

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ С АЗОГРУППАМИ В ЦЕПИ

© 1995 г. И. А. Архипова*, Б. А. Жубанов *, Б. Д. Кужибаева*,
В. Г. Солдатов **, Г. В. Моцак **, В. С. Войщев ***

*Институт химических наук Академии наук Казахстана
480100 Алматы, Валиханова, 106

**Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт мономеров
300600 Тула, пр. Ленина, 106A

***Воронежский государственный аграрный университет
394612 Воронеж, ул. Мичурина, 1

Поступила в редакцию 17.10.94 г.

Методом электрохимического восстановления 4-нитрозамещенных фталевой и антракарбоновой кислот с выходом более 90% получены азосодержащие мономеры – азофталевая и азоантракарбоновая кислоты. Мономеры исследованы в реакции низкотемпературной поликонденсации в растворе в амидных растворителях. Найдены оптимальные условия синтеза гомо- и сополиамидаокислот, окрашенных в цвета от желтого до бордового. В результате твердофазной термической циклизации ПАК в вакууме синтезированы соответствующие полиимиды и полибензоксазиноны. Установлено, что некоторые из них обладают фотополупроводниковыми свойствами.

Полимеры с азогруппами в цепи привлекают внимание исследователей как структурно окрашенные и электропроводящие материалы. Так, например, полиазофенилены, полученные окислительной полимеризацией ароматических диаминов, перспективны как фото- и полупроводники [1]. Среди поликонденсационных полимеров известны азосодержащие полиимиды, обладающие ярко-красной окраской и полупроводниковые свойствами [2].

Полигетероариленам на основе азопроизводных посвящены лишь единичные работы [3]. Между тем введение азогрупп в полимерную цепь могло бы решить проблему крашения полииимидов и других полигетероариленов. Кроме того, интересно исследовать электрические свойства этих жестких макромолекул, в которых азогруппы сопряжены с ароматическими и гетероциклическими ядрами, что характерно для органических полупроводников.

В этой связи цель настоящей работы – синтез азосодержащих мономеров – азофталевой и азоантракарбоновых кислот, исследование их поликонденсации и свойств образующихся при этом полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фталимид (ч.) и ароматические диамины (х. ч.) использовались без предварительной очистки.

4-Нитрофталевая кислота, полученная по известной методике [4, 5], имела $T_{\text{пп}} = 163 - 164^\circ\text{C}$.

Азофталевую кислоту синтезировали из 4-нитрофталевой кислоты путем электрохимического восстановления в щелочной среде [6] при концентрации щелочи 0.5 моль/л, нитрофталевой кислоты 0.14 моль/л, катодной плотности тока 2000 - 2500 A/m^2 , объемной плотности тока 7000 - 8000 A/m^2 ; температура реакции 80 - 85°C.

Образующуюся в процессе электрохимического восстановления щелочную соль гидразофталевой кислоты подвергали затем без выделения из реакционной смеси окислению воздухом, подаваемым со скоростью 5 $\text{cm}^3/\text{мин}$ при 70 - 80°C. После окисления раствор доводили до гомогенного состояния добавлением воды, затем подкисляли азотной кислотой до pH 1 - 2. Образующуюся азофталевую кислоту отфильтровывали и после промывания горячей водой сушили. Выход целевого продукта 95%.

Найдено, %: C 53.64; H 2.81; N 7.82.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$

вычислено, %: C 53.61; H 2.81; O 35.71; N 7.87.

ИК-спектр, см^{-1} : 1715, широкая полоса с максимумом при 3150 (соответственно C=O и O-H карбоксильной группы).

Азофталевый ангидрид получали так. Смесь из 10.5 г (0.03 моля) азофталевой кислоты, 16.32 г (0.16 моля) уксусного ангидрида и 50 мл уксусной кислоты нагревали 3 ч при кипячении. При охлаждении выпадали кристаллы, которые

отфильтровывали, промывали серным эфиром и сушили на воздухе, а затем в вакууме. Выход 86%, $T_{\text{пл}} = 342^\circ\text{C}$. Эквивалент нейтрализации: найдено 80.4; вычислено 80.6.

Найдено, %: C 59.71; H 1.86; N 8.74.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$

вычислено, %: C 59.64; H 1.88; O 29.79; N 8.69.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1785 и 1860 (ангидридный цикл).

5-Нитроантраниловую кислоту получали из антраниловой при стадии. Сначала ее ацетилировали расчетным количеством уксусного ангидрида в растворе бензола при кипячении. Из раствора после охлаждения выделяли бесцветные иголки N-ацетилантраниловой кислоты ($T_{\text{пл}} = 184 - 186^\circ\text{C}$). Затем ее подвергали нитрованию при 40°C в смеси концентрированных азотной ($d = 1.36$) и серной ($d = 1.83$) кислот, взятых в соотношении 1 : 4. Образующийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды, получая N-ацетил-5-нитроантраниловую кислоту ($T_{\text{пл}} = 213^\circ\text{C}$), которую затем омыли концентрированной соляной кислотой при кипячении в течение 30 мин. Образующиеся светло-желтые иголки кристаллизовали из воды, получая после высушивания в вакууме целевой продукт с $T_{\text{пл}} = 280^\circ\text{C}$; выход 80%.

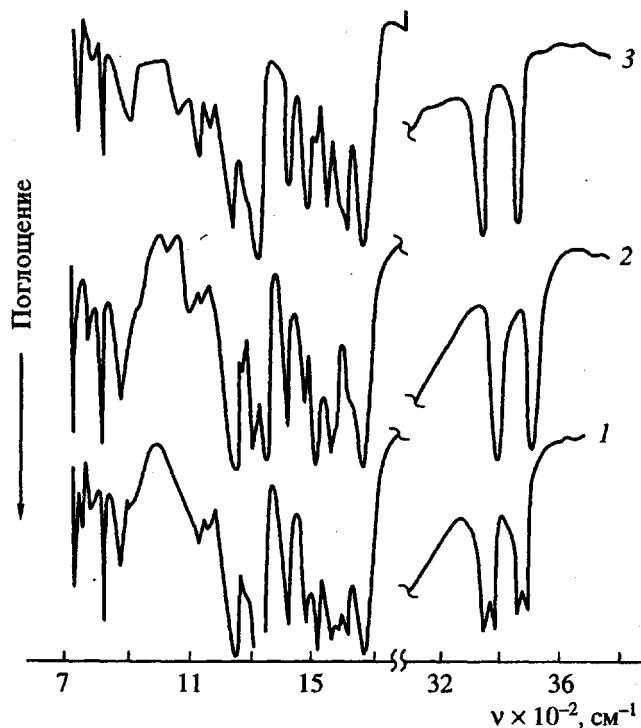


Рис. 1. ИК-спектры аминокислот: 1 – смеси 4- и 5-нитроантраниловых, 2 – 4-нитроантраниловой, 3 – 5-нитроантраниловой.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 3380 и 3485 (N–H).

Найдено, %: C 46.15; H 3.40; N 15.30.

Для $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$

вычислено, %: C 46.16; H 3.32; O 35.14; N 15.38.

4-Нитроантраниловую кислоту получали реакцией Гофмана из 4-нитрофталимида. К смеси 8 г (0.0416 моля) 4-нитрофталимида, 20 г (0.5 моля) гидроксида натрия в 70 мл воды и 100 г льда при температуре 5 – 10°C добавляли 70 мл раствора гипохлорита натрия, содержащего 4.68 г активного хлора. Реакционную смесь перемешивали и медленно нагревали до 80°C , после чего охлаждали и оставляли на ночь. Затем раствор подкисляли уксусной кислотой до pH 5. Выпавший порошок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Продукт представлял собой смесь 4- и 5-нитроантраниловых кислот. $T_{\text{пл}} = 250 - 251^\circ\text{C}$; выход 83%.

Для разделения изомеров продукт растворяли в ацетоне и раствор насыщали HCl при 20°C . При этом в осадок выпадал хлоргидрат 4-нитроантраниловой кислоты, который отфильтровывали, промывали ацетоном, затем разлагали водой, промывая его на фильтре до отрицательной реакции на Cl^- . Полученная 4-нитроантраниловая кислота имела $T_{\text{пл}} = 269^\circ\text{C}$; выход 60%. Эквивалент нейтрализации: найдено 182.0; вычислено 182.1.

Найдено, %: C 46.16; H 3.32; N 15.38.

Для $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$

вычислено, %: C 46.16; H 3.32; O 35.14; N 15.4.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1355 и 1530 (NO_2); 1680 (C=O), 3390 и 3500 (NH_2).

4,4'-Азоантраниловую кислоту синтезировали на основе 4-нитроантраниловой кислоты путем ее электрохимического восстановления по методике, описанной выше для азофталевой кислоты. Выход целевого продукта 98%. После переосаждения мономера из щелочного раствора уксусной кислотой, промывки и высушивания эквивалент нейтрализации составил 150.3 (вычислено 150.1); соединение не плавится до 350°C .

Найдено, %: C 55.75; H 4.19; N 18.73.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$

вычислено, %: C 56.00; H 4.03; N 18.66.

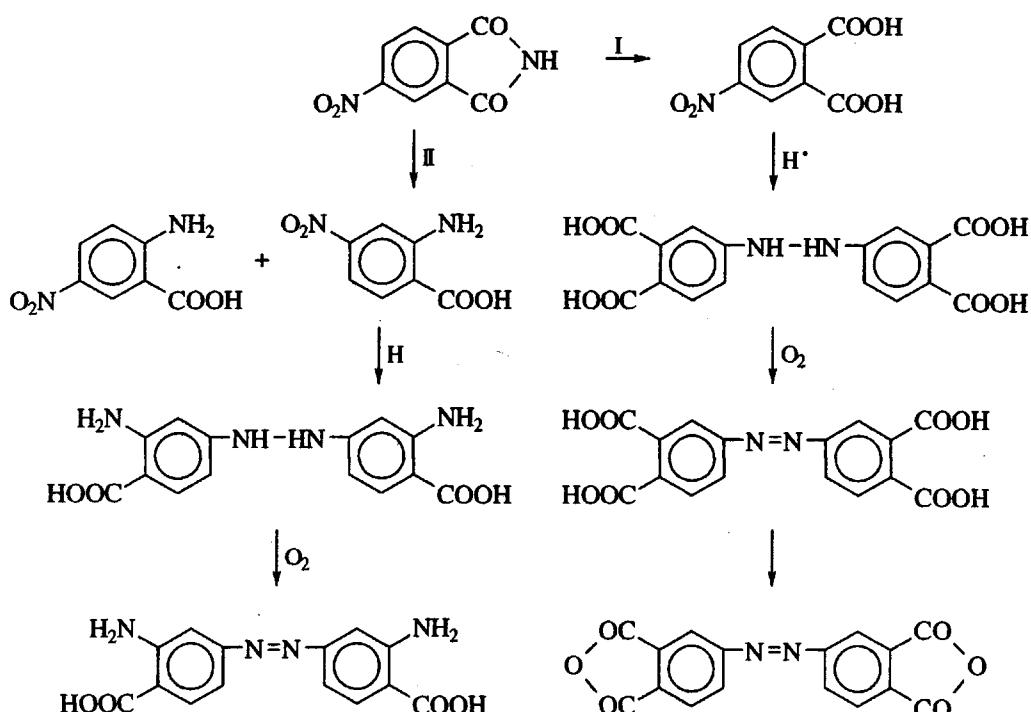
ИК-спектр, cm^{-1} : 1670 (C=O), 3380 и 3485 (NH₂).

Полиамидокислоты получали низкотемпературной поликонденсацией мономеров в амидных растворителях (2 ч при 20°C), затем отливали из раствора пленку, либо высаживали водой в виде порошка путем пропускания разбавленного раствора ПАК через инжектор. После циклизации ПАК в глубоком вакууме при нагревании до 300°C в течение 3 ч были получены полиимиды или полибензоказиноны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономеров

Исходным продуктом для синтеза азосодержащих мономеров служил 4-нитрофталимид, который подвергали следующим превращениям:



Азофталевый ангидрид получали по схеме, I. При этом сначала проводили гидролиз 4-нитрофталимида. Образующуюся 4-нитрофталевую кислоту подвергали затем электрохимическому восстановлению [6]. Реакцию проводили в электролизере специальной конструкции, где анодное и катодное пространство было разделено с помощью катионообменной мембранны для стабилизации pH католита и предотвращения потери целевого продукта из-за окисления его на аноде. В качестве католита использовали водно-щелочной раствор 4-нитрофталевой кислоты с добавкой соединений свинца, который, осаждаясь на катоде из нержавеющей стали, образует губчатую поверхность.

Образующуюся при электрохимическом восстановлении гидразофталевую кислоту без выделения из реакционной смеси подвергали окислению кислородом воздуха. При этом почти с количественным выходом была получена азофталевая кислота. На последней стадии синтеза после циклизации уксусным ангидрилом она превращалась в азофталевый ангидрид, который идентифицировали по элементному составу, эквиваленту нейтрализации и ИК-спектру.

При синтезе азоантраниловых кислот (схема, II) сначала проводили реакцию Гофмана, в результате которой была получена смесь 4- и 5-нитроантраниловых кислот. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектре двух пар дублетных полос в области валентных колебаний NH₂-групп (3370 - 3400 и 3470 - 3500 cm⁻¹). Судя по интенсивности полос в каждом из дублетов, количества 4- и 5-изомеров в смеси примерно одинаковы (рис. 1, спектр 1).

В процессе дальнейших превращений присутствие 5-нитроантраниловой кислоты должно быть исключено, поскольку наличие в *пара*-положении амино- и нитрогрупп будет способствовать глубокому деструктивному окислению реакционной смеси [7]. Для отделения 5-изомера оказалась неэффективной дробная кристаллизация в органических растворителях (толуол, ксиол, серный эфир). Получаемые при этом фракции всегда содержали оба изомера; судя по ИК-спектрам, происходило лишь обогащение одним из них.

Для количественного разделения изомеров мы воспользовались различной основностью амино-групп, находящихся в *пара*- или *мета*-положениях к нитрогруппе. Являясь сильным акцептором

электронов, нитрогруппа должна значительно понижать основность 5-изомера и почти не влиять на нее в случае 4-изомера. Исходя из этого, смесь изомеров растворяли в ацетоне и пропускали через раствор газообразный хлороводород до насыщения. При этом выпадал кремовый порошок, количество которого составляло примерно 60% от взятой навески. После выделения продукт был определен по элементному составу как хлоргидрат нитроантраниловой кислоты. Из ацетонового фильтрата после отгонки растворителя был получен лимонно-желтый порошок с $T_{\text{пл}} = 280^{\circ}\text{C}$, оказавшийся свободной нитроантраниловой кислотой, которая идентифицирована как 5-изомер в силу ее существенно меньшей основности. В ИК-спектре (рис. 1, спектр 3) этого изомера содержатся единичные полосы в области валентных колебаний NH-групп при 3370 и 3470 cm^{-1} , что свидетельствует об отсутствии примеси второго изомера. Этот продукт идентичен по ИК-спектру и температуре плавления 5-нитроантраниловой кислоте, полученной встречным синтезом из ацетилантраниловой кислоты следующим образом:

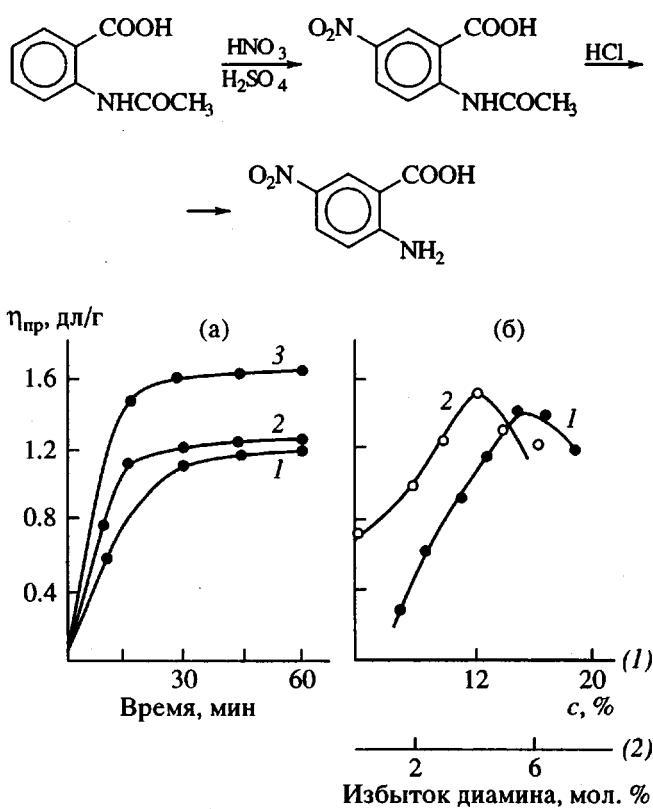


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ПАК на основе 4,4'-азофталевого ангидрида и диамина А: а – от продолжительности реакции в растворе ДМФА (1), DMAA (2), МП (3); б – от концентрации мономеров в растворе МП (1) и избыточного количества дianгирида (2).

Что касается выпавшего из ацетонового раствора хлоргидрата, то он под воздействием воды мгновенно разлагается с отщеплением хлороводорода и изменением цвета от кремового до красно-оранжевого. Полученный осадок после промывки водой и высушивания плавится как индивидуальный продукт при 269°C . Его ИК-спектр (рис. 1, спектр 2) содержит единичные полосы валентных колебаний NH, отличные от 5-изомера, при 3390 и 3500 cm^{-1} . На основании этого, а также элементного состава и эквивалента нейтрализации полученный продукт был идентифицирован как 4-изомер нитроантраниловой кислоты.

Для получения 4,4'-азоантраниловой кислоты применяли электрохимическое восстановление 4-нитроантраниловой кислоты до гидразоантраниловой и последующее ее окисление кислородом воздуха на последней стадии синтеза (схема, II). Эти реакции проводили в тех же условиях, что и при синтезе азофталевой кислоты. Целевой продукт образовывался с количественным выходом и был охарактеризован по элементному составу, ИК-спектру и эквиваленту нейтрализации как азоантраниловая кислота.

Синтез полимеров

Синтез азосодержащих полиамидокислот (ПАК) проводили при взаимодействии азофталевого ангидрида с ароматическими диаминами или азоантраниловой кислоты с изофталоилхлоридом в условиях низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях; в случае азоантраниловой кислоты использовали добавки хлористого лития, улучшающего растворимость мономера и ПАК.

Значения приведенной вязкости ПАК, полученных в ДМФА, DMAA и МП, составляли соответственно для азофталевого ангидрида с 2,2-бис(4-(4-аминофенокси)фенил)пропаном (диамином А) – 1.1; 1.2; 1.6 dl/g ; для азоантраниловой кислоты с изофталоилхлоридом – 0.6; 1.0; 1.4 dl/g . Как видно, наилучшим растворителем в обоих случаях является МП. Исследование влияния продолжительности реакции (рис. 2а) показывает, что наибольшая вязкость достигается через 15–30 мин от начала синтеза и в дальнейшем не изменяется.

Из рис. 2б (кривая 1) следует, что зависимость вязкости от исходной концентрации мономеров имеет максимум, соответствующий 15%-ной концентрации. Наибольшая вязкость ПАК достигается также при некотором избытке гидролизуемого мономера (рис. 2б, кривая 2), который составляет 4 мол. % для азофталевого ангидрида и 2 мол. % для изофталоилхлорида, что компенсирует расход мономера при частичном гидролизе или сольволизе мономера.

При поликонденсации в 9–10%-ных растворах в присутствии 1% хлористого лития образующаяся

Таблица 1. Характеристика полимерных пленок (ПАК и ПИ), полученных на основе 4,4'-азофталевого ангидрида и диаминов общей формулы $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$

Обозна- чение полимера	R	ПАК		ПИ			Цвет ПАК
		$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %	T_c , °C	
ПИ-1		1.0	7.2	126	5.5	380	Красный
ПИ-2		2.0	5.5	101	5.0	330	Оранжевый
ПИ-3		1.2	6.1	100	5.0	340	Красный
ПИ-4		1.5	-	-	-	-	Бордовый

Таблица 2. Характеристика полиамидокислот на основе изофталоилхлорида, азоантраниловай (ААК) и метилендиантраниловай (МДАК) кислот

Содержание бис- аминокислоты, мол. %		Вид полимера	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	σ , МПа	ϵ , %	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Цвет
ААК	МДАК						
0	100	Пленка	0.90	58.6	4	394	Бесцветный
5	95	»	0.70	58.0	7	467	Желтый
10	90	»	0.73	56.0	7	562	Оранжевый
15	85	»	0.73	56.0	7	570	Красный
20	80	Порошок	0.65	-	-	578	»
100	0	»	1.60	-	-	-	Красно-коричневый

ПАК выпадает уже к концу дозирования изофталоилхлорида. Раствор, содержащий 2% хлористого лития, стабилен в течение 3 ч, при этом максимальное значение вязкости не превышает 0.6 дл/г. Растворы, содержащие хлористый литий в количестве 4% и более, остаются стабильными неопределенно долгое время и позволяют достичь более высоких значений приведенной вязкости ПАК при более высокой исходной концентрации мономеров.

Таким образом, оптимальными условиями синтеза ПАК в МП являются концентрация мономеров 15%; продолжительность синтеза около 1 ч при небольшом избытке гидролизуемого мономера; в случае азоантраниловай кислоты необходима также добавка хлористого лития в количестве 4 - 5 мас. %.

Полиамидокислоты на основе азофталевого ангидрида и различных ароматических диаминов, полученные в этих условиях, и их характеристики приведены в табл. 1.

Полученные ПАК в виде пленок циклизовали термически при постепенном нагревании до 300°C в течение 2 ч в глубоком вакууме. При этом цвет пленок несколько углублялся и происходило значительное повышение их прочности (табл. 1). В зависимости от структуры исходного диамина были получены пленки, окрашенные в красный и оранжевый цвета. Судя по дериватограммам, ПИ-пленки устойчивы до 400°C в воздухе.

На основе азоантраниловай кислоты и изофталоилхлорида в оптимальных условиях была получена ПАК с вязкостью 1.6 дл/г, окрашенная в красно-коричневый цвет. Несмотря на достаточно высокую вязкость, нам не удалось получить пленку из реакционного раствора ПАК, содержащего хлористый литий. Полимер был осажден в виде порошка, который подвергали затем циклизации до полибензоксазиона, представляющего собой нерасторимый темно-коричневый порошок.

Для модификации свойства этого полимера была проведена сополиконденсация с 4,4'-мети-

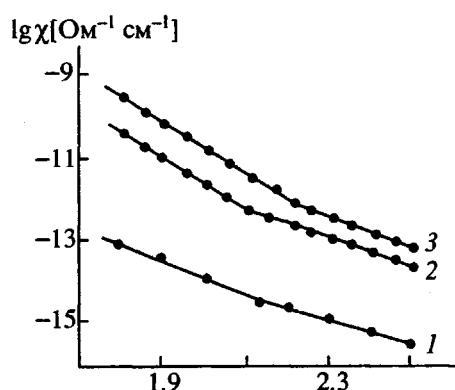


Рис. 3. Зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры для различных полимеров: 1 – полибензоксазинон на основе 4,4'-азоантраниловой кислоты и изофталоилхлорида; 2,3 – полимииды на основе 4,4'-азофтальевого ангидрида и *m*-фенилендиамина (2) или 6-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола (3).

ленбисантраниловой кислотой, которая дает при взаимодействии с изофталоилхлоридом пленко- и волокнообразующие ПАК, устойчивые (в отличие от ПАК на основе диангидридов) в обычных условиях [8] и поэтому перспективные в качестве самостоятельных материалов (без циклизации в полибензоксазинон).

Полученные нами окрашенные сополиамидо-кислоты представлены в табл. 2. Как видно, ПАК окрашены в зависимости от количества добавленной азоантраниловой кислоты в цвета от желтого до красно-коричневого. Пленкообразующие свойства проявляются при содержании азокомпонента не выше 15%. Нами показана также возможность получения окрашенных волокон из ПАК, содержащих от 5 до 15% азоантраниловой кислоты.

В случае полигетероариленов, содержащих в цепи азогруппы, сопряженные с ароматическими сегментами, можно ожидать проявления полупроводниковых свойств. В связи с этим нами исследованы электрические характеристики полимиидов на основе азофтальевого ангидрида и диаминов: *m*-фенилендиамина (ПИ-1) и 4,4'-диамино-2-фенилбензимидазола (ПИ-4), а также полибензоксазинона (ПБО) на основе азоантраниловой кислоты и изофталоилхлорида.

Таблица 3. Характеристики полупроводниковых свойств ПИ-1, ПИ-4 и ПБО

Полимер	Вид образца	$E_1, \text{эВ}$	$E_2, \text{эВ}$	$E_{\text{опт}}, \text{эВ}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$
ПИ-1	Пленка	0.99	1.22	2.3	535
ПИ-4	Порошок	0.74	1.35	–	–
ПБО	»	0.70	1.34	–	–

На рис. 3 показаны зависимости логарифма электропроводности от $1/T$ для указанных образцов. Как видно, они имеют перегиб вблизи 200°C ($T_{\text{пер}}$), что указывает на изменение механизма проводимости. Для участков до E_1 и после перегиба E_2 были вычислены значения энергии активации электропроводности (табл. 3). Одновременно для полииидной пленки ПИ-1 на основе азофтальевого ангидрида и *m*-фенилендиамина по спектру поглощения в видимой области было вычислено значение границы оптического поглощения $E_{\text{опт}}$ путем линейной экстраполяции длинноволнового спада в данном спектре. Поскольку удвоенное значение E_2 близко к значению $E_{\text{опт}}$, можно полагать [9], что на втором участке кривой (рис. 3), т.е. выше температуры перегиба имеет место собственная проводимость, тогда как на первом (ниже $T_{\text{пер}}$) – примесная проводимость. Из этого следует, что указанный полииид можно отнести к полупроводникам с собственным типом проводимости. Так как два других исследованных образца – ПИ-2 и ПБО, которые были получены в виде порошка, характеризуются близкими значениями E_1 и E_2 , можно полагать, что они также обладают собственным типом проводимости.

Итак, в результате проведенной работы получены новые структурно окрашенные полимеры; некоторые из них обладают пленко-, волокнообразующими и полупроводниковыми свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кудайкулова С.К., Жубанов Б.А., Матицан А.А., Архипова И.А. // Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР. 1991. Вып. 75. С. 157.
- Жмаева И.В., Токарев А.В., Чикурина Л.В. А. с. 361181 СССР // Б.И. 1973. № 1. С. 82.
- Padma S., Manadevan V., Srinivasan M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 4. P. 793.
- Матвеев В.А., Архипова И.А., Кужибаева Б.Д. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 68.
- Синтез органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Сб. 2. С. 387.
- Солдатов Г.В., Ковсман Е.П., Моцак Г.В., Львович И.Г. Симметричные ароматические кислоты с азосвязью. Методы получения и область применения. Обзорная информация. М.: НИИТЭХим, 1988. С. 8.
- Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1979.
- Шалабаева И.Д., Архипова И.А., Жубанов Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 653.
- Котов Б.В. // Журн. физич. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.

Synthesis and Study of Polyheteroarylenes with Azo Groups in the Backbone

I. A. Arkhipova*, B. A. Zhubanov*, B. D. Kudzhibaeva*,
V. G. Soldatov**, G. V. Motsak**, and V. S. Voishchev***

* Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences of the Kazakhstan,
ul. Valikhanova 106, Almaty, 460100 Kazakhstan

** Research and Projection Institute of Monomers, pr. Lenina 106A, Tula, 300600 Russia

*** Voronezh State Agricultural University, ul. Michurina 1, Voronezh, 394612 Russia

Abstract – Monomers containing azo groups (azophthalic and azoanthranilic acids) were obtained by electrochemical reduction of 4-nitroso-substituted phthalic and anthranilic acids with the yield greater than 90%. The low-temperature condensation polymerization of the monomers was studied in amide solvents. The optimum conditions were found for the synthesis of homo- and copolyamic acids with colors ranging from yellow to wine-red. The solid-state thermal cyclization of polyamic acids in vacuum yields the corresponding polyimides and polybenzoxazinones, some of which exhibit semiconducting properties.