

УДК 541.64:542.954

СВОЙСТВА ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ КАК СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННЫМИ π -СВЯЗЯМИ

Н. А. Василенко, А. Н. Праведников

Поликонденсацией ароматических диаминов с ароматическими диальдегидами в различных условиях получен ряд полишиффовых оснований и низкомолекулярных модельных оснований Шиффа. Изучены строение и свойства полученных полимеров: степень поликонденсации, характер концевых групп, оптические спектры, поведение при нагревании и в растворах, электрофизические свойства. Прослежена зависимость свойств полишиффовых оснований как соединений с системой сопряженных π -связей от строения основной цепи полимера.

К числу соединений, обладающих системой сопряженных π -связей, относятся полишиффовые основания (ПШО) — линейные полимеры, основная цепь которых состоит из чередующихся ароматических ядер и азометиновых групп $C=N$. Как было показано ранее для низкомолекулярных оснований Шиффа [1], группа $C=N$ может одновременно участвовать в π -сопряжении как с помощью π -электронов двойной связи, так и неподеленной пары электронов атома азота. Благодаря такому характеру π -сопряжения молекулы ароматических азометинов имеют неплоскую конфигурацию. Необходимо отметить, что вопрос о π -электронном строении арилазометинов не решен окончательно даже для низкомолекулярных соединений, и понятие « π -сопряжение» для ПШО в значительной степени остается неопределенным.

В данной статье рассмотрены некоторые из свойств ПШО, которые могут быть обусловлены наличием сопряженных π -связей в полимере и являются общими для всех полисопряженных систем. При подборе ряда арилазометиновых соединений, в молекулах которых величина системы сопряженных π -связей должна быть различной, были использованы следующие соображения. Для ПШО с мета-расположением звеньев основной цепи π -электронное обменное взаимодействие имеет место только для групп атомов, заключенных между мета-звеньями; система сопряженных π -связей увеличивается при переходе от низкомолекулярных моделей к полимерам в ряду ПШО *пара*-строения; введение метильных заместителей в бензольные кольца полимеров *пара*-строения стерически влияет на π -сопряжение, нарушая копланарность молекулы. Как известно [2], ПШО не обладают высокой степенью поликонденсации, и концевые группы могут вносить существенный вклад в свойства ПШО. В связи с этим представлялось целесообразным более подробно рассмотреть строение полученных ПШО.

Поликонденсацией в различных условиях ароматических диальдегидов с ароматическими диаминами разного строения получен ряд ПШО и низкомолекулярных модельных веществ. В таблице приведены формулы полученных соединений, их обозначения и свойства.

Согласно данным элементного анализа, независимо от методов получения полимеров в растворе степень поликонденсации невысока. Методом ИК-спектроскопии показано, что в синтезированных ПШО преобладают

щей является альдегидная концевая группа. Так, отношение концентраций концевых альдегидной и аминогрупп (поглощение в области 1700 и 3800–4500 см^{-1} соответственно) для всех полимеров больше единицы и несколько меняется в зависимости от метода синтеза. В ИК-спектре I отчетливо видны только карбонильные концевые группы, причем интенсивность со-

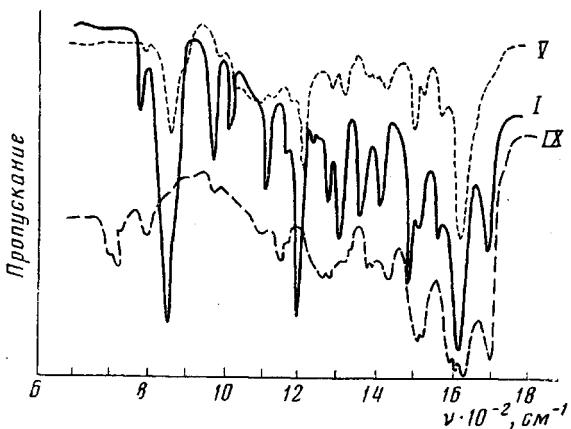


Рис. 1. ИК-спектры в супензии в вазелиновом масле I, V и IX

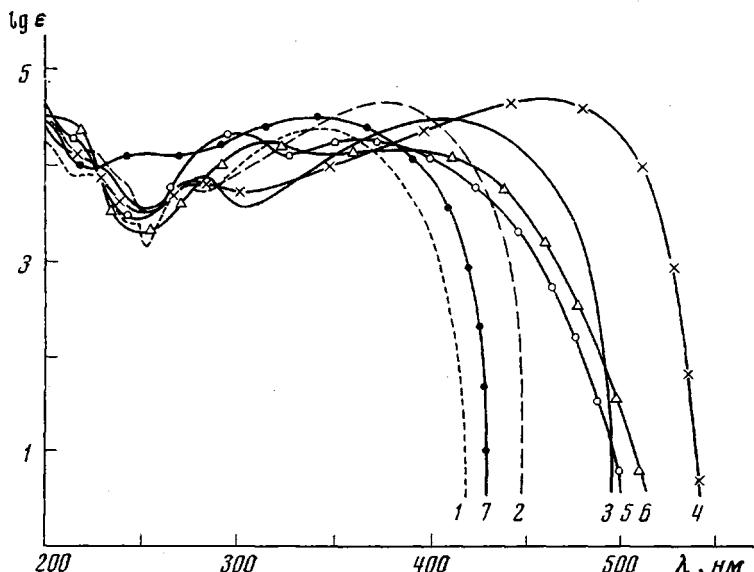


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в растворе в конц. H_2SO_4 :

1 – N-бензилиденанилин; 2 – N,N'-дибензилиден-n-фенилендиамин; 3 – n-ксилидендианил; 4 – I; 5 – VI; 6 – VII; 7 – XII

ответствующей им полосы поглощения падает при прогревании полимера и практически отсутствует в образце, прогретом до 420°.

Температура пиролиза, °С	исходный полимер	200	250	300	325	350	380	420
$D_{v_{\text{C=O}}}$	1,25	1,15	1,03	0,69	0,60	0,31	0,13	0

Резко уменьшается при термообработке ПШО и интенсивность полос поглощения колебаний связи C–H в бензольном кольце при 850 и 800 см^{-1} для полимеров *пара*- и *мета*-строения соответственно (рис. 1).

Интенсивность полосы поглощения концевой альдегидной группы в ИК-спектре полимера IX, полученного в уксусной кислоте, возрастает

до 4,34. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии дают основание приписать этому полимеру формулу соли. Необходимо остановиться на особенности взаимодействия ароматических аминов с альдегидами в ледяной уксусной кислоте, одновременно выполняяющей роль катализатора реакции конденсации и растворителя. Известно [3], что кроме реакционноспособного переходного комплекса уксусная кислота может образовывать с амином нереакционноспособную ионную соль. По-видимому, эта особенность проявляется при реакции конденсации в уксусной кислоте с участием *m*-фенилендиамина. Не исключено, что некоторая доля ионной соли присутствует и в I.

Положение и интенсивность полосы поглощения азометиновой группы, включенной в π -сопряжение, позволяет судить о влиянии на него строения соединений. Так, полоса валентных колебаний группы $C=N$ в шиффовых основаниях *пара*-строения смещается в сторону низких частот при переходе от модельных соединений с одной и двумя азометиновыми группами к полимеру и далее при его прогревании, т. е. при удлинении молекулы. Для соединений *мета*-строения эта полоса лежит в более высокочастотной области и не смещается в аналогичном ряду. При введении метильных заместителей полоса поглощения группы $C=N$ смещается в сторону высоких частот. Так как π -сопряжение приводит к увеличению интенсивности поглощения, то по величине $D_{\pi_{C=N}}$ можно до некоторой степени судить о π -сопряжении в ПШО. Значение $D_{\pi_{C=N}}$ уменьшается в ряду полимеров I, VI, VII и IX и равно 7,30, 5,45; 4,06 и 3,40 соответственно.

Еще более наглядно эффект изменения характера π -сопряжения проявляется в электронных спектрах поглощения шиффовых оснований в растворе конц. H_2SO_4 (рис. 2). При протонировании неподеленная пара электронов атома азота выключается из π -системы шиффова основания, молекула приобретает плоскую конфигурацию, и электронные переходы в π -системе такой молекулы в спектре характеризуются длинноволновым максимумом поглощения. Положение этой полосы поглощения смещается в длинноволновую область для шиффовых оснований *пара*-строения при переходе от модельных соединений с одной и двумя азометиновыми группами к полимерам. Максимумы поглощения соединений *мета*-строения сдвинуты в более коротковолновую область, а полимеров с метильными заместителями занимают промежуточное положение.

Наличием системы сопряженных π -связей в молекулах ПШО определяется и поведение этих полимеров при нагревании. Методом динамического ТГА установлено, что полимер *пара*-строения более термостоек, чем полимер *мета*-строения: пределы термостойкости изомеров в гелии составляют 430 и 330° соответственно. Методом изотермического ТГА для I установлена ступенчатая зависимость потери веса от температуры, характеризующая способность соединений с системой сопряженных π -связей к самостабилизации при нагревании (рис. 3). В области 400° наблюдается интенсивная потеря веса полимера. Исследование изменения с температурой состава газообразных продуктов пиролиза (рис. 4) и ИК-спектров

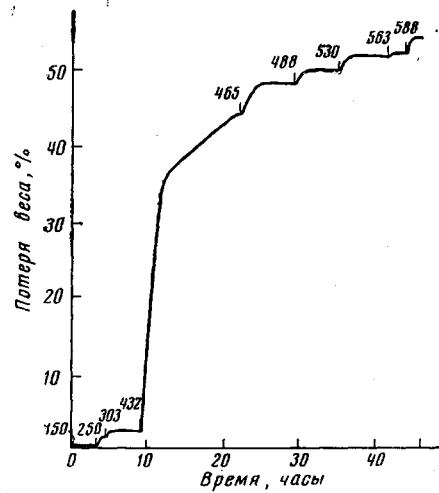


Рис. 3. Потеря веса полимером I в процессе изотермического нагревания в вакууме при температурах, указанных на кривой (°С)

Свойства полимерных и модельных оснований Шиффа

Обозначение полимера	Формула соединения	Растворитель для синтеза ПШО	$\nu_{C=N}$, см^{-1}	Элементный состав ПШО, % *				n
				C	H	N	O (по разности)	
-		Бензол	1628					
-		»	1616					
-		»	1614					
I		Уксусная кислота	1612	79,91 80,13	4,87 5,00	13,36 13,35	1,86 1,52	4-5 5
II	То же	Конц. H_2SO_4	1612	80,20	4,90	13,30	1,60	5
III	»	Бензол	1612	79,71 79,79	5,30 5,02	13,22 13,29	1,77 1,90	4 4
IV	»	ДМФ	1612	79,41 79,22	5,20 5,07	13,13 13,20	2,26 2,51	3-4 3
V	»	Пиролиз Г при 420°	1608	81,02 81,53	5,30 4,88	13,66 13,59	0,02 —	звено
VI		ДМФ	1635	79,92 79,66	6,44 7,07	10,87 10,32	2,77 2,95	2-3 2
VII		»	1625	81,24 81,45	8,06 7,69	9,89 9,50	0,81 1,36	4 4
VIII		»	1640	81,10 81,01	7,10 6,99	10,92 10,50	0,88 1,50	3-4 4
-		Бензол	1630					
IX		Уксусная кислота	1630	71,36 72,00	5,46 5,36	10,70 10,56	12,48 12,08	1,5 1,5

Обозначение полимера	Формула соединения	Растворитель для синтеза ПШО	$\nu_{C-N, cm^{-1}}$	Элементный состав ПШО, % *				n
				C	H	N	O (по разности)	
X		Конц. H_2SO_4	1630	79,20	4,99	13,20	2,66	3
XI	То же	Бензол	1630	80,20	4,98	13,40	1,42	5
XII	*	ДМФА	1630	79,96	5,01	13,27	1,76	4-5
XIII	*	Пиролиз IX при 420°	-	82,01	4,70	13,59	-	-

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено для значений n , указанных в последней графе в знаменателе (в случае полимера V вычислено для элементарного звена).

полимера I (рис. 1) позволило сделать предположение о механизме термодеструкции ПШО. По-видимому, на начальной стадии преобладают процессы, связанные с отщеплением концевых альдегидных групп и спивкой цепей полимера. В области 400° и выше более интенсивно идут процессы, сопровождающиеся выделением водорода и, возможно, образованием по-

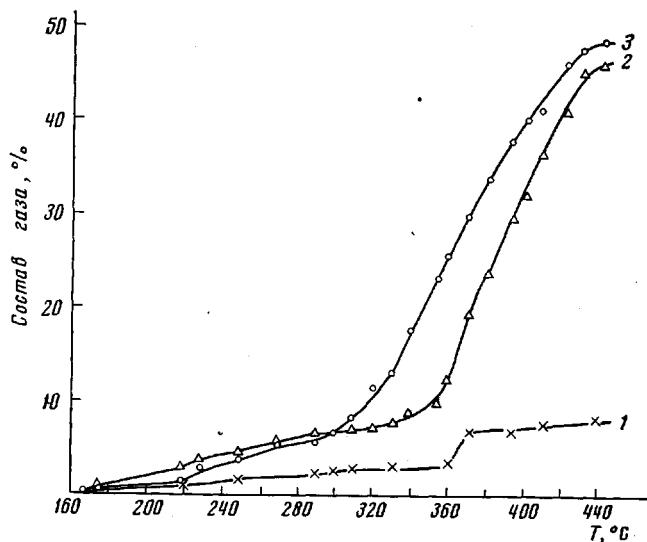


Рис. 4. Зависимость от температуры состава газообразных продуктов деструкции в вакууме полимера I: 1 — H₂; 2 — CO; 3 — CO₂.

лимерных конденсированных структур фенантридинового типа, нерастворимых даже в конц. H_2SO_4 , а также низкомолекулярных летучих шиффовых оснований. Образование фенантридина при пиролизе N-бензилиден-анилина наблюдал Пил [4].

Электрофизические свойства ПШО, по-видимому, также обусловлены своеобразием π-электронного строения молекул полимеров. В то время как

низкомолекулярные модели ПШО *пара*-строения (*N*-бензилиденанилин, *N,N'*-дibenзилиден-*n*-фенилендиамин, *n*-ксилилидендианил) не обладают ни электропроводностью, ни фотопроводимостью, их полимерные аналоги

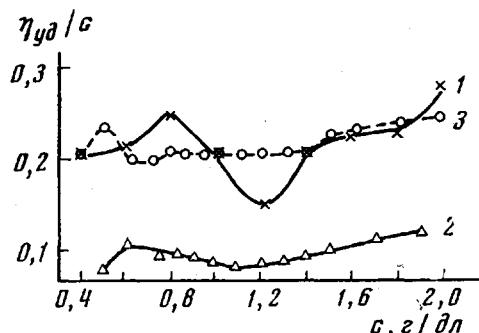


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости растворов в конц. H_2SO_4 от концентрации:
I (1), IX (2) и VI (3)

ом·см), но фоточувствительность проявляет в области больших длин волн (900 нм, $K=2$). Кроме того, V обладает сигналом ЭПР в вакууме в форме синглета с расстоянием между точками максимальной крутизны 9,4 э, g -фактором, близким к g -фактору дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) и концентрацией свободных спинов $4,9 \cdot 10^{18}$ спин/г. Для полимеров I–IV интенсивность сигнала ЭПР намного ниже (10^{15} – 10^{16} спин/г). Тот же характер изменений электрофизических свойств наблюдается и для XIII: появляются фоточувствительность в области 900 нм ($K=2$) и сигнал ЭПР с интенсивностью $2,85 \cdot 10^{18}$ спин/г. Возможно, для ПШО как *пара*-, так и *мета*-строения эти изменения электрофизических свойств при пиролизе связанны с появлением полимерных структур фенантридинового типа.

Характерным для ПШО как систем с сопряженными π -связями является поведение в растворах [5]: ход зависимости приведенной вязкости растворов I в конц. H_2SO_4 от концентрации в области малых ее значений более аномален, чем для полимеров VI и IX (рис. 5).

Исходные соединения, *n*- и *m*-Фенилендиамины (ФДА) очищали перекристаллизацией из воды; т. пл. 147 и 64° соответственно. Диаминодурол (ДАД) получали нитрованием дурола [6] и последующим восстановлением динитродурола [7]; т. пл. 148–149° (лит. данные т. пл. 149° [6]). Тере- и изофталевые альдегиды (ТА и ИА) получали бромированием ксиолов и последующим гидролизом тетрабромидов *n*- и *m*-ксилолов [8]; т. пл. 116 и 90° (лит. данные т. пл. 115–116° [8] и 89–90° [9]) соответственно. 2,5-Диметилтерефталевый альдегид получали из *n*-ксилола по реакции Соммле [10]; т. пл. 102° (лит. данные т. пл. 102–103° [10]). ДМФ очищали вакуумной разгонкой по методу [11]. H_2SO_4 использовали марки х.ч., $d=1,837$ г/см³ (98%).

Модельные соединения – *N*-бензилиденанилин, *N,N'*-дibenзилиден-*n*-фенилендиамин, *N,N'*-дibenзилиден-*m*-фенилендиамин- и *n*-ксилилидендианил – получали по методу [12]; т. пл. 50, 104, 140 и 164° (лит. данные т. пл. 49, 105, 140 и 166° [12]) соответственно.

Поликонденсацию проводили в атмосфере сухого аргона путем добавления раствора диальдегида к раствору диамина при строго стехиометрическом соотношении реагентов в различных растворителях: 1) в кипящем абсолютном бензоле с отгоном азеотропа бензол – вода, 2) в ледяной уксусной кислоте смешением 4,5%-ных растворов реагентов при комнатной температуре и дальнейшим их кипячением 5 час., 3) в конц. H_2SO_4 в реакционной колбе с вискозиметром вначале при охлаждении [12] с последующим перемешиванием при комнатной температуре до достижения предельной вязкости (5 час.) и далее при 150° 5 час. также до достижения предельной вязкости. Удельная вязкость при 25° 4%-ных растворов ПШО на основе *n*-ФДА/ТА (а) и *m*-ФДА/ИА (б) до нагревания и после составила: а) 0,05 и 0,60 и б) 0,08 и 0,18 соответственно; выделены ПШО из раствора по методу [12]; 4) в ДМФ смешением 14%-ных растворов реагентов при 100° в течение 1 часа, дальнейшим повышением температуры за 4 часа и выдерживанием при 140° 10 час. ПШО получены с выходом 60–90% в виде нерастворимых окрашенных

являются высокоомными фотопроводниками. Так, удельное сопротивление при комнатной температуре для I и IV составляет $8,0 \cdot 10^{16}$ и $9,0 \cdot 10^{16}$ ом·см; полимеры проявляют фоточувствительность в области 560 нм при соотношении $K (K = i_{\text{фото}} / i_{\text{темновое}})$, равном 11 и 9 соответственно. Более высокое значение электропроводности IX (удельное сопротивление $2,2 \cdot 10^{15}$ ом·см) может быть связано с солевым характером строения полимера; IX практически не проявляет фоточувствительности; V сохраняет порядок электропроводности I (удельное сопротивление $1,7 \cdot 10^{16}$

порошкообразных осадков, которые были отфильтрованы из горячих растворов, промыты горячим растворителем, спиртом и высушены в высоком вакууме при 120° до постоянного веса. Полученные ПШО нерастворимы в обычных органических растворителях, растворимы в муравьиной и конц. H_2SO_4 .

Пиролиз ПШО проводили в откаченных до 10^{-3} тор азотных ампулах прогреванием в электропечи при заданной температуре в течение 6 час. Пиролизаты измельчали, промывали горячим спиртом и высушивали в высоком вакууме при 120° до постоянного веса. ПШО, прогретые выше 380° , частично или совсем нерастворимы в конц. H_2SO_4 .

ИК-спектры соединений снимали на спектрофотометре UR-40 в суспензии в вазелиновом масле. Соотношение концентраций концевых альдегидной и аминогрупп рассчитывали по формуле: $(D_{v_{C=O}}/D_{v_{NH_2}}$ в ПШО) / $(D_{v_{C=O}}/D_{v_{NH_2}}$ в *n*-аминоацетофеноне). Значения интенсивностей полос поглощения групп C=N, C=O и C-H рассчитывали по формуле: $D_{v_{\text{ПШО}}}/D_{v_{2050}} \text{ см}^{-1}$ в $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

Масс-спектры продуктов пиролиза получали на масс-спектрометре МИ-1305. Доля каждой компоненты рассчитывали, принимая начальное количество газа за 100%.

Электронные спектры поглощения соединений определяли на спектрофотометре Perkin - Elmer в растворе конц. H_2SO_4 ($c=10^{-4}$ моль/л) при комнатной температуре.

Спектры ЭПР ПШО снимали на спектрометре ЭПР типа РЭ-1301.

Термодеструкцию полимеров в динамическом режиме нагревания изучали на дериватографе в гелии при скорости нагревания 6 град/мин; в изотермическом режиме — на торзионных весах чувствительностью 2 мг/мм при величине навески 80 мг в вакууме (10^{-3} тор).

Вязкость растворов ПШО определяли в вискозиметре Оствальда в конц. H_2SO_4 при $50 \pm 0,1^{\circ}$.

Темновую проводимость и фотопроводимость ПШО измеряли при помощи усилителя У1-2 на слоях 0,1–0,05 мм с электродами SnO_2 и Ag. Подаваемое напряжение 100 в; источник света — лампа ДКСШ-200, монохроматор — СФ-4.

Авторы выражают благодарность В. М. Возженникову за помощь при исследовании электропроводности и фотопроводимости ПШО.

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

Поступила в редакцию
6 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Измаильский, Е. А. Смирнов, Ж. общ. химии, 26, 3042, 1956.
2. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., 7, 835, 1965.
3. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. химич. ж., 27, 336, 1961.
4. G. Pyl, Ber., 60, 287, 1927.
5. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 1960, № 6, 444.
6. L. I. Smith, F. J. Dobrovolny, J. Amer. Chem. Soc., 48, 1420, 1926.
7. L. Rügheimer, M. Hankel, Ber., 29, 2173, 1896.
8. Синтезы органических препаратов под ред. Б. А. Казанского. Изд-во иностр. лит., 1952, сб. 3, стр. 397.
9. V. Meyer, Ber., 20, 2005, 1887.
10. J. H. Wood, M. A. Perry, C. C. Tung, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2992, 1950.
11. Общий практикум по органической химии под ред. А. Н. Коста. «Мир», 1965, стр. 613.
12. G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, T. F. Huemmer, J. Macromolec. Sci., A1, 1161, 1251, 1967.