

ПОЛИАЗОМЕТИ НЫ

Подготовили: Кузнецова Д.С.
(ПОЛИИЗОФФОВЫ ОСНОВАНИЯ)
Писарева Е.А.

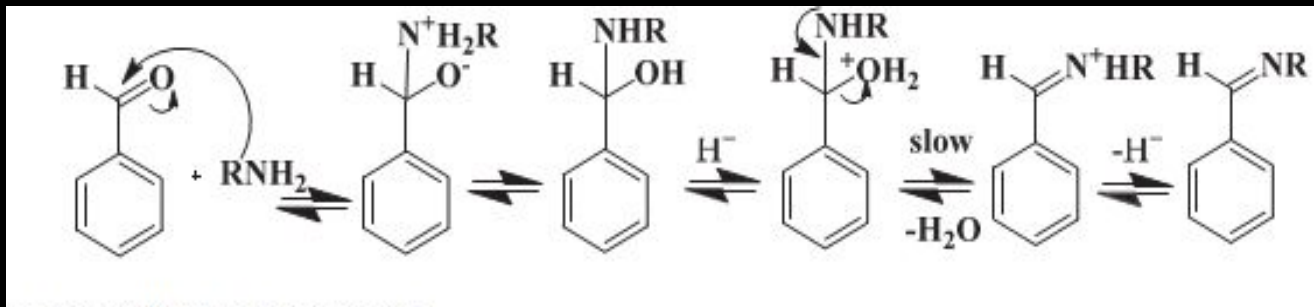
Группа: ХЕБО-01-14

СИНТЕЗ ПОЛИАЗОМЕТИНОВ

- Азометины

Основания Шиффа или азометины – это продукты конденсации первичных аминов и карбонильных соединений, N-замещенные имины, органические соединения общей формулы $R^1R^2C=NR^3$, в которых азот связан с арильной или алкильной группой, но не с водородом. Данный класс соединений был открыт немецким химиком Хьюго Шиффом в 1864 году. Подкласс оснований Шиффа, синтезированных путем конденсации анилина и его производных с карбонильными соединениями, то есть N-фенилимины, называется анилы. Процесс образования азометинов обратим и равновесие может быть сдвинуто в сторону образования продуктов путем удаления воды. Обычно, это кристаллические или маслообразные вещества, нерастворимые в воде и растворимые в органических растворителях. Часто образование оснований Шиффа является одним из методов защиты функциональных групп в органическом синтезе.

Механизм синтеза азометинов:



Сначала нуклеофильный амин взаимодействует с альдегидом, где углерод карбонильной группы имеет частичный положительный заряд, с последующей потерей протона азотом и протонированием кислорода.

Чтобы упростить удаление воды, применяют вспомогательные вещества – обычно – кислоты Льюиса (чаще всего это ZnCl_2 , TiCl_4 и т.п.), которые ускоряют нуклеофильную атаку аминов на карбонильную группу, а также в качестве дегидратирующих агентов для удаления воды на второй стадии.

- Полиазометины

Полиазометины с $-C=N-$ группой в основной цепи получают чаще всего путем поликонденсации диаминов с диальдегидами, хотя возможна и конденсация азометинсодержащих мономеров по группам, отличным от альдегидной и аминогрупп. При этом мономеры, имеющие изогнутую структуру, или содержащие длинные алифатические фрагменты, могут конденсироваться как в линейные полимеры, так и в циклические олигомеры.

Полишиффовы основания можно получить также путем поликонденсации мономеров, которые уже содержат азометиновую группу. Но и этот метод может иметь свои трудности.

Полимер с упорядоченной структурой поверхности (рис. 1)

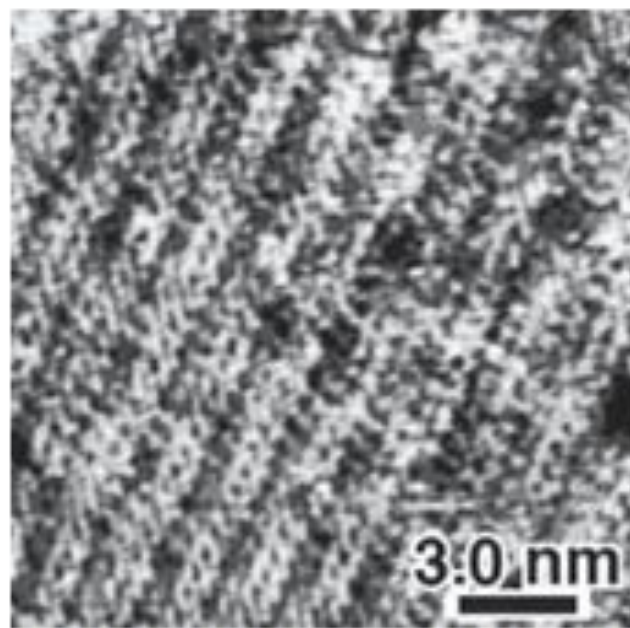
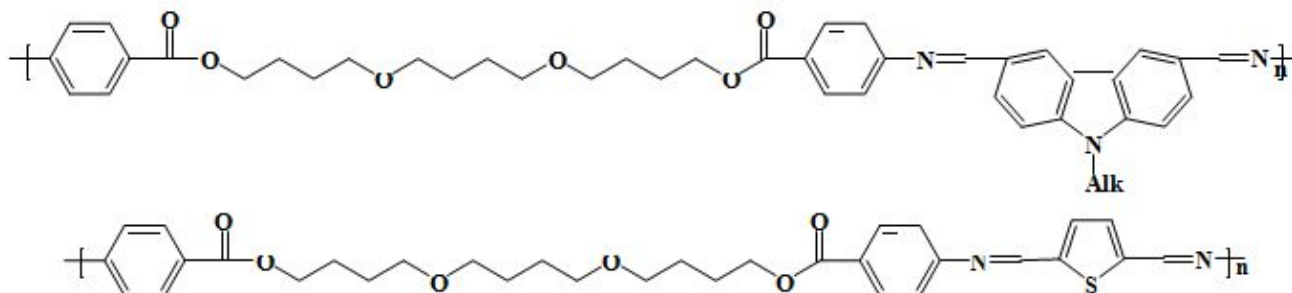
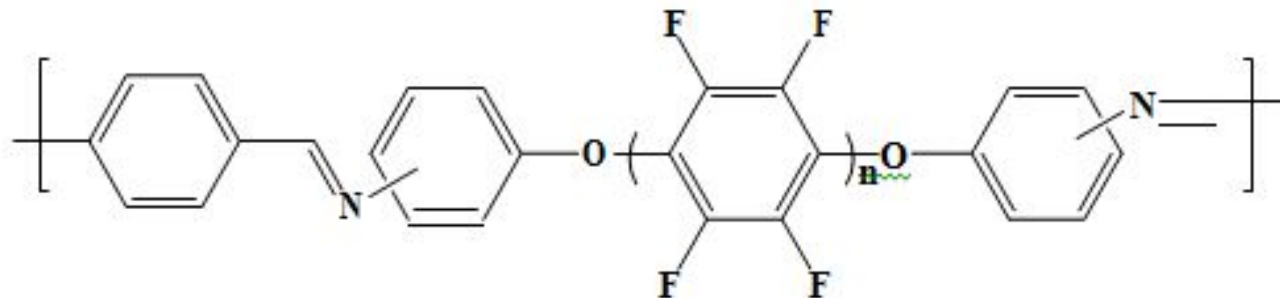
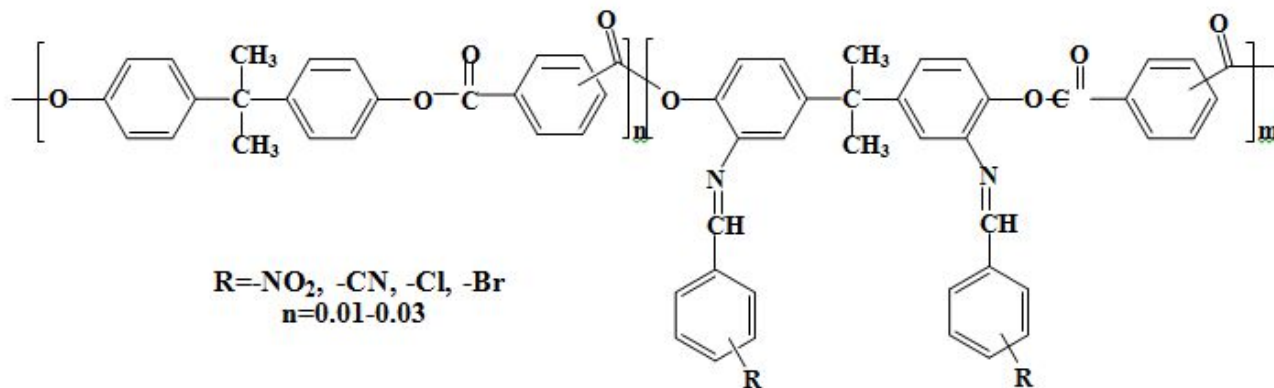


Рисунок 1 – In situ СТМ-изображение упорядоченной полимерной матрицы [79]


Примеры азометиновых

п





СВОЙСТВА АЗОМЕТИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ



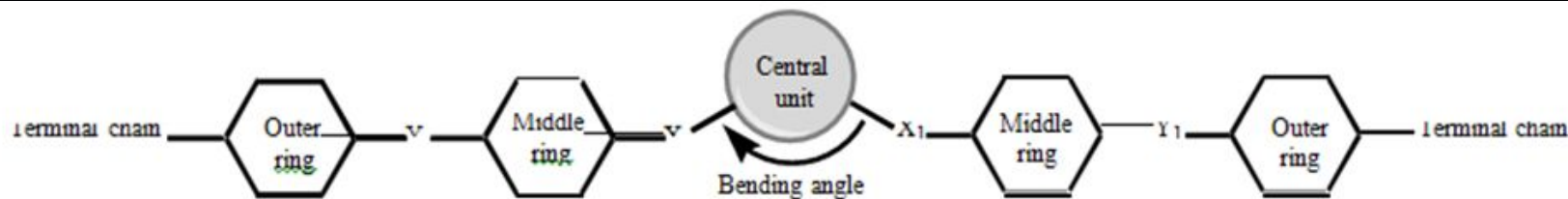
Полимеры на основе азометинов имеют много полезных свойств, таких как термическая стабильность, жидкокристаллические свойства, способность к волокнообразованию, нелинейно-оптические и люминесцентные свойства, электропроводимость и способность к хелатообразованию.

Свойства полиазометинов:

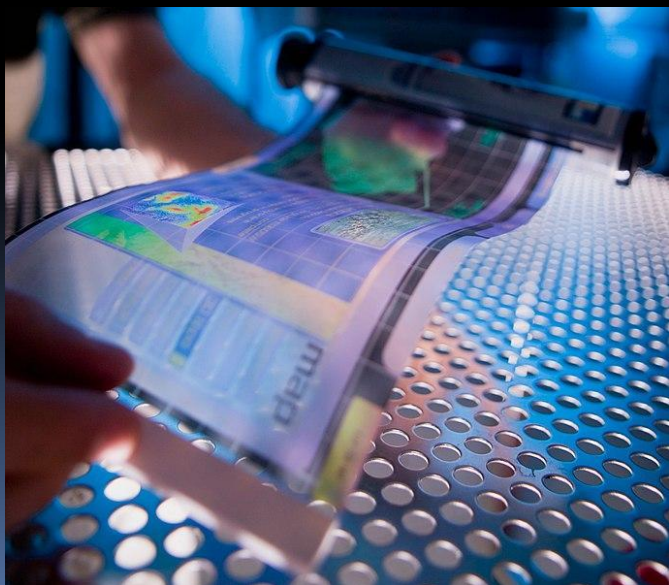
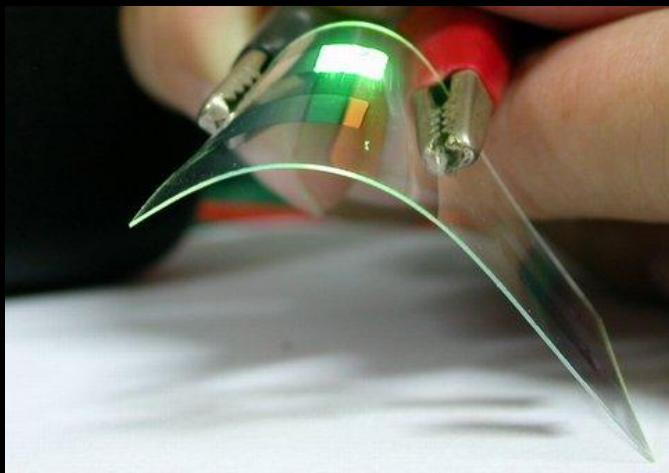
- Жидкокристаллические
- Нелинейно-оптические
- Электропроводящие

АЗОМЕТИНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ ИЗОГНУТОЙ СТРУКТУРЫ

Согласно рекомендации ИЮПАК, изогнутые (бананообразные, бумерангоподобные) молекулы состоят из двух мезогенных групп, связанных через центральную жесткую группу таким образом, чтобы не иметь линейной структуры:



ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАЗОМЕТИНОВ



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из представленного материала, полимеры, содержащие азометиновые фрагменты в основной или боковой цепи, являются важными компонентами для новых разработок и усовершенствования целого ряда технических устройств. Наличие такого комплекса свойств, как термостойкость, нелинейно оптические отклики и жидкокристалличность делает возможным создание материалов, в котором один полимер сможет заменить собой многокомпонентные системы.

Список литературы :

- Neuse, E.W. Poly(ferrocenylazomethines) / E.W. Neuse, H. Rosenberg, R.R. Carlen // *Macromolecules* – 1968. – Vol. 1, № 5. – P. 424–430.
- Turek, W. Propylene Oxidation over Poly(azomethines) Doped with Heteropolyacids / W. Turek, E. Stochmal-Pomarzanska, A. Pron, J. Haber // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 189. – P. 297–313.
- Wang, L. A sensitive Schiff-base fluorescent indicator for the detection of Zn^{2+} / L. Wang, W. Qin, W. Liu // *Inorg. Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 13. – P. 1122–1125
- Pethe, G.B. Synthesis and Characterization of Some Chelate Polymers of polySchiff base Ligand / G.B. Pethe, A.R. Yaul,
- J.B. Devhade, A.S. Aswar // *Der Pharma Chemica* – 2010. – Vol. 2, № 3. – P. 301–308.
- Khuhawar, M.Y. Synthesis and characterization of some new Schiff base / M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar // *Eur. Polymer J.* – 2004. – Vol. 40. – P. 805–809.