СИНТЕЗ ПОЛИ – (1,4-ДИАМИННАФТАЛИНА)МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

SYNTHESIS OF POLY – (1,4-DIAMINONAPHTHALENE) BY OXIDATIVE POLYMERIZATION AND STUDY OF ITS PROPERTIES

CZU: 66.095.26:547.466.4:547.652 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.94**

Рамиль РЗАЕВ,
e-mail: ramilrzayev81@gmail.com
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы, Кишинёв, Республика Молдова; Институт Полимерных Материалов, НАНА, Сумгаит, Азербайджан; Бакинский Инженерный Университет, Баку, Азербайджан.
Ион ЖЕРУ,
e-mail: iongeru11@gmail.com
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы
Наталья СУКМАН,
e-mail: natalia_sucman@yahoo.com
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы
Флюр МАКАЕВ,
e-mail: fliur.macaev@sti.usm.md
Институт Химии, Государственный Университета Молдовы

Summary. *The aim of this study was to synthesize free of metals polymeric organic materials that possess electrical conductivity. The nanoscale poly-(1,4-diaminonaphthalene) was synthesized using the oxidative polymerization method. The reaction was carried out in a hydrochloric acid solution at 0°C, with potassium persulfate used as the oxidizing agent. The polymers were characterized using various techniques, including FT-IR, UV-Vis, TGA, NMR, EPR and SEM. It was found that the polymerization of 1,4-diaminonaphthalene occurs through the formation of N–C and N=C. UV studies revealed differences in the polymer chain conformations and polaron states. The UV-Vis spectra showed strong absorption bands at 250 and 340 nm, associated with* $\pi \rightarrow \pi^*$ *and* $n \rightarrow \pi^*$ *transitions, respectively. Electron Paramagnetic Resonance detected the presence of radicals in the polymer chain and established their position on the nitrogen atom. The micro-morphology study of the polymer revealed an irregular porous structure with pore sizes less than 5 μm. Additionally, it was demonstrated that the nanopolymers are thermally stable up to 140°C.*

***Ключевые слова*:** окислительная полимеризация, поли-1,4-диаминнафталин, полупроводник, проводящие полимеры.

ВВЕДЕНИЕ

Органические полимеры из-за их высоких сопротивлений имели ограниченные применения в качестве изоляторов в электротехнических устройствах до

открытия проводящих полимеров (ПП) [1]. Проводящие органические полимеры (ПОП) представляют собой класс синтетических полимеров, которые имеют полисопряженные цепи с чередующимися одинарными и двойными связями, что позволяет делокализовать электроны вдоль полимерной цепи. Мобильность заряда внутри полимеров приводит к их электрической проводимости [2]. С момента открытия проводящих полимеров, полимеры ароматических аминов, особенно полианилин (ПАНИ) и его производные, привлекли значительное внимание благодаря их выдающимся химическим и физическим свойствам [3]. Несмотря на многие превосходные свойства, основной проблемой ПАНИ является его низкая термическая стабильность, плохие технологические характеристики и крайне низкая растворимость в обычных органических растворителях [4]. Хотя поли-нафтиламин (ПНА) и полианилин (ПАНИ) принадлежат к одному семейству полиароматических аминов, их химические и физические свойства различаются из-за структуры их полимерной цепи. В отличие от анилина и некоторых его производных, аминнафталины как проводящие полимеры привлекли внимание исследователей гораздо позже. Тем не менее, они имеют широкий потенциал для решения некоторых из упомянутых задач.

Диаминнафталины (ДАН) можно рассматривать как производные АН, которые в своей структуре содержат вторую амино группу. В последние 30 лет было опубликовано несколько статей по синтезу и характеристике поли-ДАН, его сополимеров и нанокомпозитов [5]. Было замечено, что в литературе недостаточно освещены продукты полимеризации 1,4-ДАН, физические, механические и химические свойства этих полимеров. С этой точки зрения полимеризация 1,4-ДАН, исследование его свойств и возможных применений представляются очень важными. В связи с этим целью данной работы было получение наноразмерного поли-(1,4-диаминнафтилена) методом химической окислительной поликонденсации и изучение его свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1,4-Диаминнафталин (1,4-ДАН), додециламин (ДДА), персульфат калия (ПСК, $K_2S_2O_8$), метанол, соляная кислота (HCl, 37 %) были приобретены у компании Sigma Aldrich (Германия) и использовались без дополнительной очистки. Удаление всех растворителей проводилось под пониженным давлением. Во всех экспериментальных процессах использовалась деионизированная вода.

Структура нанокомпозитов была охарактеризована с помощью *FT-IR* спектров, зарегистрированных на спектрометре (Bruker Alpha-P в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$, Германия). Для записи *спектров поглощения в УФ-видимой* области (Shimadzu UV-2600, Япония) растворяли полимеры в ДМСО. Термостабильность полимера исследовалась в диапазоне от 25 до 800°C методом *термогравиметрического анализа* на приборе STA 6000 (Perkin Elmer Instruments, США) в потоке азота (20 $см^3$/мин) при скорости нагрева 10°C/мин. Образцы фиксировались на проводящей

углеродной ленте и покрывались DC-напылением толщиной 20 нм. *Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)* были получены с помощью полевого эмиссионного SEM JEOL 7001F (Токио, Япония) в режиме вторичных электронов (SEI) для исследования морфологии нанокомпозитов. Для синтеза полимеров использовались *ультразвуковые гомогенизаторы* и *ультразвуковые эмульгаторы* (FS3N140303, 100 Вт, 40 Гц, США), которые повышали скорость реакции за счет кавитации, вызванной ультразвуковой энергией. Эта кавитация приводит к образованию и разрушению мелких пузырьков, что увеличивает растворимость, диффузию, проникновение и транспортировку мономеров в среде. Спектры *ЯМР* записывались в 2% растворе на приборе “Bruker-Ultrashield” (400 МГц, Bruker, США). Химические сдвиги (δ) указаны в миллионных долях (м.д.), калибровка спектров ^{1}H-ЯМР проводилась на базе значения химического сдвига, принадлежащему растворителю ДМФ-d_7 при 2,93 м.д. *Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)* записывались при комнатной температуре на спектрометра ЭПР SE/X-2544. Измерения проводились на частоте порядка 9.4 Ггц с регистрацией зависимости интенсивности спектральной линии ЭПР, выраженной в произвольных единицах, от магнитного поля при разрешенных магнето-дипольных переходах между спиновыми уровнями неспаренного электрона.

Условия проведения полимеризации: 1,4-ДАН (0,025 моль, 3,95 г) и ДДА (0,0021 моль, 0,4 г) добавляли в трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную ультразвуковым гомогенизатором и обратным холодильником. Затем в колбу добавляли HCl (150 мл, 1 М) для приготовления соли 1,4-ДАН. Смесь предварительно охлаждали и постоянно перемешивали в ледяной бане до получения однородного раствора. Окислительный раствор готовили путем растворения ПСК (0,0125 моль, 3,375 г) в деионизированной воде (50 мл). После этого окислительный раствор добавляли к реакционной смеси в соотношении мономер:окислитель (2:1 по весу) капля за каплей в течение 30 минут для инициирования полимеризации. Затем колбу подвергали ультразвуковой обработке в течение 3 часов при 0 °C и помещали в морозильную камеру на 24 часа. Продукт собирали путем фильтрации и тщательно промывали деионизированной водой для удаления примесей и HCl. Затем его промывали метиловым спиртом, фильтровали и сушили под вакуумом при 60 °C в течение 24 часов.

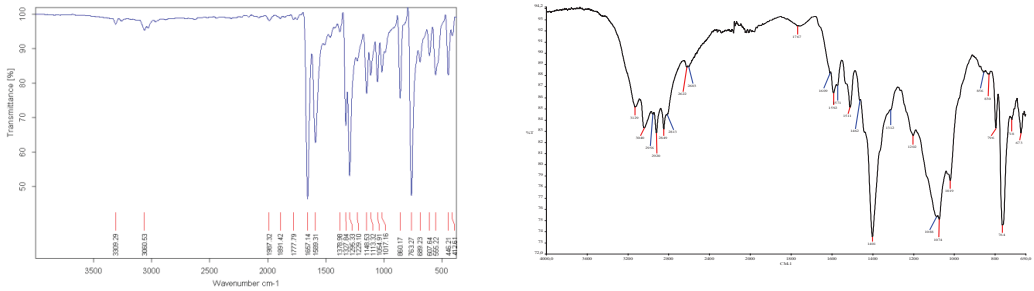
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

С целью более точного определения структуры полученного полимера в процессе анализа спектров, реакция полимеризации 1,4-ДАН проводилась не только в описанных в методах условиях, но также и без присутствия поверхностно-активного вещества (ДДА) в реакционной массе. ИК-спектр для такого полимерного 1,4-ДАН показан на Рис. 1(а). Сигнал при 3060 см$^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связей C-H в ароматическом кольце. Две полосы при 1657 см$^{-1}$ и 1589 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей C=C нафталиновых колец в

скелете полимера. Следует отметить, что отсутствуют сигналы, которые могли бы соответствовать сигналам, характерным для валентных колебаний связи N-H аминогруппы, что может указывать на то, что полимеризация в этих условиях протекает таким образом, что вторичный амин не образуется; наиболее вероятно, что в результате полимеризации образуется соответствующий имин. Характерные пики при 1378 и 1295 $см^{-1}$ указывают на наличие валентных колебаний связей C=N-C и могут отражать хиноидные и бензеноидные структуры в основной цепи полимера. Интенсивный сигнал при 763 $см^{-1}$ характерен для ароматических внеплоскостных C-H деформационных колебаний.

На Рис. 1(b) представлен ИК-спектр полимера, полученного в присутствии ДДА. Помимо пиков, характерных для полимерного 1,4-ДАН, спектр также содержит пики, характерные для алифатических аминов. Таким образом, мы можем наблюдать наличие пиков при 3129 $см^{-1}$, относящихся к воглощению валентных колебаний N-H связей, в области 2956-2813 $см^{-1}$, характерной для асимметричных и симметричных sp^3 C-H валентных колебаний, в области 1401-1312 $см^{-1}$, относящейся к диформационным колебаниям связей C-H и маятниковым диформационным колебаниям метильных групп, а также широкие пики большой интенсивности в области 1088-1019 $см^{-1}$, характерные для алифатических валентных колебаний связи C-N аминогруппы.

Сравнивая оба спектра, можно сделать вывод, что конечный продукт содержит значительное количество сурфактанта в образце, что объясняется наноразмером полученных частиц, которые имеют большую поверхность, и, как следствие, значительное количество ДДА было необходимо для их покрытия.



a **b**

Рис. 1. ИК-спектр 1,4-ПДАН, полученного методом окислительной полимеризации без ДДА (a); с ДДА (b).

УФ-видимые спектры синтезированного полимера продемонстрировали две сильные полосы поглощения при 250 и 345 нм (Рис. 2). Полоса поглощения при 340 нм объясняется $n \rightarrow \pi^*$ переходами в нафталиновом кольце, сопряженном с неподеленными парами электронов атомов азота. Полоса поглощения при 250 нм обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в бензоидной и хиноидной структурах.

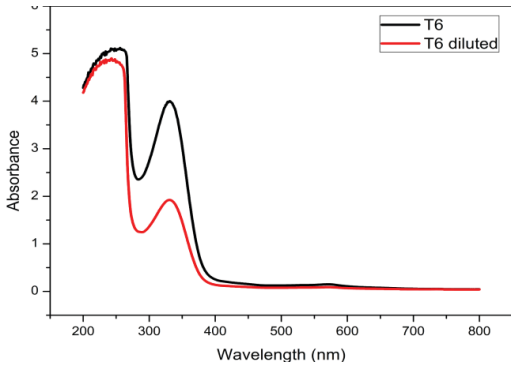


Рис. 2. UV-Vis спектр поли-(1,4-ДАНа).

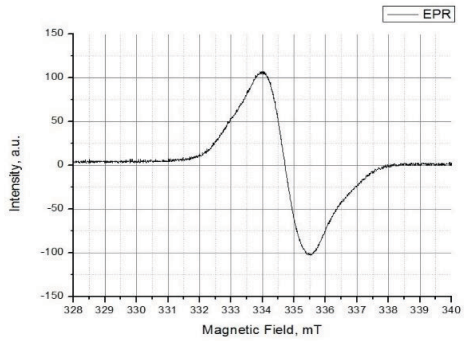


Рис. 3. ЭПР спектр поли-(1,4-ДАНа).

Полученные образцы, были изучены методом ЭПР. На Рис. 3 приведен спектр ЭПР, который представляет собой одиночную почти симметричную линию резонансного поглощения электромагнитных волн с шириной (the peak-to-peak width) *W* (1,45 0,08) mT и *g*- фактором *g* 2,0036 0,0005, что свидетельствует о наличии радикала в структуре исследуемого образца. Сравним эти значения с *W* и *g* для эталонного образца 1,1- дифенил-2-пикрил- гидразила (ДФПГ). Согласно [6], кристаллы ДФПГ1, выращенные из растворенного в диэтиловом эфире ДФПГ, при комнатной темературе характеризуются изотропной линией ЭПР. для которой *W* (0,16 0,02) mT и *g* 2,0036 0,0001. Видно, что спектральные положения линий ЭПР в обоих случаях совпадают, в то время как ширина *W* линии ЭПР свободного радикала поли-(1,4-ДАНа) в 9, 06 раз превышает *W* для ДПФГ1. Большее значение *W* для поли-(1,4-ДАНа) по сравнению с *W* для ДФПГ1 свидетельствует о большей делокализации электрона с неспаренным спином в поли-(1,4-ДАНа) по сравнению с ДФПГ1.

Термодеградация поли-(1,4-DAN) была изучена с использованием термогравиметрических методов. Данные ТГ анализа показывают, что потеря массы начинается при 140 °C (см. Рис. 4) и до 200 °C происходит до 85% потери массы. При температурах выше 550 °C сополимер практически полностью разлагается с образованием низкомолекулярных частиц.

В спектре ^{1}H-ЯМР (Рис. 5) наблюдаются сигналы в слабом поле при 9,5-7,0 м.д., соответствующие химическому сдвигу ароматических протонов нафталинового кольца, перекрывающиеся с сигналами протонов NH_2-группы ДДА. Форма и количество пиков подтверждают полимерную структуру образца. Сигналы в сильном поле при 1,04 и 1,42 м.д., характерные для алифатических фрагментов ДДА, также присутствуют в спектре ^{1}H-ЯМР. Анализ спектров ^{13}C-ЯМР образцов также подтверждает наличие сигналов в сильном поле, которые обусловлены присутствием достаточного количества сурфактанта в образцах, необходимого для образования наночастиц.

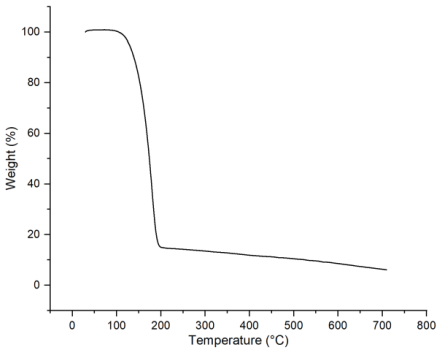


Рис. 4. ТГ поли-(1,4-ДАНа).

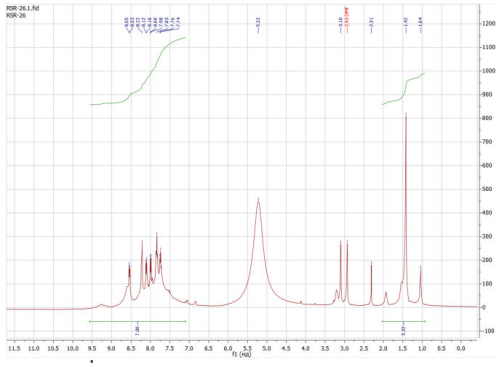


Рис. 5. ^{1}H-ЯМР спектр поли-(1,4-ДАНа).

Изображения СЭМ предоставляют комплексные детали морфологии синтезированного поли-1,4-ДАН На поверхности синтезированного образца наблюдаются выраженные агломерации частиц, формирующие блоки размером от 10 до 50 мкм (Рис.6).

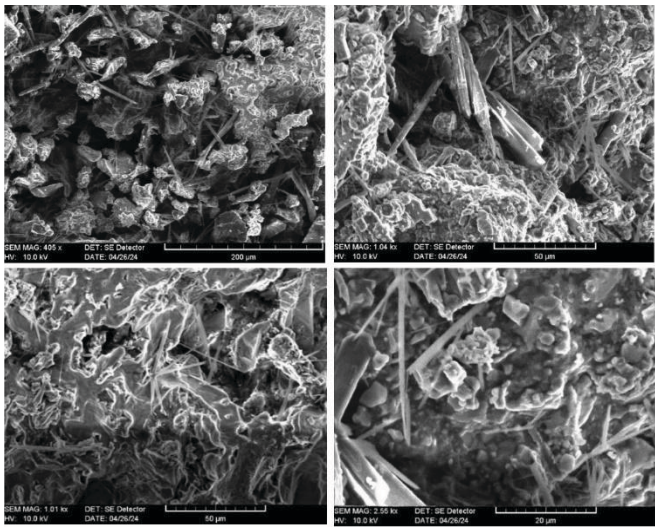


Рис. 6. Изображения СЭМ наночастиц поли-(1,4-ДАН)

При большем увеличении изображения наблюдается, что эти блоки часто состоят из конгломератов более мелких частиц размером менее 1 мкм. Это явление можно объяснить процессами адгезии и коалесценции частиц во время синтеза под воздействием локальных условий и используемого поверхностно-активного вещества. Рядом с крупными скоплениями также наблюдаются удлиненные нитевидные структуры длиной около 25 мкм и диаметром от 1 до 2 мкм.

Предполагалось, что ультразвуковая энергия будет способствовать равномерному распределению реагентов в растворе и влиять на формирование частиц контролируемого размера в зависимости от параметров работы и продолжительности воздействия. Однако наблюдаемые размеры частиц значительно варьируются, указывая на неравномерный рост и большое разнообразие размеров и форм, что свидетельствует о сложном процессе синтеза.

ВЫВОДЫ

В результате данной работы был проведен синтез полимерных органических материалов, способных проводить электричество. Наноразмерный поли-(1,4-ДАН) был синтезирован методом окислительной полимеризации. Реакция проводилась в растворе соляной кислоты при температуре 0°C с использованием персульфата калия в качестве окислителя. Полимеры были охарактеризованы с помощью различных методов, включая ИК, УФ-видимую спектроскопию, ТГА, ЯМР и ЭПР. Было установлено, что полимеризация 1,4-диаминнафталина происходит с образованием связей N–C и N=C. С помощью электронного парамагнитного резонанса было обнаружено наличие радикалов в цепи полимера и установлено их расположение на атоме азота. Исследование микроморфологии полимера выявило нерегулярную пористую структуру с размером пор менее 5 мкм. Также было продемонстрировано, что нанополимеры термически стабильны до 140°C. В целом, характеристики 1,4-ПДАН делают его перспективным материалом для дальнейших изучений с целью их прикладного применения.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. AHMAD, Z. *Polymer Dielectric Materials*, 2012. InTech. doi: 10.5772/50638
2. TARVER, J. D., et.al. Organic electronic devices with water-dispersible conducting polymers. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology,* 2019, 1-5, pp. 1-34. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11235-4
3. ELHALAWANY, N., ELMELEGY, H, NAYFEH, M.Synthesis, characterization and electrical properties of highly conductive polyaniline/gold and/or platinum nanocomposites. *Synth Met* 2015, *205*, 145–152.
4. SALAVAGIONE, H. Preparation and characterization of “clickable” polyaniline derivatives on graphene modified electrodes**.** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2016, *765*, 118–125.
5. JADOUN, S., VERMA, A, ASHRAF, S, RIAZ, U. A short review on the synthesis, characterization, and application studies of poly(1-naphthylamine): a seldom explored polyaniline derivative *Colloid Polym Sci* 2017, *295*, 1443–1453.
6. ZILIC, D., et al. Single crystals of DPPH grown from diethyl ether and carbon disulfide solutions – Crystal structure, IR, EPR and magnetization studies, J. Magn. Reson. 210, 207(1), 34-41. https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.08.005