

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 9

УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. Е. Преснов,
Г. П. Карпачева, А. А. Берлин

Ранее сообщалось [1] о синтезе на основе октатриен-2,4,6-диала-1,8 полишиффовых оснований и полиазина с системой сопряженных связей. В этой работе по несколько измененной методике был синтезирован ряд неописанных полишиффовых оснований и полиазинов. Подбор исходных компонентов позволил получить структуры, интересные для изучения зависимости свойств полимеров от химического строения основной цепи. Для сопоставления были исследованы некоторые свойства полученных ранее [1] полишиффовых оснований с разрывом сопряжения шестью метиленовыми группами.

Использованные для синтеза мономеры: октатриен-2,4,6-диаль-1,8 [2], 2,7-диметилоктатриен-2,4,6-диаль-1,8 [3], *n*-фенилендиакролеин [4], терефталевый альдегид [5], а также диамины [6] (*n*-, *o*- и *m*-фенилендиамины, бензидин, *o*-дианизидин, 1,5-нафтилендиамин) имели соответствующие литературным данным температуры плавления, а гидразин гидрат — температуру кипения.

Общие представления о характере взаимодействия альдегидов с аминами в согласии с данными ИК-спектров и элементарных анализов позволяют предложить для синтезированных полимеров структуры, представленные в табл. 1.

Данные элементарных анализов полишиффовых оснований (табл. 1) дают количество водорода более высокое, чем вычислено для повторяющееся звена. В сочетании с наличием кислорода (по разности), превосходящим его возможное содержание в концевых альдегидных группах, это указывает на присутствие в полимерах воды. Присутствие воды подтверждается наличием в ИК-спектрах (табл. 2) полос поглощения, характерных для валентных колебаний в гидроксильной группе. В литературе неоднократно указывалось на способность различных видов полимеров с системой сопряженных связей прочно акцептировать воду, например [7, 8]. По-видимому, присоединение воды полимерами с системой сопряженных связей — явление довольно общее и обусловлено наличием полисопряжения.

Наличие в ИК-спектрах полимеров карбонильного поглощения, отсутствие частот, характерных для аминогрупп, а также низкие молекулярные веса полимеров связаны с быстрым падением активности концевых альдегидных групп с ростом цепи полисопряжения [9, 10].

Образцы азотсодержащих полимеров дают в спектре ЭПР узкий сигнал без сверхтонкой структуры с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона. Изучение (для полимера 1) температурной зависимости сигнала ЭПР в интервале 100—300° К показало, что изменение сигнала в этом

Таблица 1

Строение и данные элементарных анализов полициклических оснований и полизазинов*

Полимер, №	Строение повторяющегося звена	С : Н расчетное	Данные анализа, %				
			C	H	N	O, по раз- ности	C : H
1	= [= N -  - N = CH - (CH = CH -) ₃ - CH =] _n	13,9 75,55	75,39 5,78	5,91 11,78	11,47	7,06	12,75 13,07
2	= [= N -  - N = CH - (CH = CH -) ₃ - CH =] _n	13,9 75,90	75,57 6,26	6,32 11,34	11,34	6,64	12,00 12,10
3	= [= N -  - N = CH - (-CH = CH -) ₃ - CH =] _n	13,9 75,46	75,31 5,36	5,91 10,84	10,87	8,12	12,70 14,00
4	= [= N -  - N = CH - (CH = CH -) ₃ - CH =] _n	14,9 79,13	78,87 5,57	5,63 8,92	8,52	6,68	14,00 14,20
5	= [= N -  - N = CH - (CH = CH -) ₃ - CH =] _n	13,1 73,78	74,10 6,13	6,39 5,79	5,82	14,00	11,60 12,00
6	= [= N -  - N = CH - (CH = CH -) ₃ - CH =] _n	15,3 78,61	78,22 6,12	6,19 9,10	9,29	6,23	12,64 12,84
7	= [= N - N = CH - (CH = CH -) ₃ - CH =] _n	11,9 72,14	71,98 6,10	6,42 17,89	17,33	4,07	11,21 11,83
8	= [= N - (CH ₂) ₆ - N = CH - (CH = CH -) ₃ - CH =] _n	8,3 76,51	77,05 8,99	9,18 10,18	10,06	4,01	8,39 8,51
9	= [= N - (CH ₂) ₆ - N = CH -  - CH =] _n	9,2 77,70	77,96 8,36	8,32 12,36	12,07	1,61	9,37 9,29
10	= [= N -  - N = CH - CH = CH -  - CH = CH - CH =] _n	15,3 81,89	81,80 5,63	5,69 10,18	10,18	2,32	14,38 14,54
11	= [= N -  - N = CH -  - CH = CH -  - CH = C - CH =] _n	11,9 9,84	77,85 6,80	6,80 10,07	10,07	5,43	11,44

* Концевые группы во всех случаях альдегидные.

интервале температур следует закону Кюри. Изучение парамагнетизма образцов методом ЭПР проводили на воздухе и в вакууме; в последнем случае образцы вакуумировали при $1 \cdot 10^{-5}$ мм и при $80-90^\circ$ в течение 6 час. При измерениях в вакууме сигнал становится несколько уже, а концентрация неспаренных электронов растет (табл. 3).

Обращает на себя внимание резкое увеличение концентрации неспаренных электронов для полимера 10. По-видимому, это связано с тем, что для данной системы в условиях эвакуирования образца идет не только десорбция кислорода, но и частично удаление воды. Особенности поведения системы 10 связаны с повышением «концентрации» бензольных ядер в полизазиновой цепи.

Полимеры 8 и 9, полученные с использованием гексаметилендиамина, не дают сигнала ЭПР, что естественно в связи с перерывом сопряжения шестью метиленовыми группами.

Электропроводность образцов измеряли в интервале температур $100-150^\circ$ по методике, описанной в [11]. Энергию активации рассчитывали по формуле $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ (см. табл. 4).

Анализ полученных данных приводит к выводу, что в ряду полишиф-фовых оснований сохраняется закономерность, отмеченная нами ранее для карбоцепных полимеров [12]: увеличение концентрации бензольных ядер в линейной полисопряженной системе приводит к ослаблению свойств,

Таблица 2

**Некоторые данные об ИК-спектрах азотсодержащих полимеров с системой сопряженных связей
(Полосы поглощения, см^{-1})**

Структурные элементы	Полимер, №:								
	1	2	3	4	5	6	7	10	11
Система сопряжения связей, в том числе ароматических	1615 1580 1515	1600 1505 1495	1605 1580 1530 1490	1620 1570 1505 1485	1610 1595 1520 1485	1622 1575 1485 1485	1615 1575 1485 1485	1620 1585 1485 1485	1610 1520 1685 1685
$\text{C} = \text{O}$	1675	1680	1680	1680	1680	1675	1675	1675	1685
$-\text{OH}$	3430	3400	3400	3440	3420	3420	3440	3440	3430

обусловленных полисопряжением. Это четко видно при сопоставлении свойств полимеров 1 и 10. К тому же выводу приводят сопоставление свойств полимера 1 и полишиффова основания, полученного [11] * из *n*-фенилендиамина и глиоксалия (бензольные кольца включены соответственно через 10 и 2 метиновых звена). Окраска меняется от черной до коричневой, концентрация неспаренных электронов уменьшается от $4,1 \cdot 10^{18}$ до $3,0 \cdot 10^{17}$ спин/г, энергия активации электропроводности увеличивается с 0,3 до 1 эв.

Таблица 3

Параметрические характеристики полимеров

Полимер, №	Концентрация неспаренных электронов $N/\text{г}$		Ширина линии ΔH , э		Отношение $N_2 : N$	
	на воздухе N_1	в вакууме N_2	на воздухе	в вакууме		
1	$4,2 \cdot 10^{18}$	$4,1 \cdot 10^{18}$	4,1	4,1	1,0	
2	$8,7 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{17}$	5,4	4,8	2,3	
3	$3,0 \cdot 10^{18}$	$5,2 \cdot 10^{18}$	5,4	4,8	1,7	
4	$1,5 \cdot 10^{17}$	$6,7 \cdot 10^{17}$	4,1	4,1	4,5	
5	$1,7 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^{17}$	4,1	4,0	1,9	
6	$4,0 \cdot 10^{17}$	$6,2 \cdot 10^{17}$	5,4	4,7	1,5	
7	$1,2 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	4,0	4,0	1,2	
10	$4,3 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{17}$	5,4	4,5	17,5	
11	$2,0 \cdot 10^{18}$	$3,0 \cdot 10^{18}$	5,4	5,0	1,5	

Замена в структуре полимера 1 бензольных ядер на бифенильные (полимер 4) или 1,5-нафтиленовые (полимер 6) группировки оказывает действие, аналогичное увеличению «концентрации» бензольных ядер в цепи сопряжения.

Замена в полисопряженной системе *n*-фениленовой группировкой (полимер 1) на *o*- и *m*-фениленовые группировки (полимеры 2 и 3) приводит к изменению окраски от черной до коричневой и увеличению энергии активации электропроводности. Следует подчеркнуть, что обусловленные полисопряжением свойства полимера 3 не уступают свойствам полимера 2, что говорит о возможности успешной передачи полисопряжения через *мета*-положение бензольного ядра.

Анализ некоторых полученных нами данных позволяет обсудить вопрос о влиянии на свойства системы введения атомов азота в цепь сопряжения.

* Исследование сигнала ЭПР в электропроводности проводили на одних и тех же установках и по одинаковым методикам.

Широкое распространение получило представление, что для уменьшения ширины запрещенной зоны в полимерную молекулу целесообразно вводить атомы азота [13]. Но в ряде работ [14—16] авторы приходят к выводу, что введение атомов азота в линейную систему сопряженных связей приводит к ухудшению условий сопряжения. Если последние представления

Таблица 4
Электрические свойства, кристалличность и цвет полишифовых оснований и полиазинов

Полимер, №	$E,$ эв	$\sigma_0,$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{300^\circ\text{K}},$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{423^\circ\text{K}},$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Кристал- лич- ность *	Цвет полимера
1	0,3	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	а	Черный
2	1,3	$1,2 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	а	Коричневый
3	1,3	$5,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-18}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	а	То же
4	1,4	$2,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^{-19}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	к	Коричнево-красный
5	0,5	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	к	Коричневый
6	1,25	2,0	$2 \cdot 10^{-21}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	а	То же
7	0,65	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	к	Черный
10	1,35	$3,3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	к	Оранжевый
11	1,1	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-20}$	$3,7 \cdot 10^{-15}$	а	Коричневый

* аморфный — а, кристаллический — к.

справедливы, то увеличение «концентрации» атомов азота в цепи должно приводить к ослаблению свойств, обусловленных полисопряжением так же, как это наблюдалось в случае увеличения «концентрации» бензольных ядер. Действительно, при сопоставлении свойств полиазина 7 с полиазином, полученным [17] из глиоксала (группы $=\text{N}-\text{N}=$ разделены соответственно восемью и двумя метиновыми звеньями), наблюдается увеличение энергии активации электропроводности от 0,6 до 1,3 эв и уменьшение концентрации неспаренных электронов от $4,1 \cdot 10^{18}$ до $7,0 \cdot 10^{17}$ спин/г. Рассматриваемое явление может быть истолковано как проявление экранирующего влияния альтернирующих по цепи сопряжения электронодонорных атомов азота. Экранирующий эффект при введении в цепь сопряжения новых электронодонорных или электроноакцепторных заместителей существенно влияет на цветность красителей [18] и было бы неправильным не учитывать его в химии полимеров с системой сопряженных связей.

Наблюдавшаяся нами устойчивость к кислороду воздуха полишифовых оснований и полиазинов в отличие от аналогичных карбоценовых структур [12] может рассматриваться как подтверждение представлений [16] об увеличении с введением атомов азота в цепь сопряжения расстояния между верхним заполненным и нижним свободным уровнями.

Известно [19], что наиболее электропроводящие полимеры с системой сопряженных связей содержат атомы азота. Мы наблюдали большую электропроводность полимеров 1, 7, 10 по сравнению с электропроводностью сходных карбоценовых структур [12]. Создается видимое несоответствие между рассмотренными представлениями о роли атомов азота в цепи полисопряжения и данными об электропроводности. Объяснение этого «несоответствия», по-видимому, связано с влиянием донорных групп на условия межмолекулярного взаимодействия. В рассматриваемых случаях эффект улучшения условий межмолекулярного взаимодействия за счет образования комплекса с переходом заряда, по-видимому, превосходит эффект, вызванный влиянием гетероатома на условия полисопряжения в цепи, что и приводит к снижению энергии активации и увеличению электропроводности азотсодержащих полимеров по сравнению со сходными карбоценовыми системами. С тех же позиций находит объяснение и уменьшение энергии активации электропроводности полимера 5 по сравнению с полимером 4.

Экспериментальная часть

К горячему раствору 0,5446 г октатриен-2,4,6-диала-1,8 в 25 мл ледяной уксусной кислоты из капельной воронки, при перемешивании, в токе аргона быстро прилили горячий раствор 0,4326 г *n*-фенилендиамина в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивали еще 1 час при нагревании на кипящей водяной бане. Выпавший осадок отфильтровали, тщательно промыли кипящими растворителями (водой, метанолом и эфиром) и высушали в вакууме водоструйного насоса при 80° в течение 8 час. Получено 0,8 г продукта черного цвета. Аналитические данные полимера представлены в табл. 1. По той же методике получены и другие полимеры с системой сопряженных связей.

Авторы благодарят Д. Я. Цванкина (ИИЭОС АН СССР) за рентгенографические исследования, П. С. Сотникова и Е. И. Кортунову (Институт кристаллографии АН СССР) за снятие ИК-спектров.

Выводы

1. Синтезированы ранее не описанные азотсодержащие полимеры с системой сопряженных связей (типа полишиффовых оснований и полиазинов). Исследованы их строение, электрические и магнитные свойства.

2. Установлено, что в ряду линейных азотсодержащих полимеров с системой сопряженных связей накопление в цепи ароматических ядер и атомов азота приводит к ослаблению свойств, обусловленных полисопряжением, что, по-видимому, связано с проявлением экранирующего эффекта.

3. Высказано предположение, что введение атомов азота в цепь сопряжения улучшает условия межмолекулярного взаимодействия за счет образования комплекса с переносом заряда.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, ЖВХО им. Менделеева, 9, 116, 1964.
2. С. М. Макин, Н. И. Телегина, Ж. общ. химии, 32, 1104, 1960.
3. С. М. Макин, Г. А. Лапицкий, Р. В. Стрельцов, Ж. общ. химии, 34, 65, 1964.
4. О. Шаврыгина, С. М. Макин, Ж. общ. химии, 33, 3176, 1963.
5. Синтезы органических препаратов, сб. 3, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 397.
6. Справочник химика, т. 2, Госхимиздат, 1951.
7. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., 5, 1684, 1963.
8. Е. Вауег, Chem. Ber., 90, 2785, 1957.
9. Б. Э. Давыдов, Диссертация, 1966.
10. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, 831.
11. Ю. А. Попов, Диссертация, 1963.
12. С. М. Макин, Г. А. Лапицкий, А. М. Колунова, ЖВХО им. Менделеева, 8, 708, 1963.
13. Н. Н. Семенов, Основные проблемы химической кинетики, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 23, 25.
14. I. W. Akitt, F. W. Cave, B. E. Lee, A. M. North, Makromolek. Chem., 56, 195, 1962.
15. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцева, Докл. АН СССР, 159, 1330, 1964.
16. Хао Бай-линь, Лю Дю-шэнь, Чень Ши-гань, Acta Sci. Sinica, 10, 653, 1961.
17. Ю. В. Коршак, Диссертация, 1963.
18. И. М. Коган, Химия красителей, Госхимиздат, 1956.
19. В. В. Пеньковский, Успехи химии, 33, 1232, 1964.

SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURE AND BEHAVIOUR OF SCHIFF'S BASES WITH CONJUGATED BONDS

G. A. Lapitskii, S. M. Makin, A. E. Presnov, G. P. Karpacheva,

A. A. Berlin

Summary

Novel nitrogen containing conjugated polymers have been synthesized. Their structure, electrical and magnetic behaviour have been studied. In series of linear nitrogen containing polymers with conjugated bonds accumulation of aromatic rings and nitrogen atoms in chain brings weakening of polyconjugation properties. Nitrogen atoms in polyconjugated chains provide better intermolecular interaction due to rising of charge transfer complexes.