

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64.536

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ ИЗ СОЛЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

А. А. МАТНИШЯН, Г. В. АМБАРЦУМЯН и Т. Л. АХНАЗАРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт
оптико-физических измерений, Ереван

Поступило 20 II 2000

Исследованы закономерности электрохимического синтеза полифениленов с высокой электропроводностью электролизом солей диазония в органических средах. Выход и проводимость полимеров увеличивается при проведении синтеза в муравьиной кислоте в присутствии хлорной, серной, соляной кислот и их солей. При электролизе солей бис-диазотированного бензидина в кислых водных средах в сочетании с фотолизом выход полимеров достигает 60%. Получены порошки и пленки полиазофениленов, последние осаждаются на стеклянных стенках реактора. Исследованы структура и свойства полимеров.

Рис. 3, библиографических ссылок 16.

Полифенилены – наиболее известные представители ароматических полимеров из-за своей исключительно высокой термостойкости, достигающей 500-600°C. Их полупроводниковые свойства исследовались начиная с шестидесятых годов. В последние годы популярность этих полимеров возросла после обнаружения металлической проводимости при допировании сильными кислотами Льюиса [1]. Высокая проводимость, которая может достигать значения $10^3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, возможно, и наличие сверхпроводимости [2], нелинейные оптические свойства, стабильность полифенилена стимулировали многочисленные исследования по получению легко перерабатываемых материалов, в частности, пленок для применения в электронике и электротехнике [1-3].

Из методов синтеза полифениленов наиболее простыми и доступными являются полимеризация бензола, описанная Kovacic [4], и поликонденсация ароматических магнийорганических соединений с галоидпроизводными, предложенная Yamamoto [5-6], которая позволяет получать строго *l*-замещенные структуры. Эти методы позволяют синтезировать порошкообразный полифенилен с молекулярной массой 8000 и 15000, соответственно. Низкая растворимость, высокая температура перехода в вязкотекучее состояние ограничивают методы переработки этих полимеров и их практическое применение. Пленки удается получать вакуумным напылением на соответствующие подложки при высоких температурах [3-4,7]. Растворимый низкомолекулярный полифенилен удалось получить катионной полимеризацией бензола в среде треххлористого мышьяка в присутствии безводных кислот Льюиса, таких, как AsF₅, SbF₅ и др. [7-8]. Полимеры с более высокой молекулярной массой, пригодные для практического применения, получены электрохимическим синтезом из бензола в среде концентрированной серной кислоты с безводным хлористым алюминием, электрохромные пленки полимера растут на вращающемся платиновом аноде [9].

Простой метод синтеза полифениленов разложением бис-дiazосоединений в присутствии хлористой меди был описан Берлиным и Лиогоньким еще в 1961 году [10]. Электрохимический способ разложения указанных солей и получение пленок сопряженных полиариленов был описан впервые нами в работе [11]. Электролизом водных растворов солей ароматических бис-дiazосоединений [12] были синтезированы полиазоарилены следующей структуры: $[-Ar-]_n[ArN=N-]_m$, из раствора выпадал порошкообразный продукт, а на стенках стеклянного реактора осаждалась пленка. Были исследованы закономерности и механизм поликонденсации и установлено, что рост цепи идет через полирекомбинацию образующихся радикалов [13]. Впоследствии этот метод был усовершенствован и предложен фирмой BASF для получения электроактивных полупроводниковых материалов для применения в химических источниках тока и преобразователях солнечной энергии [14].

В связи с реальной перспективностью применения *l*-полифениленов в химических источниках тока в нелинейной оптике при создании светодиодов и дисплеев продолжают развиваться разработки новых дешевых и доступных методов синтеза.

В данной работе мы продолжили исследования закономерностей получения полифениленов из солей ароматических бис-дiazосоединений.

В результате проведенных исследований было показано, что при электролизе водного раствора бис-дiazонийсульфата дифенила в водных средах при одновременном облучении реакционного субстрата видимым светом скорость реакции и выход полимера возрастают и уменьшается количество азота в полимере. Получающийся в этих условиях полимер в виде порошка выпадает из электролита, а коричнево-золотистые тонкие пленки осаждаются на стенках реактора. Проводящие полимеры получают в присутствии сильных кислот,

причем электропроводность их растет с увеличением концентрации кислот. В случае хлорной кислоты проводимость прессованных таблеток полимера достигает $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Из вольт-амперных кривых (рис.1) видно, что первая стадия процесса начинается при разности потенциалов на графитовых электродах 0,35 В, вторая – при 1,8 В. Реакция протекает с выделением азота, в органических средах синтез полимера происходит на аноде. Из водного раствора при $\text{pH} = 1-2$ через несколько часов оседает порошок полимера, а пленки полимера растут на поверхности стеклянного реактора. ИК спектры пленок и порошка полимера практически идентичны. В спектрах полученных полимеров (рис.2) обнаружены сильные полосы поглощения в области 810 см^{-1} , характерные для внеплоскостных деформационных колебаний С-Н, 1000 см^{-1} – С-С п-замещенных фенильных колец, $1480-1400 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям С=С связей в фенильном кольце, 3010 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям ароматических СН-групп [4,8], а также 1090, 1170 и 1260 см^{-1} , присущие валентным колебаниям С-N-групп, и 1595 см^{-1} – N=N-групп [2,3,13]. В области 3400 см^{-1} обнаружены поглощения, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных групп. Данные ИК спектров и элементного состава подтверждают образование полифениленовой разветвленной структуры с содержанием азогрупп-полиазофениленов [10,13]. Электролиз бис-дiazотированного бензидина в муравьиной кислоте приводит к растворимым продуктам. Обрыв цепи в водных средах приводит к образованию как концевых гидроксильных групп, так и в м-положении, а также и других функциональных групп фенильного радикала. Это обстоятельство не позволяет использовать известное уравнение [3,15]: $n = 2L_{810}/L_{600} + 2$ (где L – интенсивность поглощения) для определения степени полимеризации полибифениленов, полученных из бис-дiazотированных ароматических 1,4-диаминов.

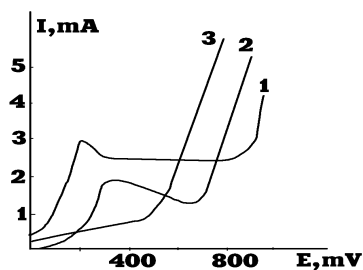


Рис.1. Вольт-амперные характеристики процесса синтеза полимеров из бис-дiazотированного бензидина (1), diazотированного анилина (3) в 1 М HClO_4 ; diazотированного анилина (2) в 1 М HCl .

В процессе исследований модельных реакций обнаружено, что электролиз моно-дiazотированных солей ароматических аминов в растворе муравьиной кислоты также приводит к образованию полимерных высокопроводящих продуктов.

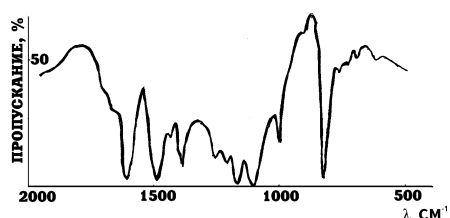


Рис.2. ИК спектры полимера, полученного электролизом бис-бензидиндиазоний хлорида.

Диазотированный анилин при электролизе в водных растворах образует в основном азобензол, фенол с выходом менее 5% и растворимые смолы. Повышение pH раствора приводит к увеличению количества смолообразных продуктов. Проведение электролиза в водноорганических средах в присутствии кислот в качестве фоновых электролитов позволяет получать олигомерные полифенилены. Синтез полимера, вопреки ожиданиям, происходит на аноде, а выделение азота – на катоде. Сине-зеленый полимер выпадает из раствора и частично оседает на поверхности анода. Исследования показали, что первая стадия реакции начинается при разности потенциалов на графитовых электродах 0,6-0,7 В с выделением азота на катоде, вторая – при потенциале анода в области 800-1000 мВ (рис.1 кр.1 и 3). В присутствии хлорной кислоты процесс начинается при более низких значениях потенциала и зависит от концентрации фонового электролита. При электрохимической полимеризации диазониевых солей бензидина на вольтамперной кривой 2 наблюдаются два пика, что, возможно, связано с реакционной способностью двух различных функциональных групп (рис.1). Синтез полимеров происходит на аноде при разности потенциалов на графитовых электродах 1,7-1,9 В. Выход полимера увеличивается при повышении концентрации фоновых электролитов в ряду: HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , NaCl . На начальных стадиях скорость процесса не зависит от скорости перемешивания реакционной массы, что наблюдается и при синтезе полианилина. Через 3 ч электролиза зависимость тока от скорости перемешивания возрастает до 10 раз. Проведение синтеза в муравьиной кислоте приводит к образованию частично растворимого продукта с проводимостью $10^{-8} \text{ ом}^1\text{см}^1$. Добавки воды и хлорной кислоты увеличивают выход полимера, который в оптимальных условиях достигает 60%, увеличение концентрации кислоты приводит к образованию нерастворимого р-допированного продукта с проводимостью до $10^{-3} \text{ ом}^1\text{см}^1$. Более подробное исследование зависимости проводимости от содержания хлорной кислоты затруднено из-за образования очень взрывоопасных перхлоратов фенилдиазония. ИК спектры полученных полимеров (рис.3) схожи со спектрами полифенилена и полиазофенилена. В спектрах присутствуют интенсивные поглощения в области 690, 750 и 820 в см^1 , характерные для внеплоскостных деформационных колебаний ароматических моно- и пара-замещенных групп.

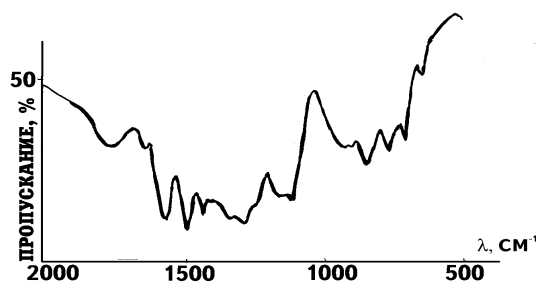


Рис.3. ИК спектры полимера, полученного электролизом фенилдиазоний хлората.

Поглощения в области 1430 и 1490 см^{-1} характерны для $\nu \text{ C}=\text{C}$ бензольного кольца. В области 1580-1600 см^{-1} присутствует поглощение, которое можно приписать и двойной связи ароматического кольца, и $\text{N}=\text{N}$ – связи в полиароматической системе [10,13]. Наличие пиков в области 1260 см^{-1} , характерных для валентных колебаний $\text{C}-\text{N}$ –связи, и 1580 см^{-1} – для $\text{N}=\text{N}$ –связи в полиароматической системе, наряду с данными элементного анализа свидетельствует о присутствии в полимере азогрупп. Полимеры, полученные в присутствии воды, кроме указанных групп, имеют поглощения в области 1750 и 3500 см^{-1} , свидетельствующие о наличии гидроксильных и карбоксильных концевых групп.

Молекулярная масса полученного продукта, рассчитанная из соотношения интенсивностей поглощения моно- и пара-замещенных фенильных ядер по вышеприведенному уравнению, достигает значения 550. Низкие значения молекулярной массы этих продуктов объясняются частичным взаимодействием фенильного радикала с муравьиной кислотой, что и приводит к обрыву цепей с образованием карбонильных и карбоксильных концевых групп.

Проведение синтеза в смеси муравьиной кислоты и диметилформамида (20% вес.) повышает степень полимеризации и растворимость полимера, однако выход падает. Предварительные результаты показывают, что эта реакция имеет более общий характер – при электролизе диазосолей различных ароматических аминов также получены проводящие порошкообразные продукты.

Таким образом, разработаны методы синтеза ароматических полимеров с достаточно высокими значениями проводимости электролизом солей фенилдиазония в органических и водно-органических средах. Электролизом солей бис-диазотированного бензидина, наряду с порошком, пленки полимера осаждаются на стенках реактора. Исследованы структура и свойства полученных полимеров. Показано, что полученные полимеры содержат в основной цепи азо-группы.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на фурье спектрометре «Perkin Elmer 1600» в таблетках КВг. Вольт-амперные кривые записывали при сканировании в течение 30 с и 2,5 мин. Проводимость полимеров измеряли на прессованных

таблетках, приготовленных при давлении 600 кг/см^2 . Измерение электропроводности полученных продуктов проводили по стандартной методике [16] на таблетках, полученных прессованием очищенных порошков при давлении 10 Т/см^2 . Значения проводимости рассчитывали по уравнению ($=L/RS$, где L – толщина, S – площадь и R – сопротивление образца).

Синтез полимеров проводили в стеклянном реакторе с графитовыми электродами площадью $1,5 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $0,7 \text{ см}$. Перемешивание реакционной массы осуществляли магнитной мешалкой с контролем скорости вращения мешалки 400 об/мин . Потенциал анода определяли потенциометром L-50 по отношению к стандартному насыщенному каломельному электроду.

Диазотирование анилина и бензидина в водных средах проводили по стандартной методике [12-13].

Синтез полимеров из анилина. 2 г свежеперегнанного анилина марки “х.ч.” растворяли при охлаждении в 30 мл муравьиной кислоты и при 0°C в течение 20 мин добавляли 1,7 г измельченного порошка нитрита натрия марки “ч.”. При интенсивном перемешивании выдерживали реакционную массу еще 30 мин, переливали слабо-желтый раствор полученной соли диазония в электролизер, добавляли 10 г электролита концентрированной хлорной кислоты, $d=1,52$ (серной кислоты, хлористого натрия, воды) и, не поднимая температуру, проводили электрохимический процесс. На первой стадии снимали зависимость тока от разности потенциалов на электродах, затем продолжали реакцию в стационарном режиме при постоянном напряжении $1,8 \text{ В}$ в течение 5 ч. Плотность тока в зависимости от типа добавленного фонового электролита менялась соответственно от 5 до 15 ма/см^2 . Процесс в присутствии хлорной кислоты следует проводить осторожно, т.к. возможен взрыв образующегося хлората фенилдиазония. Реакционную массу фильтровали, из фильтрата осаждали низкомолекулярную фракцию водой. Полимеры нейтрализовали аммиачной водой, промывали водой и сушили в вакууме при $40-50^\circ\text{C}$ 4 ч. Выход 1,2 г, элементный состав, %: С 84,1; Н 4,3; N 1,6.

Синтез полимеров из бензидина. Растворяли 2 г очищенного бензидина марки “ч.” в 30 мл дист. воды, диазотировали по стандартной методике, к раствору соли диазония прибавляли 10 мл соляной кислоты до pH 1 (конц. хлорной или серной кислот). Электрохимический процесс проводили при постоянном напряжении на графитовых электродах $2,2 \text{ В}$ и плотности тока $2,25 \text{ ма/см}^2$, время электролиза 4 ч, при облучении лампой ДРТ мощностью 200 Вт с расстояния $0,5 \text{ м}$. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали соляной кислотой, водой, сушили под вакуумом при 50°C 5 ч. Выход полимера 1,5 г. Элементный состав, %: С 83,1; Н 4,2; N 1,9.

**ՋՈՒԳՈՐԴԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՄԻՆԹԵԶԸ ԱՌՈՄԱՏԻԿ ԴԻԱԶՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՑ**

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ և Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

Հետազոտված են բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ օրգանական միջավայրում դիագոնիական աղերի էլեկտրոլիզով ստացված պոլիֆենիլենների էլեկտրաքիմիական սինթեզի օրինաչափությունները: Պոլիմերների էլքերը և էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում են, եթե սինթեզը տարվում է մրջնաթթվում քլորաթթվի, աղաթթվի, ծծմբական թթվի և նրանց ներկայությամբ: Բիս-դիագոտացված բենզիդինի աղերի էլեկտրոլիզի ժամանակ ջրային թթու միջավայրերում ֆոտոլիզի զուգակցությամբ պոլիմերների էլքերը հասնում են 60%: Ստացված են պոլիագոֆենիլենների փոշիներ և թաղանթներ, վերջինները նստում են ռեակտորի ապակյա պատերին: Հետազոտված է ստացված պոլիմերների կառուցվածքը և բաղադրությունը:

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THE POLYMERS WITH A SYSTEM
OF THE CONJUGATED BONDS FROM THE SALTS OF THE AROMATIC
COMPOUNDS**

H. A. MATNISHYAN, G. V. HAMBARTSUMYAN and T. L. HAKHNAZARYAN

Regularities of the electrochemical synthesis of polyphenylenes of high electroconductivity obtained in the result of diazonium salts electrolysis in organic medium are investigated. The yield and conductivity of polymers increase during synthesis in formic acid in the presence of perchloric, sulfuric, hydrochloric acids and their salts.

During bis-diazotated benzidine salts electrolysis in acid-water medium in combination with photolysis the yield of polymers reaches 60%.

Powders and films of the polyazophenylenes are obtained, that are precipitated on glass walls of the reactor. The structure characteristics of obtained polymers are investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ivory D.M., Miller G.G., Shacklette L. W. // J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1506.
- [2] Tanaka M., Watanabe A. // Chem. Letters, 1980, p.907.
- [3] Kobryanskii V.M., Kotova S.L. // Chem. Phys. Reports, 1998, v. 17 (4), p. 801.
- [4] Kovacic P., Jones M. // Chem. Rev., 1987, v. 87, p. 3578.
- [5] Yamamoto T., Hayashi // Bull.Chem.Soc.Jap., 1978, v. 51, p. 2091.
- [6] Yamamoto T., Morita A., Mayazaki Y. // Macromolecules, 1992, v. 25, p. 1214.
- [7] Aldissi M. // Synth. Met., 1987, v. 17, p. 235.
- [8] Shacklett L. W. , Baughman R.H. // J. Chem. Phys., 1980, v. 73, №8, p. 4098.
- [9] Yl J.H., Chen J.Z., Taian Z.W. //J. Electroanal. Chem., 1987, v. 229, p. 215.
- [10] Berlin A.A., Liogonkii B.I., Parini V.P. // J. Polym. Sci., 1961, v. 55, p. 675.
- [11] Матнишян А.А., Акопян С.В., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. А.с. 522191 (1975) // Б.И. 1976, №27.
- [12] Матнишян А.А., Акопян С.В. // Арм. хим. ж.,1978, т. 31, №6, с.441.

- [13] *Матнишян А.А.* Автореферат дисс. "Исследование в области механизма реакций диазосоединений и синтез ароматических полимеров на их основе" на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, ИОХ, 1977.
- [14] *Wegner G.D., Naarman H.* Pat.3210546 (1982) DE.
- [15] *Faurarque J.F., Digua A. G., Petit M.A., Sarard J.K.* // *Macromol. Chem.*, 1985, v. 186, p. 2415
- [16] *Langer J.J.* // *Material Science*, 1984, v. 10, №1-2, p. 173.