для продуктов термического превращения полимеров на основе терефталевого диальдегида с *n*-фенилендиамином (рис. 2).

Все измерения проведены в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ мм). Как видно из рисунка, с глубиной превращения значение положительной термоэдс убывает и на глубоких стадиях превращения термоэдс становится отрицательной. С повышением температуры термоэдс неизначительно увеличивается, при этом с глубиной превращения наклон кривых постепенно уменьшается. Полученные данные о зависимости термоэдс от температуры согласуются с результатами, полученными для продуктов термического превращения поликарилонитрила [9]. Судя по характеру зависимости термоэдс от температуры, рост проводимости связан с ростом подвижности, а не с увеличением концентрации носителей [10]. Изучение влияния адсорбции кис-

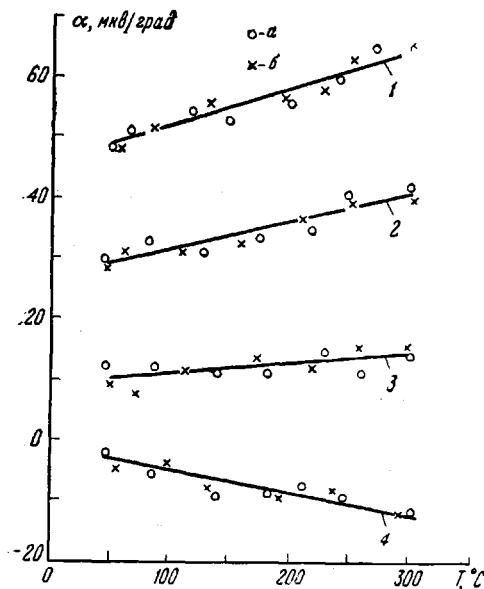


Таблица 2.

Влияние адсорбции кислорода на электрические свойства полишиффовых оснований и продуктов их термического превращения

Полимер	Условия измерения, м.м.	$\Delta E, \text{ эв}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\sigma_{93}, \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
Полишиффовые основания				
$\left[=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}= \right]_x$	10 ⁻⁴ 760	2,00 2,48	6,6 $6,3 \cdot 10^2$	$1,15 \cdot 10^{-17}$ $1,60 \cdot 10^{-19}$
$\left[=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}= \right]_x$	10 ⁻⁴ 760	3,12 3,60	$4,3 \cdot 10^9$ $9,5 \cdot 10^{12}$	$1,85 \cdot 10^{-18}$ $8,40 \cdot 10^{-19}$
$\left[=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N})-\text{N}= \right]_x$	10 ⁻⁴ 760	2,48 2,40	$2,5 \cdot 10^2$ $3,2 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^{-20}$ $5 \cdot 10^{-19}$
Продукты термического превращения полимера				
$\left[=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}= \right]_x$ при: 150°	10 ⁻⁴ 760	1,72 2,40	1,6 $1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$ $2,2 \cdot 10^{-15}$
300°	10 ⁻⁴ 760	1,60 2,20	$3,16 \cdot 10^{-2}$ $1,58 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^{-16}$ $1,6 \cdot 10^{-16}$
500°	10 ⁻⁴ 760	0,64 1,00	$2,95 \cdot 10^{-3}$ $1,10 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$ $2,4 \cdot 10^{-10}$

лорода на электрические свойства полишиффовых оснований и продуктов их термического превращения показало, что при адсорбции кислорода имеет место в большинстве случаев увеличение энергии активации проводимости и уменьшение электропроводности (табл. 2).

Выводы

- Синтезировано 10 полишиффовых оснований, исследовано их строение, структура и основные свойства.
- Показано, что полученные полимеры представляют собой высокоомные полупроводники. Для полишиффовых оснований с системой сопряженных связей энергия активации проводимости равна 1,7—2,6 эв, а для полимеров, участки сопряжения которых разделены гетероатомами и СН₂-группой, энергия активации составляет 3,1—3,6 эв.
- Изучен процесс термического превращения полимеров и высказаны предположения о причинах, обусловливающих изменение электрофизических свойств в процессе широлиза.
- Изучены спектры ЭПР и установлено, что все полимеры дают узкий одиночный сигнал ЭПР с концентрацией парамагнитных частиц $7 \cdot 10^{14}$ — $1 \cdot 10^{18}$ спин/г.
- Показано существенное влияние адсорбции кислорода на электрические свойства.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьев, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1963, 759.
- Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьев, Высокомолек. соед., 5, 321, 1963.

3. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2014.
 4. H. Staudinger, Makromolek. Chem., 12, 168, 1954.
 5. H. Staudinger, Makromolek. Chem., 15, 75, 1955.
 6. J. Voltz, Angew. Chem., 74, 680, 1962.
 7. С. М. Макин, Г. А. Лапицкий, А. М. Колунова, ЖВХО им. Менделеева, 8, 708, 1963.
 8. Ю. В. Коршак, Диссертация, 1964 г.
 9. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 148, 605, 1963.
 10. Р. М. Войтенко, Э. М. Раскина, Докл. АН СССР, 136, 1137, 1961.
-

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYSCHIFF BASES

*Yu. A. Popov, B. E. Davydov, N. A. Kubasova,
B. A. Krentsel, I. I. Konstantinov*

Summary

The synthesis and properties of 10 polymers belonging to the class of Schiff's bases have been described. The polymers were synthesized by polycondensation of dicarbonylic compounds with *p*-phenylenediamine and 2,6-diaminopyridine. Depending on the structure of the dicarbonyl compound, polymers were produced with both conjugated bonds and with conjugated sites separated by methylene bridges or by oxygen or sulfur atoms. The thermal transformations of a number of polyschiff bases have been investigated and the chemical reactions occurring in the various stages of pyrolysis have been postulated. It has been shown that the electrical properties of the polymers depend on the structure of the elementary unit and degree of the thermal conversion and that an effect is exerted by the adsorption of oxygen, which in the majority of cases is manifested in a lowering of the electroconductivity and an increase in the activation energy of conductance.
