

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №1, 2012 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.(6+64):678.684

СИНТЕЗ ПОЛИ(АЗО-*л*-ФЕНИЛЕНИМИНО-*л*-ФЕНИЛЕНА)
И ЕГО *N*-АЦЕТИЛПРОИЗВОДНОГО

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Н. А. ДУРГАРЯН и Н. Р. НААПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна,1

E-mail: durgaran@ysu.am, durnar63@yahoo.com, nnahapetyan@ysu.am

Поступило 17 X 2008

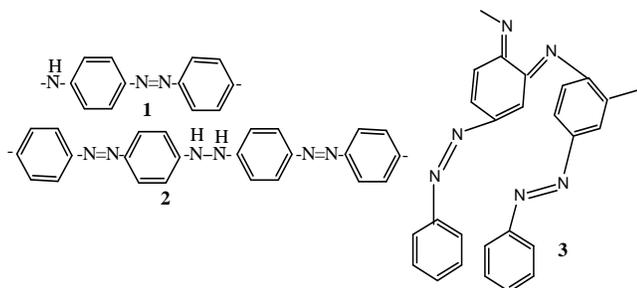
Разработаны способы получения поли-*л*-фениленов, содержащих в основной полимерной цепи amino- и азо-, а также ацетиламино- и азогруппы, двумя разными методами – восстановительной поликонденсацией 4,4'-динитро-*N*-ацетилдифениламина цинком и поликонденсацией диазотированного 4,4'-диамино-*N*-ацетилдифениламина с дифениламино. Установлено, что в первом случае протекает частичный гидролиз ацетиламинных групп с образованием частично *N*-ацетилированного поли(азо-*л*-фениленимино-*л*-фенилена). Гидролизом последнего получен целевой поли(азо-*л*-фениленимино-*л*-фенилен). Во втором случае получен поли(азо-*л*-фениленацетилимино-*л*-фенилен-азо-*л*-фениленимино-*л*-фенилен), имеющий структурное сходство с полимером, полученным восстановительной поликонденсацией цинком. Структуры полученных соединений исследованы методами ИК-, УФ- и ЯМР ¹H- спектроскопии и вискозиметрически.

Рис. 5, библиографических ссылок 19.

Сопряженные полимеры, содержащие в основной цепи атом азота, вызывают огромный интерес в качестве электроактивных полимеров. В частности, много исследований посвящено полианилину и полипирролу [1-4].

В работах [5-7] исследована электрохимическая полимеризация 4-аминоазобензола (ААБ) В результате электрохимической окислительной полимеризации образуется полимер, содержащий структурную единицу 1 [5,6]. В работе [7] указывается, что в полимере присутствуют еще две

структурные единицы **2** и **3**, количество которых зависит от потенциала осаждения полимера.



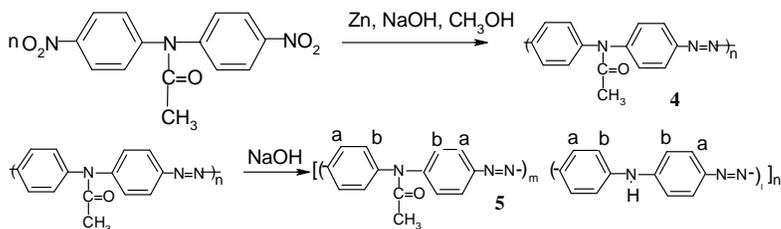
Известно, что неоднородность структуры полимеров приводит к ухудшению физических, в частности электрических, свойств.

С целью синтеза полимеров, содержащих в основной цепи структурную единицу **1**, нами исследованы реакция восстановления 4,4'-динитро-*N*-ацетилдифениламина цинком и гидролиз полученного полимера, а также реакция азосочетания *N*-ацетилдифениламин-4,4'-диилдидиазоний хлорида с дифениламином.

Результаты и их обсуждение

N-Ацетил-4,4'-динитродифениламин восстановлен цинком в метанольном растворе гидроксида натрия. Реакция проведена аналогично способу получения азобензола из нитробензола [8]. Полученный полимер разделен на две фракции по растворимости в спирте. Не растворимая в спирте фракция растворяется в ДМФ (Эти две фракции, согласно ИК спектроскопическим данным, отличаются молекулярной массой и имеют характеристические вязкости 0.08 и 0.11 *дл/г* (298 К, в ДМФ) и удельные электропроводности, ($= 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ C/м}$ (300 К)

Структура полученного полимера исследована методами ИК-, УФ- и ЯМР ^1H -спектроскопии. Согласно полученным данным, в результате реакции образуется частично гидролизованый поли(азо-*p*-фениленацетилимино-*p*-фенилен) **5**.



В ИК-спектре (пленка, ν , см^{-1}) имеются поглощения при 3020-3057, 1514, 1151, 832 (бензольное кольцо), 1665 (C=O), 1401 (N=N), 3322 (N-H) (рис. 1) [7, 9].

В УФ-спектре (раствор в ДМСО, рис. 2, спектр 2) имеются поглощения дифениленацетиламино- и дифениленаминогрупп при 261 *нм* [10, 11], а также поглощения при 469 *нм* ароматических азогрупп [12, 13].

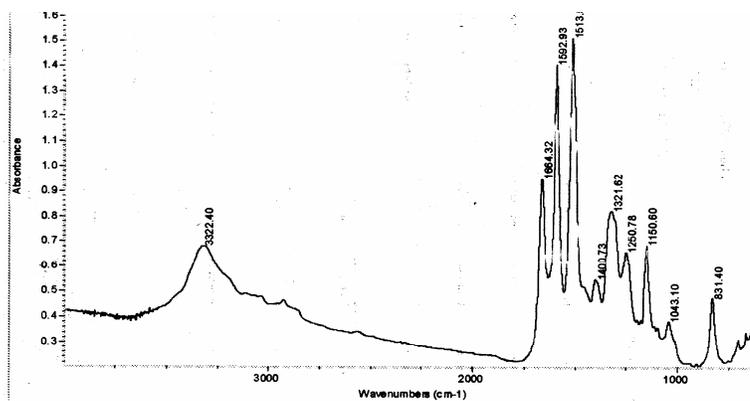


Рис. 1. ИК-спектр полимера 5 (пленка, ν , cm^{-1}).

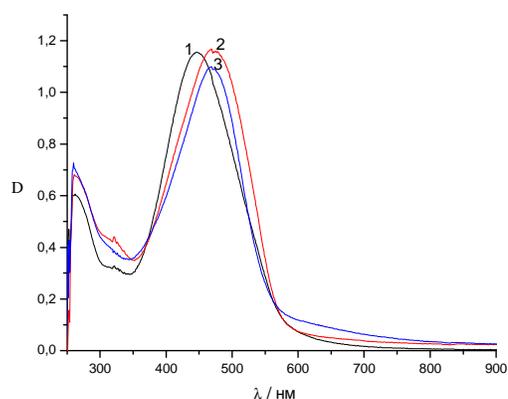


Рис. 2. УФ-спектры (растворитель ДМСО): 1-полимер 6, $c=0.053 \text{ ммоль/л}$, ($=2.198 \cdot 10^4$); 2-полимер 5, $c=0.0505 \text{ ммоль/л}$, ($=2.279 \cdot 10^4$); 3-полимер 7, $c=0.051 \text{ ммоль/л}$, ($=2.1451 \cdot 10^4$).

В ЯМР ^1H -спектре ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ \square , м.д. , рис. 3) имеются химические сдвиги при 1.3 и 1.92 м.д. алифатических протонов и в области от 6.8 до 9.8 м.д. протонов ароматических и NH-групп. Сравнение интенсивностей алифатических и ароматических протонов показало, что интенсивность алифатических протонов меньше интенсивности ароматических протонов, рассчитанной по формуле 4, т. е. в результате процесса поликонденсации получается частично (около 80%) гидролизованный полимер. Химические сдвиги в области от 6.5 до 7.5 м.д. (интегральная интенсивность 13.9) 4 Н отнесены к *ortho*-протонам бензольного кольца относительно ацетилимино-(имино-) групп (протоны б) и к NH протонам, в области от 7.6 до 8.4 м.д. (интегральная интенсивность 12.4) 4 Н – к *ortho*-протонам бензольного кольца относительно азогруппы (протоны а), т.е. интенсивности обоих типов протонов(а и б), учитывая также

и протоны NH, равны. В области от 7.6 до 8.4 м.д. (протоны а) имеются четыре дублета с $J=8.93$ Гц и 2 дублета с $J=9.12$ Гц, в области от 6.5 до 7.5 м.д. (протоны б) — два дублета с $J=8.93$ Гц и 3 дублета $J=9.12$ Гц, что подтверждает наличие азо- и ацетилимино(имино-) групп в *пара*-положениях бензольного кольца.

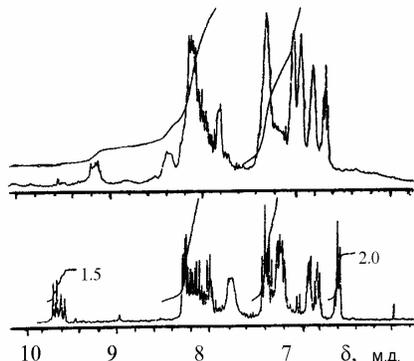
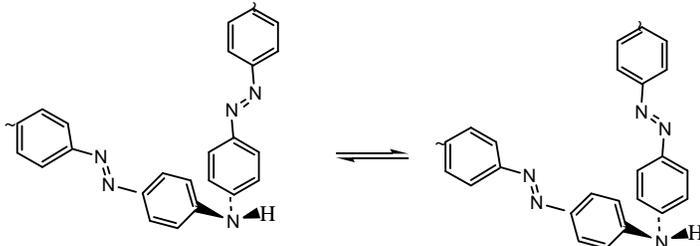


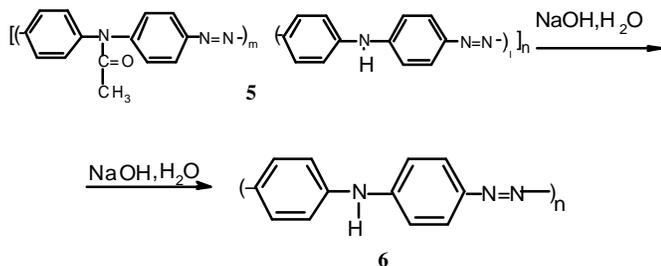
Рис. 3. Спектр ЯМР¹H полимеров **6** (верхний спектр) и **5** в (CD₃)₂SO.

Отнесения сигналов сделаны на основании данных о том, что $(-C_6H_4N(t-BuOC)C_6H_4NH-)_n$ в ТГФ имеет поглощения при 7 м.д. (два дублета) [14], химические сдвиги *орто*-протонов относительно азогруппы ААБ в области от 7.6 до 7.8 м.д. и в поли(азо-*п*-фенилене) широкое поглощение при 7.8 м.д. [15]. В случае поли(теллуру-*п*-фениленазо-*п*-фенилена) наблюдаются широкие химические сдвиги ароматических протонов в области от 7.1 до 8.4 м.д. [16].

Надо отметить, что наблюдаемое количество хим. сдвигов больше ожидаемого, по всей вероятности, обусловлено медленными конформационными переходами вследствие вращения вокруг N-C связи, например:



Исследован также водно-щелочной гидролиз полимера **5**, приведший к поли(азо-*п*-фениленимино-*п*-фенилену) **6**, ($\eta = 1(10^{-9} C/M (300 K)$).



В ИК-спектре (пленка, ν , $см^{-1}$) имеются поглощения при 3030-3090, 1581, 1501, 1157, 826 (бензольное кольцо), 1400(N=N), 1299(N-Ar), 3323 (N-H), однако отсутствует поглощение при 1665 (C=O) (рис. 4) [7, 9].

В УФ-спектре (раствор в ДМСО, рис. 2, спектр 1) имеются поглощения дифениленамино- (262 нм) и ароматических азогрупп (446 нм).

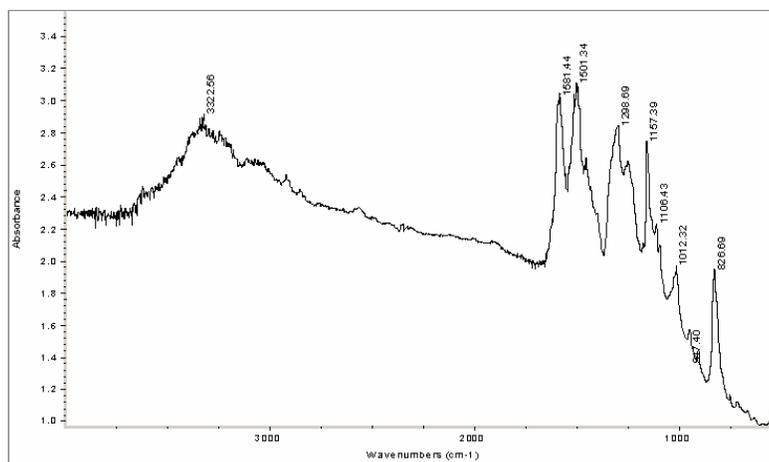
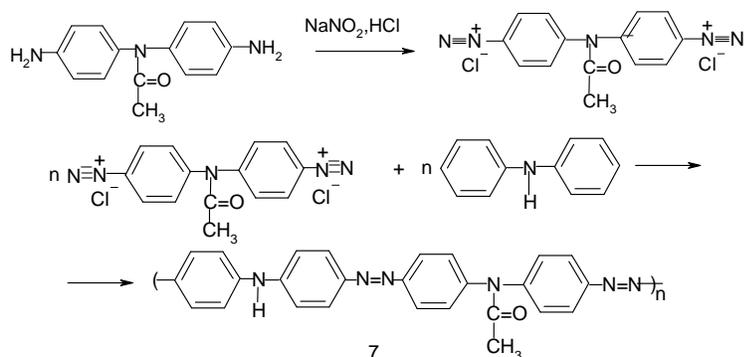


Рис. 4. ИК-спектр полимера **6** (пленка, ν , $см^{-1}$).

В ЯМР 1H -спектре ($(CD_3)_2SO$, м.д, рис. 3) химические сдвиги в области от 6.5 до 7.2 м.д отнесены к *орто*-протонам бензольного кольца относительно аминогрупп (протоны b) (интегральная интенсивность 5.8), а в области от 7.6 до 8.4 м.д (интегральная интенсивность 6.0) – к *орто*-протонам бензольного кольца относительно азогруппы (протоны a).

Диазотированием N-ацетил-4,4'-диаминодифениламина и азосочетанием с дифениламинополучен поли(азо-*п*-фениленацетилимино-*п*-фениленазо-*п*-фениленимино-*п*-фенилен) **7**, ($[\eta] = 0.09$ дл/г, в ДМФ при 298 К, $(\rho = 9,2(10^{-10} C/м, 288 K)$.



В ИК-спектре (пленка, ν , $см^{-1}$) полимера **7** имеются поглощения при 3057-3070, 1589, 1501, 1495, 1139, 846, 750, 695 (бензольное кольцо), 1671 (C=O), 1401 (N=N), 3391, 3370, 3183 (NH). Наличие поглощений при 750 и 695 $см^{-1}$, которые отсутствуют в полимере, полученном методом

восстановления нитросоединения, в основном указывает на наличие фенильных концевых групп (рис. 5) [7, 9].

В УФ-спектре полимера **7** (раствор в ДМСО, рис. 2, спектр 3) имеются поглощения при 260 нм (дифенилацетиламино- и дифениленаминогрупп), 469 нм (азогрупп). Спектр почти полностью совпадает со спектром полимера **5**, откуда следует, что оба полимера имеют в основном одинаковые структуры.

Двумя независимыми методами получен частично N-ацетилированный поли(азо-*п*-фениленамино-*п*-фенилен).

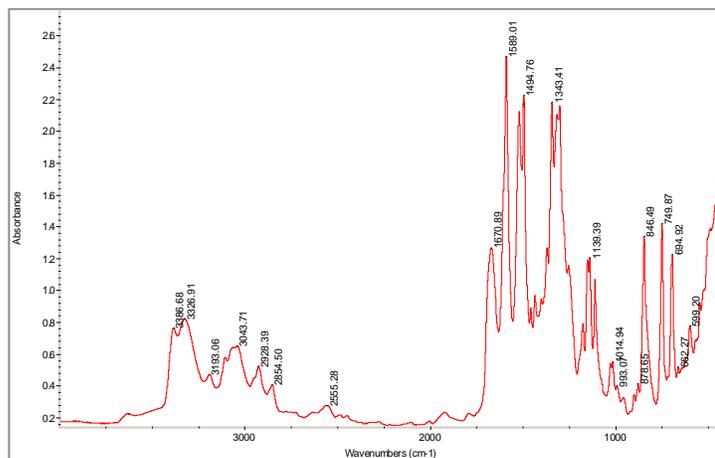


Рис. 5. ИК-спектр полимера **7** (пленка, ν , cm^{-1}).

Экспериментальная часть

N-Ацетилдифениламин, N-ацетил-4,4'-динитродифениламин и N-ацетил-4,4'-диаминодифениламин получены известными методами [17-19]. Используются дифениламин квалификации "х.ч.", цинковая пыль — "ч.д.а." 92 % чистоты, нитрит натрия "ч.д.а."

ИК-спектры регистрировались на спектрометре «FT IR Nicolet/Nexus» (пленка), ЯМР ^1H спектры — на «Mercury 300 Varian NMR» в дейтерированном ДМСО, УФ-видимые спектры — на приборе «Specord 50».

Поли(азо-*п*-фениленацетилимино-*п*-фенилен) (5). К смеси 3.5 г (0.0116 моля) N-ацетил-4,4'-динитродифениламина, 31.7 мл метанола и водного раствора 4.9 г (0.1225 моля) гидроксида натрия в 11 мл воды прибавляли 3.4 г (0.0481 моля) цинковой пыли и при перемешивании кипятили с обратным холодильником на водяной бане 21 ч, затем осадок отфильтровывали. Полученный полимер экстрагировали метанолом, а не растворимую в метаноле часть — ДМФ. Из метанольного и ДМФ растворов полимер осаждали водой, фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции, переосаждали и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 , затем при 65°/0.2 кПа до постоянного веса. Выход 2.4 г (88%).

Поли(азо-*п*-фениленимино-*п*-фенилен) (6). Смесь 0.5 г (0.0021 моля) полимера **5**, 0.28 г (0.007 моля) гидроксида натрия и 1.4 мл воды кипятили 6.5 ч в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. Затем содержимое реакционной колбы отфильтровывали (осадок на фильтре промывали водой до нейтральной среды и очищали осаждением из ДМФ раствора водой). Осадок сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ (затем при 65°/0.2 кПа до постоянного веса. Выход 3.8 г (93%).

Поли(азо-*п*-фениленацетилимино-*п*-фениленазо-*п*-фениленимино-*п*-фенилен) (7). Смесь 2 г (0.0083 моля) 4,4'-диамино-*N*-ацетилдифениламина и 4.87 мл концентрированной соляной кислоты поместили в круглодонную колбу, которую, время от времени взбалтывая, нагревали на водяной бане в течение 40 мин для получения двойной хлористоводородной соли. Затем к колбе приспособили механическую мешалку и капельную воронку, содержимое колбы при перемешивании охлаждали до 263 К, после чего добавляли в течение 0.5 ч раствор 1.283 г (0.0186 моля) нитрита натрия в 4.65 мл воды. Температура поддерживалась в интервале 263-268 К. Затем при охлаждении и непрерывном перемешивании к реакционной среде добавляли раствор 1.4 г (0.0083 моля) дифениламина в 9.9 мл спирта, затем водный раствор 2.1 г ацетата натрия в 8.3 мл воды. Смесь оставили при комнатной температуре, на следующий день нейтрализовали гидрокарбонатом натрия до щелочной среды и фильтровали. Осадок промывали водой до нейтральной среды (высушивали на воздухе и очищали осаждением из ДМФ раствора водой). Полимер сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅, затем при 65°/0.2 кПа до постоянного веса. Выход 3.3 г (92%).

Синтезированные полимеры до 623 К не плавятся.

**ՊՈԼԻ(ԱԶՈ-Վ-ՖԵՆԻԼԵՆԻՄԻՆՈ-Վ-ՖԵՆԻԼԵՆԻ) ԵՎ ՆԸԱ-N-ԱՑԵՏԻԼ
ԱՄԱՆՅՅԱԼԻ ՄԻՆԹԵՐ**

**Ա. Հ. ԴՈՒԴԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Ն. Ա. ԴՈՒԴԳԱՐՅԱՆ և Ն. Ռ. ՆԱՀԱՊԵՏՅԱՆ**

Մշակվել են հիմնական պոլիմերային շղթայում ամին- և ազո-, ինչպես նաև ացետիլամինո- և ազոխմբեր պարունակող պոլի-վ-ֆենիլենների ստացման երկու տարբեր եղանակներ 4,4'-դինիտրո-*N*-ացետիլդիֆենիլամինի՝ Zn-ով վերականգնմամբ և դիագոտացված 4,4'-դիամինո-*N*-ացետիլդիֆենիլամինը դիֆենիլամինի հետ պոլիկոնդենսմամբ: Հաստատվել է, որ Zn-ով վերականգնմամբ պոլիկոնդենսման ընթացքում տեղի է ունեցել ացետիլամինային խմբերի մասնակի հիդրոլիզ և ստացվել է մասամբ *N*-ացետիլացված պոլի(ազո-վ-ֆենիլենիմինո-վ-ֆենիլեն), որը ենթարկվել է հիդրոլիզի և ստացվել նպատակային պոլի(ազո-վ-ֆենիլենիմինո-վ-ֆենիլեն): 4,4'-Դիամինո-*N*-ացետիլդիֆենիլամինի դիագոտացման և դիֆենիլամինի հետ պոլիկոնդենսման արդյունքում ստացվել է պոլի(ազո-վ-ֆենիլեն-*N*-ացետիլիմինո-վ-ֆենիլեն-ազո-վ-ֆենիլենիմինո-վ-ֆենիլեն), որի կառուցվածքը հիմնականում համընկնում է Zn-ով վերականգնմամբ ստացված պոլիմերի կառուցվածքի հետ: Ստացված պոլիմերների կառուցվածքը հետազոտվել է ԻԿ, ՌԻՄ և ՄՄՌ՝H սպեկտրոսկոպիկ և մածուցիկաչափական եղանակներով:

SYNTHESIS OF POLY(AZO-*p*-PHENYLENEIMINO-*p*-PHENYLENE) AND ITS N-ACETYL DERIVATIVE

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAQELYAN, N. A. DURGARYAN and N. R. NAHAPETYAN

Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia,

E – mail: durgaran@ysu.am, durnar63@yahoo.com, nnahapetyan@ysu.am

In the main polymer chain amino- and azo-, as well as acetylamino- and azo- groups containing poly-*p*-phenylenes were synthesized by different methods: reduction polycondensation of 4,4'-dinitro-*N*-acetyldiphenylamine with zinc in methanol media and polycondensation of diazotized 4,4'-diamino-*N*-acetyldiphenylamine with diphenylamine. The resulting polymers were characterized by ¹H NMR, UV-vis and IR spectroscopy and viscosity measurements. It is established, that during the reduction polycondensation of 4,4'-dinitro-*N*-acetyldiphenylamine with zinc partial hydrolysis of acetylamino- groups proceeds and partly *N*-acetylated poly(azo-*p*-phenyleneimino-*p*-phenylene) generates, which has undergone hydrolysis resulting in target poly(azo-*p*-phenyleneimino-*p*-phenylene). Polycondensation of diazotized 4,4'-diamino-*N*-acetyldiphenylamine with diphenylamine generates poly(azo-*p*-phenyleneacetylimino-*p*-phenylene-azo-*p*-phenyleneimino-*p*-phenylene), which has mainly identical structure with polymer synthesized by reduction polycondensation of 4,4'-dinitro-*N*-acetyldiphenylamine with zinc.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed, *T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds*, Mercel-Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1998.
- [2] *Pron A., Rannou P.* // Prog. Polym. Sci., 2002, v. 27, p. 135.
- [3] *Kumar D., Sharma R.C.* // Eur. Polym. J., 1998, v. 34, 18, p. 1053.
- [4] *MacDiarmid A.G.* Short Cours on Conductive polymers, SUNY, New Paltz, NY, 1985.
- [5] *Abd El-Rahman H.A., Osaka T., Kitamura F., Tokuda K.* // J. Electroanal. Chem., 1991, v. 315, p. 161.
- [6] *Jamkowski M., Kudelski A., Bukowska J., Jackowska K.* // J. Electroanal. Chem., 1995, v. 385, p. 177.
- [7] *Jackowska K., Bukowska J., Jamkowski M., Kudelski A.* // Synth. Met., 1995, v. 72, 13, p. 201.
- [8] Синтезы органических препаратов / под ред. Б.А.Козанского.М., ИЛ, 1952, 7 с. [Organic syntheses(20-25), New York].
- [9] *Дж. Бранд, Г. Эглинтон.* Применение спектроскопии в органической химии / под ред. Ю. Н. Шейнкера. М., Мир, 1967.
- [10] *Wei Y., Yang Ch., Ding T.* // Tetrahedr. Lett., 1996, v. 37, 16, p. 731.
- [11] *Chandrasekhar P., Gumbs R.W.* // J. Electrochem. Soc., 1991, v. 138, 15, p. 1337.
- [12] *Cariati F., Caruso U., Centore R., De Maria A., Fusco M., Panunzi B., Roviello A., Tuzi A.* // Opt.Mater., 2004, v. 27, p. 91.
- [13] *Shi J., Jiang Zh., Cao Sh.* // React. Funct. Polym., 2004, v. 59, p. 87.
- [14] *Suzuki H., Nakamura T., Sekib K.* // Chem. ber., 1995, v. 12, p. 303.
- [15] *Yamamoto T., Kim S.-B., Maruyama T.* // Chem. Lett., 1996, p. 413.
- [16] *Zhang X.-X., Sadighi J.P., Mackewitz T.W., Buchwald S. L.* // J.Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 7606.
- [17] *Берлин А.А.* // ЖОХ, 1944, т. 14, вып. 6, с. 445.
- [18] *Gnehm R. Wedenberg H.* // Z. Ang. Chem., 1899, v. 12, p. 1052.
- [19] Beilst., Bd 13, S.113.