

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XV

1973

№ 8

УДК 541.64:547.551

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГАЛОГЕНАНИЛИНОВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ

Н. Д. Байкина, В. В. Копылов, А. Н. Праведников

Проведено сравнительное изучение реакции поликонденсации галогенанилинов по Ульману. Получены продукты с молекулярным весом до 3900; установлено, что их макромолекулы построены из фениленаминых, хиноиминных и свободно-радикальных звеньев дифенилазотного типа. Показано, что одноиодистая медь является более активным катализатором этой реакции, чем металлическая медь. Все полученные полимеры претерпевают термоокислительную деструкцию в интервале температур 400—550°.

Ароматические полииамины представляют собой один из наиболее перспективных классов органических полимерных полупроводников. Эти полимеры в чистом виде и в форме комплексов различного состава обладают электропроводностью в пределах $10^{-7} - 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [1, 2] и очень низкой энергией активации проводимости (до 0,02 эв). Однако до настоящего времени не удалось получить эти полимеры с достаточно высокими молекулярными весами.

Известные способы синтеза полииаминов можно разделить на две группы: прямые и косвенные. К прямым относятся сополиконденсация ароматических диаминов с хинонами, замещенными в орто-положении [3, 4] и окислительное полисочетание анилина и его гомологов [5]. Ко второй группе относятся методы, по которым сначала получают ароматический полиимин, а затем окисляют его в полиимин; сюда относятся сополиконденсация бисфенолов с ароматическими диаминами [6], поликонденсация ароматических диаминов в присутствии их гидрохлоридов [7] и гомополиконденсация галоиданилинов либо сополиконденсация ароматических аминов с арилдигалогенидами по Ульману [8, 9]. Последняя реакция исследована менее других, что и стимулировало наш к ней интерес. Литературные данные по этому вопросу крайне ограничены.

Сополиконденсацией перхлорированного терфенила с *m*-фенилендиамином приготовлен смолообразный продукт [10].

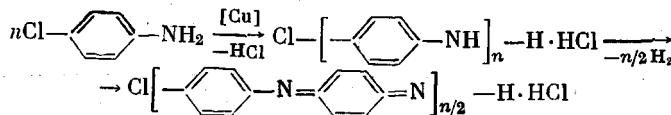
Полимерные продукты были получены сополиконденсаций ароматических и жирноароматическихmono- и диаминов с активированными ароматическими дигалогенидами [8]. Отмечено, что анилин и некоторые другие первичные амины ведут себя в этой реакции как бифункциональные мономеры, по-видимому, с образованием полимерной цепи из третичных аминозвеньев.

При поликонденсации *n*-хлоранилина [9] получили труднорастворимый темносиний порошкообразный продукт, представлявший собой смесь олигомеров, преимущественно октамера, при этом часть фениленаминых звеньев в ходе реакции превращается в хиноиминные. Показано, что в случае октамера с увеличением количества хиноиминных звеньев в одной молекуле окраска изменяется от светло-серой до темно-синей через зеленовато-голубую.

Реакция перехода фениленаминых звеньев в хиноиминные, легко протекающая в присутствии различных окислителей, изучена достаточно подробно [11—13]. Однако в условиях проведения синтеза в инертной атмосфере окислительные процессы исключались, и авторы объясняли это окислением продукта под действием воздуха при выделении.

Мы провели эту реакцию в несколько модифицированных условиях: *n*-хлоранилин был сублимирован в вакууме 10^{-3} тор в реакционную ампулу с заранее загруженным туда и дегазированным медным катализатором. Ампулу запаивали под вакуумом. Поликонденсацию проводили при нагревании в течение 3—20 час. при 150—250°.

Установлено, что при температуре выше 180° в присутствии меди образуется сначала красно-коричневый, а затем синий продукт, а в ампуле появляется газообразный водород (доказано масс-спектроскопически). При температурах ниже 180° и в отсутствие меди поликонденсация не идет, вещества в ампуле не меняют своего цвета и водород не обнаружен. Эти данные позволяли предположить, что в ходе поликонденсации хлоранилина происходит термическая дегидрогенизация промежуточного соединения по схеме



с образованием системы полисопряжения. В результате появляется характерная окраска, снижается активность концевых аминогрупп, и реакция поликонденсации обрывается. Поскольку хиноиминная группировка обладает электроноакцепторными свойствами, свободная пара электронов концевой аминогруппы оказывается делокализованной по всей цепи. Очевидно, с увеличением длины такой цепи реакционноспособность концевой аминогруппы должна уменьшаться. По-видимому, именно в октамере достигается критический уровень, что и объясняет его преимущественное образование.

Таблица 1
Галогенанилины

Галоген	$T_{\text{пл}}(T_{\text{кип}})$, °C	n_D^{20}	pK_{B}	Способ * очистки	Литературные данные **	
					$T_{\text{пл}}(T_{\text{кип}})$, °C	n_D^{20}
<i>n</i> -Cl	70—1	—	10,02	A	70—72	—
<i>n</i> -Br	65—6	—	10,49	A	66,4	—
<i>n</i> -I	67—8	—	10,22	B	67,8	—
<i>m</i> -Cl	(70/3 гор)	1,5931	10,66	B	(229,8)	1,59305
<i>m</i> -Br	(89/3 гор)	1,6260	10,09	B	(251,0)	1,62604

* А — сублимация в вакууме через слой активированного угля; Б — перекристаллизация из водного спирта; В — фракционная разгонка в вакууме.

** Belstein, 4, 12.

Металлическая медь в этом случае играет двоякую роль: с одной стороны, как катализатор конденсации по Ульману она способствует образованию полимера, с другой — как катализатор дегидрогенизации полифениленамина она способствует прекращению поликонденсации на олигомерной стадии.

Исходя из изложенного выше, представлялось интересным исследовать влияние строения галогенанилина и типа катализатора на ход поликонденсации по Ульману.

Экспериментальная часть

Строение, способ очистки и некоторые свойства использованных мономеров приведены в табл. 1.

Порошкообразную медь активировали иодом в растворе в ацетоне с последующей промывкой конц. HCl и сушкой в вакууме. Одноиодистую медь марки ч. промывали в атмосфере чистого азота разбавленной серной кислотой (1:50), затем дистиллированной водой до pH 7 и сушили в вакууме до постоянного веса.

В качестве акцептора галогенводорода использовали поташ марки х.ч., высущенный при 120° и просеянный через сито 0,1.

Для переосаждения полимеров использовали ДМФА марки х.ч.; для измерения вязкости — ДМФА, высущенный гидридом кальция и разогнанный на колонке.

ИК-спектры снимали в таблетках с KBr ($600—2000 \text{ см}^{-1}$) и в вазелиновом масле ($2500—3700 \text{ см}^{-1}$), на приборе UR-10. УФ-спектры снимали в растворе в серной кислоте на приборе MPS-50 L. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе фирмы «МОМ». Сигнал ЭПР регистрировали на приборе РЭ-13-01.

Методика поликонденсации и выделения полимера. Навески мономера, катализатора и поташа загружали в стеклянную ампулу (250 м.л.), перемешивали встрихиванием, трижды вакуумировали до 10^{-3} с заполнением чистым азотом, затем нагревали при 250° в течение 20—50 час. Продукт извлекали из ампулы в форме суспензии в горячем ДМФА, профильтровывали, осадок экстрагировали горячим ДМФА, из обединенных растворов высаживали полимер водой. Для улучшения коагуляции к образовавшейся суспензии добавляли несколько капель насыщенного раствора сульфата натрия. Выпавший осадок полимера отфильтровывали, промывали водой, водным спиртом и эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса.

Таблица 2

Условия синтеза и выход полифениленаминов по фракциям

Галоген в мономере	Катали- затор	T, °C	Время, часы	Выход, %	
				Фракции, растворимой в ДМФА	геля
n-Cl	Cu	250	36	—	80*
n-Cl	CuI	250	36	4,0	96
n-Br	Cu	260	17	9,45	89
n-Br	CuI	260	31	21,8	57,5
n-I	Cu	250	17	30	59
n-I	CuI	250	27	19,2	58
m-Cl	Cu	250	57	3,6 **	—
m-Cl	CuI	250	52	16,55 ***	14,9
m-Br	Cu	260	34	39	58,5 ****
m-Br	CuI	260	17	4,7	76,5

* Плюс 15% фракции, растворимой в H₂SO₄.

** Плюс 18% фракции, растворимой в спирте.

*** Плюс 4,4% спиртовой фракции.

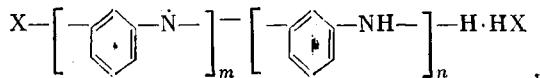
**** Плюс 1,25% фракции, растворимой в H₂SO₄.

Остаток после экстрагирования ДМФА промывали водой для удаления поташа и галогенида калия, затем серной кислотой для удаления катализатора, снова водой, водным спиртом и эфиром и сушили полученную гель-фракцию в вакууме до постоянного веса. Из объединенных спиртовых и сернокислотного растворов в ряде случаев высаживали водой дополнительные порции полимера. Выходы продуктов рассчитывали в процентах от теоретического за вычетом оставшегося галогена, молекулярный вес рассчитывали по концевым группам.

Результаты и их обсуждение

Строение полимеров. Данные ИК-спектроскопии (табл. 3) и элементного анализа свидетельствуют, что полученные соединения имеют строение полифениленаминов и полифенилениминов. При этом побочных процессов изомеризации и изменения положения заместителей в ходе реакции не происходит.

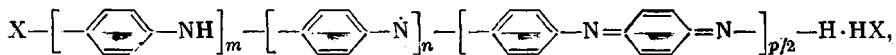
В полимерах, полученных из *m*-галогенанилинов, элементарное звено имеет строение фениленамина, о чем свидетельствует полоса поглощения в области 3430 см⁻¹ (вторичная аминогруппа) и отсутствие поглощения в области 1620–1680 см⁻¹ (связь C=N), концевые группы — галоген и четвертичная аммониевая соль (полоса 3380 см⁻¹). Повышенное по сравнению с теоретическим соотношение С : Н, вероятно, обусловлено частичным образованием радикалов дифенилазотного типа, что косвенно подтверждается наблюдаемым парамагнетизмом этих полимеров и их красно-коричневой окраской. Таким образом, продуктам поликонденсации *m*-галогенанилинов можно приписать следующую общую формулу:



где $m + n = 3-40$ и $m \ll n$; X — галоген.

В полимерах, полученных из *n*-галогенанилинов, макромолекулы, очевидно, построены преимущественно из хиноиминных звеньев, о чем свидетельствует значительное поглощение в области 1620–1680 см⁻¹ (связь C=N), ослабление поглощения при 1500 и 1600 см⁻¹ (переход значительной части бензольных ядер в форму 2,5-циклогексадиениильных), и отсутствие

до уровня шумов поглощения при 3430 см^{-1} (связь N—H). Соотношение C : H указывает, что в хиноиминную форму переходят до 90% аминогрупп. Интенсивная темно-синяя окраска полимера в соответствии с литературными данными [9] свидетельствует о том, что длина полисопряженного фрагмента цепи равна по меньшей мере восьми звеньям. Сигнал ЭПР при этом указывает, что некоторые звенья, по-видимому, существуют в форме свободных радикалов дифенилазотного типа. Концевые группы такие же, как у мета-изомеров. Таким образом, полимерам *пара*-строения можно приписать следующую общую формулу:



где $m + n + p = 11 - 30$ и $m < p$, $n \ll p$, X — галоген.

УФ-спектры, снятые для четырех образцов (табл. 3), были сопоставлены с УФ-спектром модельного соединения — дифенил-*n*-фенилендиимида, имеющим λ_{\max} при 250 и 286 нм [11]. Небольшой батохромный сдвиг полосы поглощения в области 250 нм и значительный батохромный сдвиг второй полосы на 25–40 нм свидетельствуют о наличии в полимере развитой системы полисопряжения.

Влияние строения мономера и условий проведения процесса на выход и молекулярный вес продукта. Как видно из табл. 3, при замене Cu на CuI у *m*-броманилина выход и молекулярный вес продуктов незначительно уменьшаются; у *m*- и *n*-хлоранилинов увеличиваются почти в два раза; у *n*-Br и *n*-I производных выход незначительно уменьшается, а молекулярный вес увеличивается примерно в 1,5 раза. Следовательно, при замене Cu на CuI выход полимера увеличивается у хлоридов и незначительно уменьшается у бромидов и иодида, а молекулярный вес существенно повышается почти для всех мономеров.

Таблица 3

Свойства продуктов поликонденсации галогенилинов

Образец *	M	$\eta_{1,2}$	C : H	Сигнал ЭПР $N \cdot 10^{10}, \text{ э}^{-1}$	Интенсивность полос в ИК-спект- рах, $\text{см}^{-1}**$			λ_{\max} , нм	Найдено галогена, %
					1620— 1680	3380	3430		
1к	1280	0,032	6:4,60	11,09	ср	0	0	255,325	5,46; 5,66
1г	1180	—	6:6,15	4,29	ср	0	0	—	5,94; 6,12
2д	1160	0,073	6:4,50	2,33	сл	0	—	—	6,12; 6,17
2г	1100	—	6:4,65	12,4	сл	сл	0	—	6,41; 6,52
3д	2780	0,057	6:4,15	2,08	ср	сл	0	—	5,69; 5,86
3г	2160	—	6:4,60	3,38	с	сл	0	—	7,34; 7,40
4д	2880	0,099	6:4,60	8,62	с	0	0	—	5,56; 5,65
4г	2660	—	6:4,50	10,6	ср	0	0	—	5,92; 6,07
5д	1560	0,040	6:5,00	3,8	сл	сл	0	—	16,08; 16,12
5г	2660	—	6:4,70	8,24	сл	сл	0	—	9,38; 9,66
6д	2760	0,076	6:4,10	10,4	ср	сл	0	277,310	9,15; 9,20
6г	2780	—	6:4,30	5,96	ср	сл	0	—	9,14; 9,38
7сп	330	0,072	6:5,35	11,80	0	ср	ср	—	22,03; 22,77
7д	760	0,035	6:4,10	4,33	0	сл	ср	—	9,16; 9,40
8сп	590	0,064	6:4,60	13,8	0	сл	ср	—	12,00; 12,14
8д	680	0,082	6:4,20	9,2	0	ср	ср	258,323	10,46; 10,60
8г	980	—	6:4,25	15,8	0	ср	ср	—	7,18; 7,30
9д	1860	0,024	6:4,85	5,74	0	ср	ср	—	8,58; 8,82
9к	3800	0,050	6:5,30	8,56	0	ср	ср	—	4,18; 4,29
9г	3640	—	6:4,65	20,6	0	ср	ср	—	4,32; 4,46
10д	2540	0,078	6:4,92	9,35	сл	ср	сл	253,320	6,22; 6,33
10г	2260	—	6:5,15	10,0	0	ср	ср	—	7,02; 7,18

* Здесь и в табл. 4 номера полимеров соответствуют номерам опытов в табл. 2; буквы — фракциям (сп — спиртовая, д — ДМФА, к — сернокислотная, г — гель-фракция).

** Поглощение в ИК-спектре: с — сильное,ср — среднее, сл — слабое, 0 — на уровне шумов.

У хлоридов при переходе от *мета*- к *пара*-замещенным мономерам выход полимера увеличивается в три-четыре раза, а молекулярный вес — в два раза. У броманилинов существенных изменений не наблюдается.

В полимерах *пара*-строения при переходе от Cl к Br и I выход незначительно уменьшается, а молекулярный вес резко возрастает. В полимерах *мета*-строения увеличиваются и выход, и молекулярный вес.

В *мета*-серии не наблюдается корреляции молекулярного веса и вязкости, возможно, это связано с наличием разветвлений в полимерной цепи. Кроме того, поскольку полимер является полизелектролитом, на результатах вискозиметрии может сказываться взаимодействие с таким высокополярным растворителем, как ДМФА.

В *пара*-серии, напротив, увеличение молекулярного веса, как правило, ведет к увеличению вязкости в соответствии с уравнением $[\eta] = 3,22 \cdot 10^{-5} M^{0,98 \pm 0,02}$.

Такое различие между свойствами полимеров *пара*- и *мета*-строения можно объяснить тем, что макромолекулы продуктов поликонденсации *пара*-галогенилинов построены из звеньев фениленаминной, хинониминной и радикальной структуры; из *м*-галогенилинов — фениленаминной и радикальной; таким образом, уже с точки зрения химической структуры жесткость цепей должна существенно отличаться, что усиливается к тому же за счет образования полисопряженных участков в первом случае.

Поскольку для конденсации по Ульману в настоящее время постулирован механизм нуклеофильного замещения, можно было бы ожидать повышения реакционноспособности галогенилинов с увеличением их основности за счет более легкого образования аммониевого основания на первой стадии реакции. Однако сопоставление величин pK_b исследованных соединений (табл. 1) с экспериментальными данными по выходам и молекулярным весам продуктов поликонденсации (табл. 2 и 3) свидетельствуют об обратном. Очевидно, в механизме этой реакции определяющей стадией является разрыв связи C—галоген, что прямо подтверждается меньшей реакционноспособностью хлоридов по сравнению с бромидами и *пара*-изомерами по сравнению с *мета*-изомерами, достаточно четко проявляющейся при сопоставлении как выходов, так и молекулярных весов полученных полимеров.

Объяснение этого факта может быть таково: одновременно с изменением основности аминогруппы происходит изменение прочности связи C—галоген при переходе от одного мономера к другому; в результате чего отрыв X⁻ от промежуточно образующегося комплекса происходит легче именно у соединений с меньшей основностью. Такая трактовка полученных экспериментальных данных хорошо согласуется с механизмом конденсации по Ульману, предложенным в работе [14], согласно которому реакционноспособность арилгалогенидов в такой реакции определяется образованием комплекса между арилгалогенидом и катализатором.

Термостойкость полученных полимеров. ТГА в условиях линейно-программированного нагревания на воздухе со скоростью 6 град/мин показал, что почти все полученные полимеры имеют кривые ТГА S-образной формы; в некоторых случаях наблюдалось два и даже три неявно выраженных перегиба кривой. Основной процесс деструкции протекает в интервале 400–550°, хотя некоторые образцы давали еще значительный остаток и выше 600°. При этом обнаруживается ряд характерных закономерностей. Замена галогена в мономере с Cl на Br и I оказывает лишь незначительное влияние на термостойкость продукта поликонденсации, равно как и изменение молекулярного веса в пределах 300–3800 (табл. 4). Более существенно влияние положения заместителей в мономере, т. е. строения элементарного звена. При этом продукты поликонденсации *пара*-броманилина более стабильны, чем соответствующие *мета*-изомеры; у хлоридов обратная зависимость; причина этого явления пока неясна.

В целом можно считать предпринятую попытку улучшить свойства про-

Таблица 4

Термодеструкция продуктов поликонденсации галогенанилинов на
воздухе *
(Скорость нагревания 6 град/мин)

Образец	T_H	T_5	T_{50}	T_K	Образец	T_H	T_5	T_{50}	T_K
1к	300	375	600	690	6г	305	395	545	680
1г	260	340	520	640	7сп	320	395	570	700
2д	260	360	500	640	7д	300	380	610	740
2г	300	380	530	660	8сп	340	400	560	720
3д	360	400	550	700	8д	310	380	580	700
3г	240	330	470	640	8г	240	330	490	640
4д	280	380	570	720	9д	340	400	570	800
4г	300	400	585	720	9к	160	230	400	700
5д	300	370	480	600	9г	280	340	510	640
5г	320	400	530	640	10д	280	380	550	640
6д	300	390	640	660	10г	260	360	530	660

* T_H , T_5 , T_{50} и T_K — температура (°С), при которой начинается деструкция, либо весовые потери составляют 5; 50 и 99% соответственно.

дуктов поликонденсации галогенанилинов по Ульману малоудачной. Хотя замена катализатора — металлической меди на одноиодистую медь — и позволила несколько увеличить выходы, молекулярные веса и термостойкость продуктов, все же молекулярные веса продуктов еще слишком низки. Причина этого лежит, по-видимому, в низкой реакционноспособности исходных мономеров в условиях синтеза, а повышение температуры реакции приведет к деструкции полимера.

Известно, что галоген в ароматическом ядре с трудом вступает в реакции нуклеофильного замещения. Естественно, что введение в то же ядро сильного электронодонорного заместителя (аминогруппы) еще более понижает реакционноспособность. С другой стороны, галоген как электроноакцепторный заместитель уменьшает активность аминогруппы. Как отмечено выше, сопоставление данных табл. 1—3 показывает, что решающим моментом в этой реакции является разрыв связи С—галоген, ибо наименьшие выход и молекулярный вес продуктов получены при поликонденсации *m*-хлоранилина, имеющего наибольшую основность.

Кроме того, образование в ходе поликонденсации хиноиминных звеньев и радикалов дифенилазотного типа вблизи концевой аминогруппы может приводить к ее дезактивации и замедлению или даже полному прекращению дальнейшего роста цепи.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

- I. M. Josefowicz, T. Yu, J. Polymer Sci., C22, 1187, 1967.
- J. Hohztl, K. Ulbert, V. Hadek, M. Tlustakova, Chem. Commun., 19, 440, 1965.
- В. И. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 402, 1961.
- А. А. Берлин, Б. М. Лиогонький, А. А. Гуров, Н. И. Мягчилова, А. А. Дулов, С. М. Межиковский, Л. А. Абрамова, Высокомолек. соед., Б14, 441, 1972.
- M. Josefowicz, T. Yu, Rec. Gen. Electr., 75, 1008, 1966.
- В. П. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1964, стр. 87.
7. Пат. США 3438910, 1969; Chem. Abstrs', 70, 116102, 1969.
- В. Дегек, J. Polymer Sci., 6, 415, 1968.
- K. Kochar, S. Dutt, J. Indian. Chem. Soc., 30, 829, 1953.
- Chem. Abstrs, 72, 110954w, 1969.
- J. Lifschitz, Rec. trav. chim., 43, 417, 1924.
- Ю. А. Львов, Ю. Б. Пиотровский, Ж. прикл. химии, 42, 2156, 1969.
- F. Corbett, J. Soc. Dyers Colour, 85, 71, 1969.
- T. D. Tuong, M. Hida, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1763, 1970; 44, 765, 1971.