

УДК 541.64+678.65

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА
С ТЕТРАБРОМЭТАНОМ*Я. М. Паушкин, В. А. Александрова*

В последние годы наблюдается широкое развитие научных исследований в области изучения путей получения полимеров с полупроводниковыми свойствами направленным синтезом. Для синтеза таких систем могут быть использованы как полимеризационные, так и поликонденсационные процессы. Важное значение представляют методы, позволяющие получить полимеры, в которых участки полисопряжения разделены гетероатомами, имеющими неподеленные валентные электроны. В этом смысле большой интерес представляют полишиффовые основания. Вопросу синтеза полишиффовых оснований посвящен ряд работ [1—4].

Авторы данной статьи предприняли попытку получения полишиффовых оснований на основе *n*-фенилендиамина (ФДА) и тетрабромэтана (ТБЭ). С этой целью была проведена серия опытов по термической поликонденсации ФДА и ТБЭ. Опыты проводили в стеклянной ампуле в блоке, в токе азота, при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ.

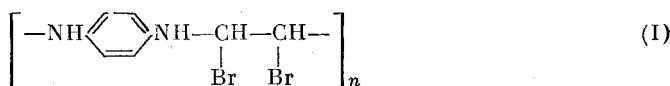
Таблица 1

Термическая поликонденсация ФДА с ТБЭ

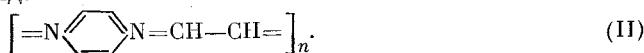
Условия проведения опытов		Выход, % от теории	Элементарный состав, %							
			вычисленный *				найденный			
температура, °C	время, часы	C	H	N	Br	C	H	N	Br	
100	3	80	32,1	2,8	9,4	55,7	33,1	2,9	10,0	43,9
150	3	85	62,5	4,3	18,2	15,0	63,2	4,3	17,1	15,4
200	3	81	64,7	4,3	18,8	12,2	65,7	4,2	16,1	14,0

* Элементарный состав продуктов поликонденсации вычислен по следующим формулам: при температуре реакции 100° — Br₂CH—CHBr—[N=N(Ph)₂—NH—CHBr—CHBr]₁₀—NH=N(Ph)₂—NH₂; при 150° — Br₂CH—CH=—[N=N(Ph)₂—N=CH—CH=]₈=N=N(Ph)₂—NH₂; при 200° — Br₂CH—CH=—[N=N(Ph)₂—N=CH—CH]₄=N=N(Ph)₂—NH₂.

Результаты опытов сведены в табл. 1. Как видно из результатов элементарного анализа, при 100° происходит неполное дегидрогаллоидирование, и элементарное звено полимера можно представить следующим образом:



При температурах 150 и 200° происходит, по-видимому, более полное отщепление HBr. Элементарное звено полимера не содержит атомов брома и имеет следующий вид:



Полимер, полученный при термической поликонденсации при 100°, подвергли дальнейшей обработке дегидрогаллоидирующими веществами (спиртовой раствор щелочи и триэтиламин). Результаты элементарного анализа показали, что спиртовой раствор щелочи неэффективен для дан-

Таблица 2
Поликонденсация ФДА с ТБЭ в среде высококипящего растворителя

Растворитель	Элементарный состав продуктов реакции, %							
	вычисленный*				найденный			
	C	H	N	Br	C	H	N	Br
Декалин	64,7	4,3	18,8	12,2	65,2	4,3	17,9	12,6
Нонан	64,7	4,3	18,8	12,2	63,7	4,2	18,1	14,0

* См. примечание к табл. 1.

ной реакции, тогда как триэтиламин дегидрогаллоидирует полимер I, полученный при 100°, образуется полимерное соединение со структурой элементарного звена II.

Была проведена также поликонденсация ФДА с ТБЭ в среде высококипящего растворителя. В качестве растворителей были выбраны декалин и нонан. К раствору ФДА в кипящем растворителе по каплям при перемешивании добавляли ТБЭ. По окончании прикапывания опыт прекращали. В ходе реакции наблюдалось образование темного осадка, а также светлых кристаллов, анализ которых показал, что это образующийся в результате реакции бромгидрат ФДА. Результаты сведены в табл. 2.

Как видно из результатов элементарного анализа, полимеры, полученные при поликонденсации в среде высококипящего растворителя, имеют, по-видимому, структуру элементарного звена II. Учитывая, что полимеры имеют аминные и бромные концевые группы, авторы попытались провести дальнейшую поликонденсацию олигомерного продукта III, полученного при поликонденсации ФДА с ТБЭ в декалине. В качестве дегидрогаллоидирующего вещества был выбран пиридин, полученный полимер IV имел следующий состав:

Найдено, % : C 65,2; H 4,3; N 20,6; Br 9,9.
Вычислено, % * : C 67,3; H 4,4; N 19,5; Br 8,8.

Из сравнения приведенных данных и данных табл. 2 видно, что после обработки пиридином содержание брома в концевых группах полимера уменьшается с 12,6 до 9,9%. Расчет молекулярных весов полимеров по

* Элементарный состав полимера вычислен по формуле $\text{Br}_2\text{CH} - \text{CH} =$
 $= [\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{N} = \text{CH} - \text{CH} =]_6 = \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{NH}_2.$

методу концевых групп показал, что при изменении содержания брома в концевых группах с 12,2 до 8,8% молекулярный вес полимера меняется от 1300 до 2000.

Результаты расчета были подтверждены определением молекулярного веса методом криоскопии в феноле, а также определением приведенной

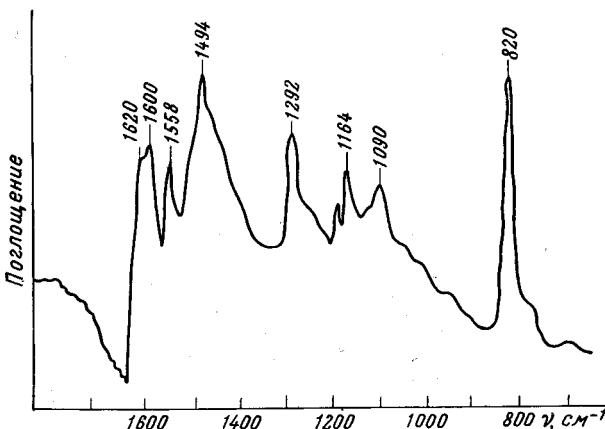


Рис. 2. ИК-спектр полимера, полученного при поликонденсации ФДА с ТБЭ в декалине

вязкости растворов полимеров в диметилформамиде при 30°. Характеристическая вязкость раствора полимера IV ($[\eta] = 0,093$) выше, чем $[\eta]$ полимера III ($[\eta] = 0,07$), что подтверждают данные расчета молекулярных весов методом концевых групп. Полученные полимеры термостабильны. Результаты измерения потерь в весе полимера при нагревании образцов представлены на рис. 1.

Известно, что полимерные соединения, содержащие группы $-\text{C}=\text{N}-$ в цепи, могут образовывать комплексы с солями благородных металлов [5]. Нами данная реакция была использована для подтверждения структуры полимера. Полимер, полученный обработкой пиридином продукта поликонденсации ФДА с ТБЭ в декалине, связывает 0,9 г серебра из раствора AgNO_3 на 1 г полимера.

Для полученных полимеров сняты ИК-спектры. На рис. 2 представлен спектр полимера, полученного из ФДА и ТБЭ в декалине. После обработки пиридином основные характерные полосы в ИК-спектре остаются неизменными. Данные ИК-спектроскопии подтверждают предполагаемую структуру полимера.

Полоса поглощения в области $1600-1620 \text{ см}^{-1}$ характерна для $-\text{C}=\text{N}-$ сопряженных связей, полосу в области 1558 см^{-1} можно отнести к плоским деформационным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ в $\text{Ar}-\text{NH}_2$. Полосы 820 и 1090 см^{-1} характерны для ароматического *пара*-замещенного кольца.

Зависимость электропроводности от температуры для данных полимеров носит экспоненциальный характер (рис. 3). Значения энергии активации на различных участках составляют: $E_1 = 0,215 \text{ эв}$; $E_2 = 0,574 \text{ эв}$, $E_3 = 344 \text{ эв}$, $E_4 = 0,945 \text{ эв}$, причем значение проводимости для полимера,

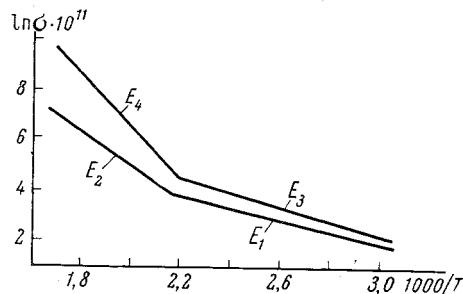


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры для полимеров, полученных из ФДА и ТБЭ:
верхняя кривая — полимер III, нижняя — IV

полученного из ФДА и ТБЭ в декалине (III), меняется с температурой следующим образом: $\sigma_{50} = 8,4 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\sigma_{300} = 3,37 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, для полимера IV, полученного при обработке полимера III пиридином, $\sigma_{50} = 6,59 \cdot 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\sigma_{300} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Полимеры фоточувствительны, что проявляется в увеличении тока в цепи при облучении образца полимера светом, причем отношение светового тока I_c к темновому I_t составило $I_c / I_t = 3$.

Выводы

1. На основании данных элементарного анализа, ИК-спектроскопии и результатов реакции комплексообразования с солями благородных металлов полимеры, полученные при поликонденсации *p*-фенилендиамина с тетрабромэтаном, отнесены к классу полишиффовых оснований.
2. Полученные полимеры термостабильны.
3. Полимеры могут быть отнесены к классу органических полупроводников.

Институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
20 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Bauer, Chem. Ber., **90**, 2785, 1957.
2. C. Marvel, N. Tagkooy, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 6000, 1957.
3. H. Krassig, G. Greber, Makromolek. Chem., **17**, 131, 1956.
4. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., **5**, 321, 1963.
5. T. Volker, Angew. Chem., **72**, 379, 1960.

POLYCONDENSATION OF *p*-PHENYLENEDIAMINE WITH TETRABROMETHANE

Ya. M. Paushkin, V. A. Aleksandrova

Summary

By polycondensation of *p*-phenylenediamine with tetrabromethane it were obtained polymers corresponding to poly-Schiff bases. The polymers are of low molecular weight, thermostable and forming complexes with salts of noble metals. The electroconductivity of the polymers depends on temperature on exponential way. The polymers are high ohm organic semiconductors.