

DUŠIKOVI ANALOGI POLIIZOTIANAFTENA

NITROGEN ANALOGUES OF POLY(ISOTHIANAPHTHENE)

Miroslav Huskić,¹ D. Vanderzande,² J. Gelan²,

¹Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Limburgs Universitair Centrum, Dept. SBG, B-3590 Diepenbeek, Belgija

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-02-09

Reakcijo med ftalanhidridom in P_4S_{10} , pri kateri nastane poliizotianaften (PITN), smo razširili še na anhidride in kisline z dušikom v aromatskem obroču in amino derivate ftalanhidrida. Pri reakciji z anhidridi in kislinami nastanejo polimeri, medtem ko pri reakcijah z amino derivati ftalanhidrida lahko nastanejo tio-, ditio- spojine ali polimeri.

Ključne besede: PITN, poliizindol, dušikovi analogi, P_4S_{10}

The reaction of phthalic anhydride with phosphorus pentasulfide which gives poly(isothianaphthene) (PITN) has been extended to some other aza-anhydrides and acids, as well as amino derivatives of phthalic anhydride. The reaction with acids or anhydrides leads to polymers, while the reaction with amino derivatives can lead to thio, dithio compounds or polymers.

Key words: PITN, polyisindole, nitrogen analogues, P_4S_{10}

1 UVOD

PITN je polimer z nizko energijsko špranjo (1 eV), ki ima relativno visoko električno prevodnost, pri dopiranjju postane prozoren in izkazuje izredno stabilnost tudi v dopiranem stanju. Žal pa je PITN netopen in netaljiv ter zato skorajda neprimeren za uporabo v elektronski industriji.

PITN lahko sintetiziramo z elektrokemijsko polimerizacijo izotianaftena (ITN)¹, ali njegovih disililnih derivatov², pri čemer dobimo film na površini elektrode. Lahko ga sintetiziramo kemijsko, z oksidacijo ITN, pri čemer kot oksidant uporabimo $FeCl_3$ ³, N-klorosukcinimid⁴ ali kisik⁵. Pri tem dobimo PITN v praškasti obliki. Pri dehidrogenaciji poli(dihidroizotianaftena) s $SOCl_2$ ⁶ ali t-butilhipokloritom⁷ pa dobimo PITN v obliki stabilne suspenzije, iz katere lahko ulivamo filme.

Pred kratkim je bila odkrita nova metoda za sintezo PITN-a, ki temelji na reakciji med ftalanhidridom ali ftalidom in fosforjevim pentasulfidom. Glavne prednosti te metode so uporaba komercialnih, cenjenih in stabilnih reagentov ter preprosta sinteza^{8,9}.

Teoretični izračuni kažejo, da bi z zamenjavo ogljikovega atoma v verigi PITN-a z dušikovim atomom lahko dobili material s še boljšimi električnimi lastnostmi¹⁰. Po drugi strani pa bi vpeljava dušikovega atoma lahko omogočila izboljšanje predelovalnih lastnosti. V molekuli PITN-a lahko z dušikovim atomom zamenjamo ogljikove atome v benzenovem obroču ali pa žveplov atom.

Namen prikazanega dela je ugotoviti, ali se reakcija anhidrida z P_4S_{10} lahko uporabi tudi za sintezo dušikovih analogov PITN-a in določitev električnih lastnosti dobljenih polimerov.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Vse sinteze smo izvedli v dušikovi atmosferi, pri čemer smo uporabljali reagente podjetja Aldrich (2,3-piridindikarboksilno kislino (2,3-PKK) in njen anhidrid (2,3-PKA), 3,4-piridindikarboksilno kislino (3,4-PKK) in njen anhidrid (3,4-PKA), anhidrid pirazindikarboksilne kisline (APDK), ftalimid, ftalhidrazid in 3,4-piridindikarboksiimid, P_4S_{10} , ksilen, THF, metanol, kloroform), ki jih pred uporabo nismo dodatno čistili. Izjema je le N-propilftalimid, ki smo ga sintetizirali iz propilamina in ftalanhidrida.

¹³C CP-MAS NMR spektre smo posneli spektrometrom Varian XL-200 pri 50,3 MHz in hitrosti vrtenja rotorja 6000 s⁻¹. FTIR spektre smo posneli s spektrometrom Perkin-Elmer FTIR 1600.

Merjenje prevodnosti: Polimere smo stisnili v tabletko debeline $\approx 1,5$ mm in jih obojestransko neparili z zlatom. Prevodnost smo merili z instrumentom Keithley 197 Autoranging Microvolt DMM.

2.1 Reakcije anhidridov in njihovih derivatov s P_4S_{10}

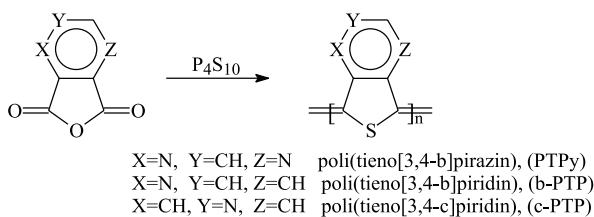
Zmes 42 mmol reaktanta in 14 mmol P_4S_{10} v 50 ml ksilena smo prepicali z dušikom in jo med mešanjem z magnetnim mešalom segreli do vrelišča. Po 20 urah smo reakcijsko zmes ohladili na sobno temperaturo in filtrirali. Produkt smo dispergirali v 50 ml metanola, vreli eno uro, filtrirali in po 20 ur ekstrahirali v Soxhletovem aparatu z metanolom, THF in kloroformom.

Ko smo kot reaktant uporabili kislino, smo povečali količino P_4S_{10} na 18 mmol.

3 REZULTATI

3.1 Reakcija anhidridov ali kislin s P_4S_{10}

Pri reakcijah anhidridov ali kislin, ki vsebujejo dušik v aromatskem obroču, nastanejo netopni polimeri, ki so prikazani na **shemi 1**.



Shema 1: Reakcija anhidridov s P_4S_{10}

Scheme 1: Reaction of aza-containing anhydrides with P_4S_{10} .

Izkoristek reakcije je odvisen od položaja dušikovega atoma v molekuli in od tega, ali uporabljamo kislino ali anhidrid. Če se dušikov atom nahaja v orto položaju glede na anhidridno skupino, je reakcija precej hitrejša in izkoristki višji kot pri sintezi PITN-a. Dušikov atom na meta položaju pa reakcijo upočasni in zmanjša izkoristek. Izkoristki reakcij in električne prevodnosti polimerov so prikazane v **tabeli 1**.

Tabela 1: Izkoristki reakcij in električna prevodnost sintetiziranih polimerov

Table 1: The yield of reaction and electrical conductivity of synthesized polymers

monomer	oznaka polimera	izkoristek reakcije (%)	el. prevodnost (S/cm)
ftalanhidrid	PITN	42	10^{-2}
2,3-PKK	b-PTP	65-78	10^{-9}
2,3-PKA	b-PTP	65	10^{-9}
3,4-PKK	c-PTP	42	10^{-8}
3,4-PKA	c-PTP	27	10^{-8}
APDK	PTPy	71	10^{-5}
ftalimid	PII	70	10^{-4}

Pri uporabi 2,3-PKK, 2,3-PKA in 3,4-PKK se pri povišani temperaturi reakcijska zmes strdi. Mešanje je zato onemogočeno, zaradi česar so manjši izkoristki. Le pri 2,3-PKK nam je uspelo ponovno razbiti trdno zmes in takrat dobiti izkoristek 78%, sicer pa je bil le-ta 65%.

Vsi polimeri, ki smo jih sintetizirali so črne barve, razen c-PTP, ki je temno moder. Pri njem smo z NMR in FTIR spektroskopijama opazili tudi razliko v kemijski zgradbi med polimerom, sintetiziranim iz kisline, in polimerom sintetiziranim iz anhidrida. Pri c-PTP, sintetiziranim iz kisline, smo v NMR spektru videli signale C=S končnih skupin pri 212 ppm, kar kaže na nizko molsko maso polimera. V NMR spektru c-PTP, sintetiziranim iz anhidrida, teh signalov ni bilo. NMR in

FTIR spektri b-PTP so enaki, ne glede na to, ali izhajamo iz kisline ali anhidrida.

V nobenem NMR spektru pa nismo opazili signala končnih C=O skupin pri 193 ppm, ki ga, poleg signala C=S skupin, vidimo v spektru PITN-a.

3.2 Reakcija ftalimida s P_4S_{10}

Ftalimid je derivat ftalanhidrida, pri katerem centralni kisikov atom anhidridne skupine z amonijakom zamenjamo z NH skupino. Pri reakciji s P_4S_{10} se obori črn, netopen poliizoidol (PII). Izkoristek reakcije je 70%, električna prevodnost pa 10^{-4} S/cm. V NMR spektru ni signala končnih C=S skupin, viden pa je ostanek C=O skupin pri 193 ppm.

3.3 Reakcija ftalhidrazida s P_4S_{10}

Iz rezultatov reakcije med ftalimidom in P_4S_{10} bi lahko sklepali, da NH skupina aktivira C=O skupine in s tem pospeši polimerizacijo. Vendar pa polimerizacija ftalhidrazida, ki ima dve NH skupini, ne poteče. Produkt je rumen ditioftalhidrazid.

3.4 Reakcija 3,4-piridindikarboksiimida s P_4S_{10}

Iz rezultatov reakcij kislin in anhidridov z dušikom v aromatskem obroču (3.1) je razvidno, da dušikov atom v meta položaju zmanjša izkoristek reakcije. Zato smo pričakovali, da bo tudi pri tej reakciji nastal polimer in da bo izkoristek reakcije manjši, kot je bil pri ftalimidu (70%). Pri reakciji je sicer nastal črn in netopen produkt, vendar pa je bil izkoristek reakcije 109%. Z masno spektroskopijo smo ugotovili, da produkt vsebuje piridintiokarboksiimid (PTKI) in nekaj nečistoč. Izkoristek PTKI je bil 77%.

3.5 Reakcija N-propilftalimida s P_4S_{10}

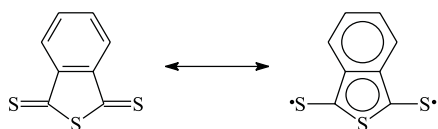
Tudi v tem primeru nismo dobili polimera, barva reakcijske zmesi pa je postala rdeče rjava. Po koncu reakcije smo odfiltrirali netopen P_4S_{10} . Ksilensko fazo smo posušili v vakuumu in produkt nato raztapljali v acetonu. Pri tem je ostal neraztopljen še preostali P_4S_{10} , ki smo ga odfiltrirali. Vijoličasti produkt smo posušili in z NMR in masno spektroskopijo ugotovili, da vsebuje nekaj nezreagirane N-propilftalimida, N-propil tioftalimid in N-propilditioftalimid.

4 DISKUSIJA

Dušikove analoge PITN-a, ki vsebujejo dušik v aromatskem obroču, lahko pripravimo tako iz dikarbonskih kislin, kot tudi njihovih anhidridov. Položaj dušikovega atoma v obroču pa vpliva na hitrost reakcije oziroma izkoristek.

Z zamenjavo centralnega kisikovega atoma v ftalanhidridu z dušikovim derivatom pa postane potek reakcije nepredvidljiv. Produkt je lahko samo tio- ali

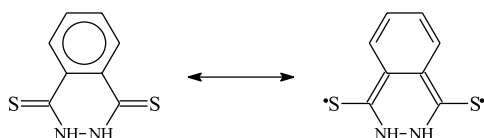
ditio-derivat, zmes obeh, ali pa polimer. Razlago za to lahko najdemo v rezultatih študij mehanizma nastanka PITN-a, pri reakciji ftalanhidrida z Lawessonovim reagentom ali s P_4S_{10} ^{9,11}. Pri reakciji se najprej karbonilna skupina pretvori v tiokarbonilno. Produkt izomerizira v bolj stabilen tioftalanhidrid, ki dalje reagira v ditioftalanhidrid. Nadaljnja reakcija lahko poteka po dveh mehanizmi. Pri prvem ditioftalanhidrid dimerizira v dithio dimer s končnima C=O skupinama, ki lahko reagirata s P_4S_{10} v tetratio produkt in dalje v PITN. Ta mehanizem razloži pojav signalov C=O skupin v NMR spektrih PITN-a. Po drugem mehanizmu pa poteka nadaljnja tionizacija ditioftalanhidrida v tritioftalanhidrid, ki ga lahko pišemo v dveh resonančnih strukturah, ki sta prikazani v **shemi 2**¹².



Shema 2: Resonančni strukturi tritioftalanhidrida

Scheme 2: Resonance forms of trithiophthalic anhydride

Prispevek diradikalne strukture je verjetno večji, kot bi pričakovali, zaradi povečane aromatičnosti petčlenskega obroča. Molekula je zato bolj reaktivna, velika reaktivnost pa je vzrok, da še ni bila izolirana. Enako velja tudi za reakcijo s ftalimidom, kjer nastane ditioftalimid, ki lahko tvori diradikalno strukturo. Pri ftalhidrazidu pa imamo šestčlenski obroč (**shema 3**), v katerem ne more nastati aromatičnost. Produkt reakcije je zato le ditioftalhidrazid.



Shema 3: Resonančni strukturi ditioftalhidrazida

Scheme 3: Resonance forms of dithiophthalhydrazide

Ta razlaga pa seveda ne da odgovora na vprašanje, zakaj ne nastane polimer iz N-propilftalimida in 3,4-piridindikarboksiimida. Pri prvem predvidevamo, da gre le za sterične ovire, saj so polimere s takšno strukturo že sintetizirali z drugimi metodami.

5 SKLEPI

Poznamo dve skupini dušikovih analogov PITN-a. V prvi so polimeri, ki imajo dušikov atom vezan v aromatskem obroču. Te lahko sintetiziramo z reakcijo med P_4S_{10} in anhidridi oziroma kislinami. Hitrost reakcije je odvisna od položaja dušikovega atoma.

V drugo skupino spadajo polimeri, ki imajo dušikov atom namesto žvepla v petčlenskem obroču. Te smo poskusili sintetizirati iz ustreznih derivatov ftalanhidrida, vendar je polimeriziral le ftalimid. Pri uporabi drugih monomerov pa smo dobili le tio- in ditio- spojine.

Teoretični izračuni kažejo, da naj bi dušikovi analogi PITN-a imeli boljše električne lastnosti. Žal pa imajo vsi sintetizirani polimeri slabšo električno prevodnost, ki se giblje od 10^{-4} do 10^{-9} S/cm.

ZAHVALA

Predstavljeno delo je del programa "Inter University Attraction Pole" (IUAP; contract number: P4/11), ki ga podpira belgijska vlada, Federalna služba za znanstvene, tehnične in kulturne zadeve (DWTC). Zahvaljujemo se za podoktorsko štipendijo, ki jo je DWTC podelil dr. Miroslavu Huskiću.

6 LITERATURA

- ¹ F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 3382
- ² M. Lapkowski, R. Kiebooms, J. Gelan, D. Vanderzande, A. Pron, T. P. Nguyen, G. Louarn, S. Lefrant, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 873
- ³ M. Pomerantz, B. Chaloner-Gill, L. O. Harding, J. J. Tseng, W. J. Pomerantz, *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 960
- ⁴ I. Hoogmartens, D. Vanderzande, H. Martens, J. Gelan, *Synth. Met.* 47 (1992) 367
- ⁵ K-Y. Jen, R. Elsenbaumer, *Synth. Met.*, 16 (1986) 379
- ⁶ T. L. Rose, M. C. Liberto, *Synth. Met.* 31 (1989) 395
- ⁷ S. A. Chen, C. C. Lee, *Synth. Met.* 75 (1995) 187
- ⁸ R. Van Asselt, I. Hoogmartens, D. Vanderzande, J. Gelan, P. E. Froehling, M. Aussems, O. Aagaard, R. Schellekens, *Synth. Met.*, 74 (1995) 65
- ⁹ R. Van Asselt, D. Vanderzande, J. Gelan, P. E. Froehling, O. Aagaard, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 34 (1996) 1553
- ¹⁰ C. Quattrocchi, R. Lazzaroni, R. Kiebooms, D. Vanderzande, J. Gelan, J. L. Bredas, *Synth. Met.* 69 (1995) 691
- ¹¹ H. Paulussen, B. Ottenbours, D. Vanderzande, P. Adriaenssens, J. Gelan, *Polymer*, 38 (1997) 5221
- ¹² M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, Phosphorus, *Sulfur and Silica*, 43 (1989) 1-2, 95