

# 聚西夫碱型共轭高分子的合成及电性能的研究\*

李执芬 张树范 刘同明 潘习哲\*\*

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

从乙二醛、对苯二醛与二元胺反应得到八种线型共轭结构的缩聚物。在模型化合物及其对应的聚合物的紫外、可见吸收光谱显示出随分子共轭程度的增加向长波位移。乙二醛与对苯二胺的缩聚物热处理后使结构芳香化,而对苯二醛与对苯二胺缩聚物在 350°C 以下热处理时,仍发生进一步缩聚反应。缩聚物的导电性能与分子的共轭程度及分子间的结构有关。

含有共轭双键或多电子  $\pi$  键的有机分子或高分子化合物具有半导体性及顺磁性。理论和实验都证明共轭高分子的这种性能是由于分子中形成大  $\pi$  键及有利于载流子迁移的分子间的结构所致。

由双羰基化合物与二元胺缩合得到的聚西夫碱化合物分子链中含有未成键电子对的杂原子,它能增加分子中电子的非定域化程度。有关聚西夫碱的合成及电性能的研究已有不少报道<sup>[1-4]</sup>。Cherkasov 等<sup>[5]</sup>发现聚西夫碱的光敏性与聚合物的结晶度有关。Such Ju-Hong<sup>[6]</sup>得到聚西夫碱的顺磁共振吸收讯号强度与温度有关,  $g$  值具有各向异性的特点。我们为探讨聚西夫碱型高分子结构与性能的关系,合成了八种不同结构类型的聚西夫碱,结果得到共轭分子结构与导电性有关。

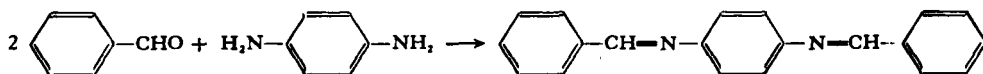
## 实 验 部 分

### 1. 单体

对苯二醛<sup>[7]</sup>、4,4'-二氨基二苯基硫醚<sup>[8]</sup>、4,4'-二氨基二苯基甲烷<sup>[9]</sup>按文献方法合成,其它单体经纯化后使用。

### 2. 模型化合物的合成

#### (1) N, N'-对二苯叉苯二胺的合成 (A)



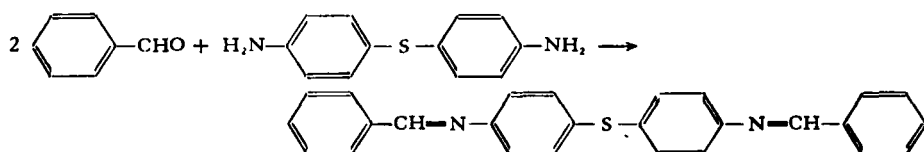
\* 1979年4月25日收到。

\*\* 在中国科学院物理研究所工作,参加本工作的还有张立康(中国科学院物理研究所)、沈慧苗、唐明道、陶术亭同志。

0.02 克分子对苯二胺溶于 30 毫升无水乙醇, 沸腾下加入新蒸馏的苯甲醛 0.04 克分子溶于 30 毫升无水乙醇溶液。反应 2 小时。析出的固体用二氧六环重结晶, 产率 56.4%, 熔点 139—140°C (文献值 139°C)。

元素分析: 计算值 N = 9.86%、C = 84.50%、H = 5.63%; 实验值 N = 9.37%、C = 84.73%、H = 5.87%。

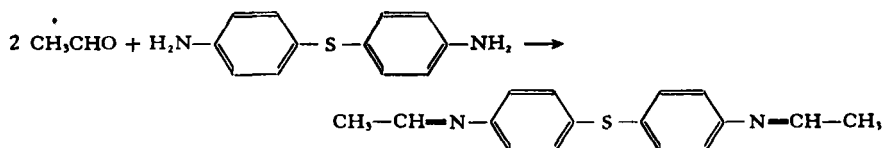
### (2) [4, 4'-二(苯叉氨基)二苯基]硫醚的合成 (B)



新蒸馏的苯甲醛 0.01 克分子溶于 15 毫升无水乙醇中, 迴流下加入 0.005 克分子 4, 4'-二氨基二苯基硫醚溶于 35 毫升乙醇溶液, 反应 1 小时。产物用二氧六环重结晶。产率 59.0%, 熔点 178—179°C (文献值 178°C)。

元素分析: 计算值 N = 7.14%、C = 79.59%、H = 5.10%; 实验值 N = 6.57%、C = 78.45%、H = 5.66%。

### (3) [4, 4'-二(乙叉氨基)二苯基]硫醚的合成 (C)



取新蒸馏的乙醛 0.02 克分子溶于 20 毫升无水乙醇, 在迴流下加入 0.01 克分子 4, 4'-二氨基二苯基硫醚溶于 40 毫升的乙醇溶液, 反应 1 小时, 析出的产物过滤, 产率 30%, 熔点 130°C。元素分析: 计算值 N = 10.45%; 实验值 N = 10.06%。

## 3. 缩聚反应

在氮气保护下的反应瓶中, 加入含有 0.01 克分子对苯二胺的二甲苯溶液 125 毫升, 在沸腾下 45 分钟内将 0.01 克分子乙二醛水合物的乙醇溶液逐渐加入, 同时将生成的乙醇及水共沸物蒸出。在迴流温度下反应 6 小时。将产物过滤, 用乙醇抽提至不再有可溶物, 于 80°C 烘至恒重, 收率 63%。

用类似方法合成其它七种缩聚物。

## 4. 溶液缩聚物的热处理

将 1 克溶液缩聚物样品在 10<sup>4</sup> 千克/厘米<sup>2</sup> 压力下成型, 在氮气保护下, 于高温炉中以 2—3°C/分的速度升至所需温度(分别为 200、250、300、350°C), 在该温度下再处理 4 小时, 然后样品用乙醇抽提, 烘至恒重。

## 5. 光谱测试

用 Zeiss UR-10 型红外光谱仪及 Unicon SP-500 型分光光度计分别测量了溶液缩聚物的热处理产物的红外光谱及模型化合物和溶液缩聚物的紫外、可见吸收光谱。

## 6. 聚合物电磁性能的测试

样品于  $10^4$  千克/厘米<sup>2</sup> 压力下成型, 制成直径 1 厘米, 厚度 1—3 毫米的圆片, 两圆面真空电镀做电极。在  $10^{-2}$  兆下测定电阻率。高阻样品用伏安法测定。测试电压为 210 伏, 用 1070-Z 型多次反射检流计测量微电流 (仪器灵敏度为  $6.0 \times 10^{-10}$  安培/毫米)。低阻样品使用 820 型凯尔文电桥。用 UJ-1 型低阻电位差计测量部分低阻聚合物的温差电动势。顺磁共振用 ЭИР-2 型电子顺磁共振波谱仪测量。

## 结 果 与 讨 论

乙二醛、对苯二醛对与二元胺缩聚反应结果及产物的物理性能见表 1。

表 1 乙二醛、对苯二醛与二元胺缩聚产物的性能

| 编号   | 缩聚物结构式 | 产率 (%) | 熔点 (°C)   | 溶解情况  | 电导激活能 $\Delta E$ (电子伏特) | 电阻率 $\rho$ 453°K (欧姆·厘米) |
|------|--------|--------|-----------|---|-------------------------|--------------------------|
| I    |        | 83.5   | 300°C以上分解 | 溶于甲酸中, 在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有显色现象  | 1.00                    | $1.82 \times 10^{12}$    |
| II   |        | 92.0   | 300°C以上分解 | 溶于甲酸中, 在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有显色现象  | 1.52                    | $9.10 \times 10^{10}$    |
| III  |        | 83.0   | 300°C以上分解 | 溶于甲酸中, 在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有显色现象  | 2.00                    | $9.35 \times 10^{12}$    |
| IV   |        | 96.0   | 300°C以上分解 | 溶于甲酸, 在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有显色现象   | 1.25                    | $7.1 \times 10^{11}$     |
| V    |        | 99.0   | 350°C以上分解 | 溶于甲酸, 在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有绿色荧光   |                         |                          |
| VI   |        | 98.0   | 350°C以上分解 | 溶于甲酸, 在浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有亮黄色荧光 | 1.30                    | $4.10 \times 10^{11}$    |
| VII  |        | 97.5   | 350°C以上分解 | 溶于甲酸中, 在浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有显色现象 |                         |                          |
| VIII |        | 94.5   | 350°C以上分解 | 溶于甲酸中, 在浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中有显色现象 | 2.00                    | $4.58 \times 10^{12}$    |

八种缩聚物的红外光谱表明, 均有表征  $\text{—C=N—}$  共轭双键的  $1600\text{ 厘米}^{-1}$ 附近的吸收峰, 表征 1, 4-取代苯环的  $830\text{ 厘米}^{-1}$ 、 $1500\text{ 厘米}^{-1}$ 吸收峰及表征  $\text{—C=O}$  的  $1670\text{ 厘米}^{-1}$ 的吸收峰和  $1300\text{ 厘米}^{-1}$ 附近的  $\text{—C—NH}_2$  端基的吸收峰。其位置随结构的变化略有偏移。但都具有共轭双键结构。

近紫外、可见区的光谱吸收峰均反映共轭  $\pi$ -电子的特征。图 1、2 给出三种模型化合物及相应聚合物的紫外、可见吸收光谱, 以及从最大吸收波长导出的跃迁能见表 2。实验结果说明: 随共轭程度的增加, 吸收峰向长波方向移动, 如模型化合物(A)与聚合物(V)皆存在二个最大吸收峰。推论长波方向最大吸收峰相当于  $\pi$ -电子到  $\pi^*$  激发态的跃迁。(B)的双键最多, 而且含 N、S 原子, 故在长波方向位移最大。

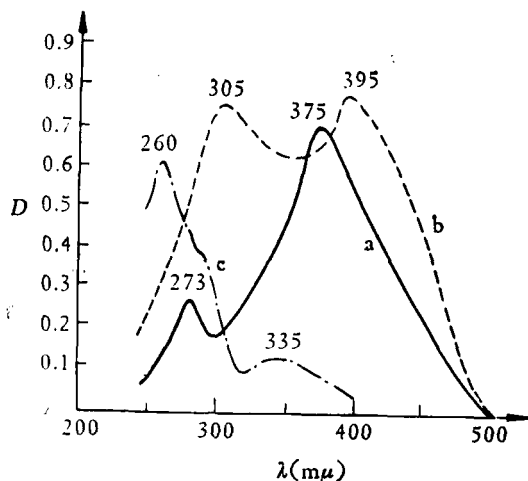


图 1 模型化合物的紫外吸收光谱

a、b、c 分别为模型化合物(A)、(B)、(C)的紫外吸收曲线

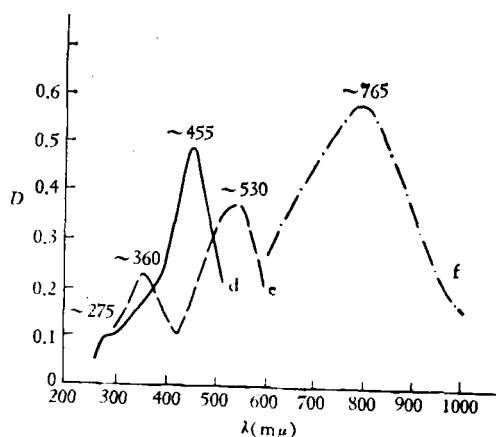


图 2 聚合物的吸收光谱

d、e、f 分别为(V)、(VII)、(III)。

表 2 模型化合物与聚合物的紫外吸收光谱与对应的跃迁能

| 化合物      | $\lambda_{\max_1}$ (mμ) | $\Delta E^1$ (e.v) | $\lambda_{\max_2}$ (mμ) | $\Delta E^1$ (e.v) |
|----------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| 模型化合物(A) | ~273                    | 4.5                | 370—375                 | 3.3                |
| 聚合物(V)   | 275                     | 4.5                | 455                     | 2.7                |
| 模型化合物(B) | ~305                    | 4.1                | ~395                    | 3.1                |
| 聚合物(VII) | ~360                    | 3.4                | ~530                    | 2.3                |
| 模型化合物(C) | ~260                    | 4.8                | ~335                    | 3.7                |
| 聚合物(III) |                         |                    | ~765                    | 1.6                |

为了得到大共轭化的分子, 将聚合物(I)及(V)进行了热处理。结果表明, 随热处理温度升高, 在浓硫酸中溶解度降低, 产物颜色加深。图 3、4 分别给出二种缩聚物热处理后的红外谱图。从图 3 可知, 缩聚物(I) 随热处理温度升高, 表征共轭结构的  $\text{—C=N—}$  在  $1600\text{ 厘米}^{-1}$ 处特征吸收峰逐渐消失。说明(I) 在热处理过程中以芳香大共轭化为主, 红外光谱图明显的反映了强共轭体系的特征<sup>[10]</sup>。图 4 是缩聚物(V) 热处理后的红外谱图, 它具有表征 1, 4-取代苯环和  $\text{—C=N—}$  共轭的吸收峰, 随热处理温度的升高, 表征  $\text{—C=O}$

基的吸收峰已近于消失,而其它吸收峰的强度没有显著的变化,说明缩聚物(V)在 350°C 以下时发生了进一步缩聚,没有芳香化。

热处理的缩聚物均能给出电子顺磁共振信号,有  $1.48-3.68 \times 10^{18}$  不成对电子/克,微分曲线两最大倾斜点之间距离为 3—5 奥斯特,  $g$  值为 2.0023,这反映出分子中  $\pi$ -电子的特性。

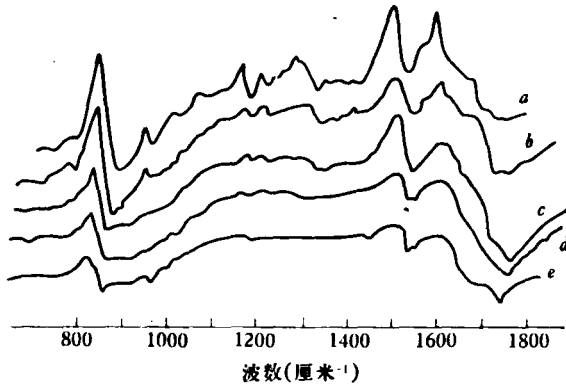


图3 乙二醛与对苯二胺溶液缩聚物 I 热处理后的红外光谱图

a 溶液缩聚物, b, c, d, e 热处理温度分别为 200、250、300、350°C。

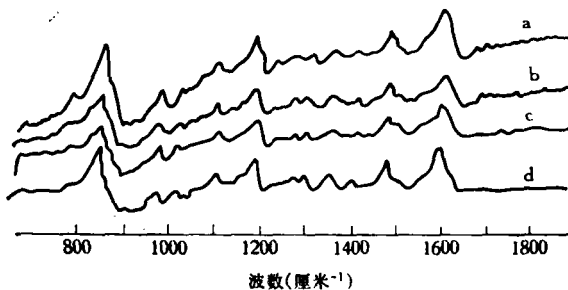


图4 对苯二醛与对苯二胺溶液缩聚物 V 热处理后的红外光谱图

a, b, c, d 热处理的温度分别为 200、250、300、350°C。

从紫外、可见吸收光谱可知引入含有不成对电子的杂原子 S 后,增加了分子的  $\pi$ -电子共轭程度,使跃迁能减小。但在我们合成的主链中含硫的缩聚物导电性能并不好,即大分子的  $\pi$ -电子共轭程度的增加,在电阻率和电导激活能上没有表现出来。因此要得到一个导电性能聚合物,必须使分子内有发达的共轭结构,同时还要考虑到共轭分子之间的结构。

致谢: 本文承蒙钱人元教授关怀指导,特表谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] Давыдов, Б. Э., Крепцель, Б. А., *Высокомолекулярное соед.* 5, 321(1963).
- [2] Topchiev, A. V. and Korshak, V. V., *J. Polym. Sci., Part. C: "Polym. Symposia"* 1963(4), 1305.
- [3] Akitt, J. W. and Kayl, F. W., *Makromol. Chem.* 56, 195(1962).
- [4] Manecke, G. and Wille, W., *ibid.*, 160, 111(1972).

溶液缩聚产物在室温下电阻率都在  $10^{12}$  欧姆·厘米以上,电导激活能在 2 电子伏特以下。聚合物(V)与(VII)在所测范围内超出仪器的灵敏度,未能给出电测量参数。电阻率测量结果表明,电性能不仅取决于分子内共轭程度,而且与共轭分子之间状态有关。乙二醛与二元胺缩合物比对苯二醛与二元胺缩合物电阻率低。可能因前者有  $-\text{CH}=\text{CH}-$  键存在,使分子间的载流子过渡比后者容易。缩聚物热处理后电阻率和激活能随热处理温度升高而降低。缩聚物(I)经 350°C 处理后已变成芳香大共轭结构,电阻率  $\rho_{455^\circ\text{K}} = 5.45$  欧姆·厘米,电导激活能  $\Delta E = 0.018$  电子伏特。在  $10^{-2}$  托真空下温差电动势为 -10 微伏/度。载流子符号为 n-型半导体。而缩聚物(V)在 350°C 热处理时,发生进一步缩聚,仍然为线型共轭结构分子,因此  $\rho_{300^\circ\text{K}} \approx 10^{12}$  欧姆·厘米,电导激活能在 1 电子伏特以上。

- [ 5 ] Cherkasov, Yu. A. and Myinikova, A. I., *Zh. Nauch. Prikl. Fotogr. Kinematogr*, **18**, 196(1973).  
[ 6 ] Such, Ju-chong, *J. Polym. Sci.*, "Polym. Lett. Ed." **15**, 147(1977).  
[ 7 ] Horning, C. F., *Organic Syntheses Collective*, Vol. 3, (1955), p. 788.  
[ 8 ] Raiziss, G. W., and Clemence, L. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2763(1939).  
[ 9 ] Шпопова, В. В., *Припаративная Органическая Химия*, 1959, p. 769.  
[10] Kondows, B. A., *Phys. Status Solid*, **9**, 551(1975).

## STUDIES ON THE SYNTHESSES AND ELECTRIC PROPERTIES OF CONJUGATED MACROMOLECULES OF POLYSCHIFF'S BASE

Li Zhifen, Zhang Shufan, Liu Tongming and Pan Xizhe  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

Eight linear conjugated compounds have been synthesized by reacting terephthaldehyde and glyoxal with aromatic diamines. The UV-Vis. spectra of the model compounds and their corresponding polymers revealed that the absorption bands shift toward the long-wave region as the degree of conjugation increases.

It was shown from the structure of the condensation product of glyoxal and p-phenylene diamine that the aromatization occurs after heat-treatment, but in case of condensation of terephthaldehyde with p-phenylene diamine further polycondensation instead of aromatization took place during the heat-treatment below 350°C. Electric properties of the polymers depend not only on the degree of conjugation in molecules but also the structure between molecules.