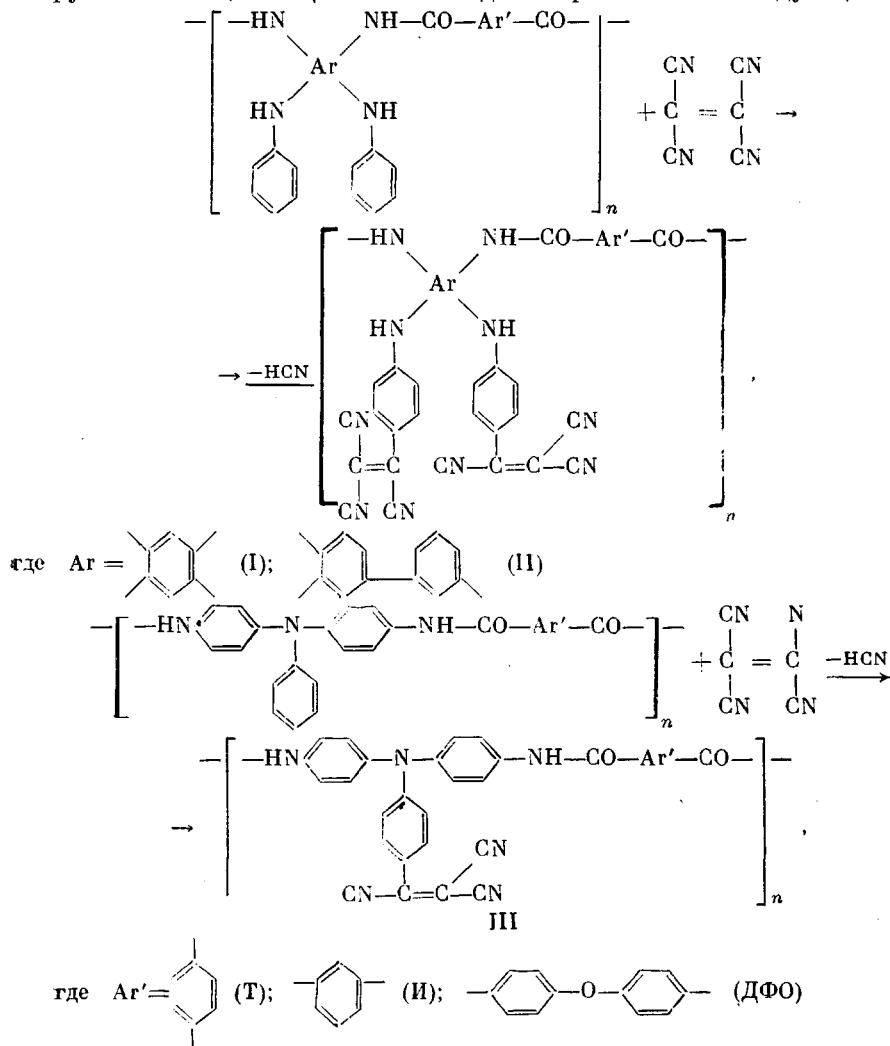


ТРИЦИАНВИНИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ АРИЛАМИНОГРУППЫ

*В. И. Берендеев, Н. Н. Вознесенская, Б. В. Котов,
В. М. Возженников, О. В. Колчинов, В. С. Воищев,
А. Н. Праведников*

Трицианвенилирование (ТЦВ) ароматических аминов, имеющих незамещенное *пара*-положение, реакцией с тетрацианэтиленом (ТЦЭ) известно давно [1, 2]. Показано, что трицианвениламины (ТЦВА) обнаруживают фотоэлектрическую чувствительность в видимой области и предложены для использования в электрофотографии [3, 4]. ТЦЭ вступает в реакцию с полиэфирами и полиуретанами на основе ариламинодизатанолов с образованием ТЦВ-полимеров [5]. Поли-*N*-венилииндол и сополимер *N*-венилиндол—фумаронитрил с ТЦЭ образуют окрашенные ТЦВ-полимеры [6]. Механизм реакции ТЦЭ с ароматическими аминами рассмотрен в работе [2].

Настоящая работа посвящена изучению реакции ТЦЭ с ароматическими полиамидаами [7, 8], содержащими вторичные и третичные ариламиногруппы. Реакция ТЦЭ с полиамидаами протекает по следующей схеме:



Для доказательства строения полученных ТЦВ-полимеров были синтезированы модельные соединения: N-[2-(*n*-трицианвиниламино)фенил]бензамид (А), N-[3-(*n*-трицианвиниламино)фенил]бензамид (Б), N-[4-(*n*-трицианвиниламино)фенил]бензамид (В), *n*-трицианвинилдифениамин (Г), *n*-трицианвинилтрифениламин (Д). Синтез модельных Г и Д осуществляли согласно методике [1].

Соединение А было получено следующим образом: 4 г (10,75 ммолей) N-(*o*-анилинофенил)бензамида растворяли в 8 мл свежеперегнанного ДМФ, к раствору при перемешивании прибавляли 1,38 г (10,75 ммолей) ТЦЭ, колбу с раствором погружали в баню, нагретую до 70°. При этой температуре перемешивали 15 мин., охлажденную реакционную смесь выливали на измельченный лед, выделившееся масло обрабатывали эфиром, фильтровали выпавший осадок и перекристаллизовывали его из спирта. Выход сырого продукта — 75%. Красно-фиолетовые мелкие иголки, растворимые в полярных растворителях, трудно растворимы в бензоле и толуоле, т. пл. 238°. Найдено, %: С 73,23; Н 3,95; N 17,23. C₂₄H₁₅N₅O. Вычислено, %: С 74,1; Н 3,86; N 17,89. $\lambda_{\text{макс}}$ в DMAA 523 нм ($\epsilon = 30\ 200$), в ДХЭ 502 нм ($\epsilon = 44\ 000$), в толуоле 490 нм ($\epsilon = 31\ 500$). Аналогично получены соединения Б и В. Соединение Б: т. пл. 138°, $\lambda_{\text{макс}}$ в DMAA 520 нм ($\epsilon = 40\ 000$), в ДХЭ 500 нм ($\epsilon = 39\ 000$), в толуоле 490 нм; соединение В: т. пл. 271—272°, $\lambda_{\text{макс}}$ в DMAA 540 нм ($\epsilon = 37\ 000$), в ДХЭ 505 нм ($\epsilon = 36\ 600$), в толуоле 490 нм.

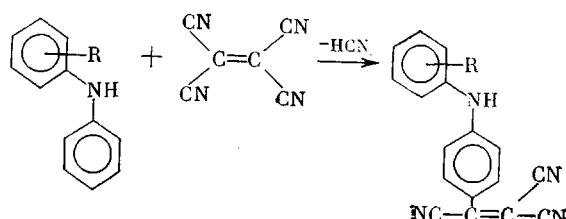
Степень трицианвинилирования полiamидов в зависимости от условий реакции

Полимер	η_{D}/η		Соотношение ТЦЭ : полимер, моль/основное:то	Растворитель	Время реакции, мин.	T, °C	Степень трицианвинилирования, %
	исходного	после реакции ТЦВ					
I-T	1,3	—	1	N-MH	20	70	19,6
	0,86	—	4	»	30	75	71,5
	0,54	0,51	4	»	20	100	70
	0,56	0,50	4	»	30	125	77
I-II	1,70	—	1,14	»	10	120	26
	0,97	0,84	1	»	70	125	32
	0,97	—	4,5	»	30	125	32
II-ДФО	0,97	0,38	4,5	DMAA	30	125	100
	0,68	—	1,15	»	30	120	21
III-T	0,68	—	5	»	30	120	30

Реакцию полiamидов с ТЦЭ проводили в N-метилпирролидоне или в другом амидном растворителе. Концентрация полiamида составляла 5—10%. К раствору добавляли необходимое количество ТЦЭ при перемешивании, реакционный раствор нагревали в масляной бане при 70—125° (таблица) в течение обычно 10—30 мин., затем охлаждали и выливали в метанол. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой, разбавленной CH₃COOH, метанолом и эфиром, далее высушивали в вакууме. Из растворов в амидном растворителе отливали черно-фиолетовые или красно-фиолетовые пленки.

УФ-спектры модельных соединений и полимеров измеряли на спектрофотометре Perkin — Elmer (модель 450). ИК-спектры измеряли на спектрометре UR-20. Измерение фотоэлектрической чувствительности полимеров проводили в ячейке типа «энд-вич» с прозрачным SnO₂-электродом, используя свет ксеноновой лампы ДКСШ-1000 и монохроматор МДР-2, при этом оценивали кратность увеличения фототока через образец при освещении в области максимума спектра действия. Интенсивность падающего света в этих условиях составляла $2 \cdot 10^{-3} \text{ ен/см}^2$ или $2 \cdot 10^{16} \text{ квантов/см}^2\text{сек}$.

Синтез модельных соединений А — В по схеме



где $R = -NH-CO-$ : *ортого*-(А); *мета*-(Б) и *пара*-(В), показал, что введение бензамидной группировки в одно из бензольных колец дифениламина не препятствует реакции ТЦВ и практически не отражается на спектральных свойствах этих соединений. Реакция полиамидов с ТЦЭ при низких температурах идет медленно, при высоких температурах происходит деструкция полимерных цепей, на что указывает заметное снижение вязкости. Некоторые данные, показывающие влияние условий реакции на степень ТЦВ, приведены в таблице, из которой видно, что при ТЦВ полиамидов с использованием большого избытка ТЦЭ может быть замещено 70–80 и даже 100% всех ариламиногрупп. ТЦВ полиамидов типа II, III протекает значительно труднее и требует более жестких условий. ТЦВ-полиамиды хорошо растворимы в амидных растворителях, и из растворов могут быть отлиты прочные пленки. ТЦВ-полиамиды и модельные соединения обнаруживают интенсивную и широкую полосу поглощения с максимумом 520–540 нм , обязанную переходу с внутримолекулярным переносом заряда. Эту полосу использовали для оценки степени ТЦВ полимеров, при этом для полиамидов типов I и II использовали коэффициент экстинкции соединения А ($\epsilon_{523} = 3,02 \pm 0,06 \cdot 10^4 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ в DMAA), а для полиамида III — коэффициент экстинкции соединения Д ($\epsilon_{616} = 3,33 \pm 0,04 \cdot 10^4 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ в DMAA).

В ИК-спектрах модельных соединений и ТЦВ-полиамидов наблюдается полоса в области 2210–2230 см^{-1} , относящаяся к $\nu_{C\equiv N}$ ТЦВ-группы. Присутствие полос, характерных для амидной связи: 1655 ($\nu_{C=O}$), 1550 (δ_{NH}), 1310 см^{-1} (ν_{C-N}) в ИК-спектрах моделей и полимеров, свидетельствует о том, что реакция в ТЦЭ проходит по указанной схеме.

Сделана попытка получить ТЦВ-поли-N-фенилбензимидазолы путем термической циклизации ТЦВ-полиамидов типа I и II. Циклизация пленок в вакууме приводит к исчезновению в ИК-спектрах полос поглощения, относящихся к амидной связи, и появлению полос при 1620, 1480 и 1380 см^{-1} , характерных для полибензимидазолов [8]; наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы при 2225 см^{-1} и потеря растворимости полимеров указывает на то, что наряду с циклизацией происходит образование спищих продуктов за счет нитрильных групп.

ТЦВ-полиамиды характеризуются удельным сопротивлением 10^{12} — $10^{15} \text{ ом}\cdot\text{см}$ и в некоторых случаях обнаруживают значительную фотоэлектрическую чувствительность со спектральным максимумом в области 700–800 нм . После циклизации фотоэлектрическая чувствительность образцов сильно уменьшается. Например, если незамещенный полиамид I-T имеет спектральный максимум фототока при 500 нм и кратность возрастания тока при освещении, равную 80, то при введении 71% ТЦВ-групп максимум смещается до 690 нм и кратность возрастает до 1500. В циклизованном полимере кратность уменьшается до 10.

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

Поступила в редакцию
29 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, P. P. Coffman, H. F. Mower, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2806, 1958.
2. Z. Rapaport, J. Chem. Soc., 1963, 4498.
3. Франц, пат. 1560973, 1969.
4. Пат. ФРГ 1772283, 1968.
5. T. Sulzberg, R. J. Cotter, Macromolecules, 2, 150, 1969.
6. Y. Oshiro, Y. Shirota, H. Mikawa, Polymer J., 6, 364, 1974.
7. Н. Д. Малегина, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Воищев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B14, 476, 1972.
8. Н. Н. Вознесенская, В. И. Берендейев, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B16, 114, 1974.