

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1963

УДК 541.64+678.747+678.01 : 53

О СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ СВЯЗЕЙ
И ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ*Г. М. Пшеницына, П. С. Шантарович*

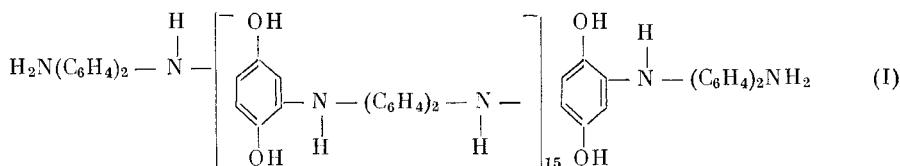
В последние несколько лет появилось значительное число работ по изучению электропроводности органических материалов. Было ясно установлено, что полупроводимость является обычным качеством органических соединений, содержащих замкнутые кольца, образующие сплошную систему сопряженных связей *. Если структура плоская, то можно ожидать в таком случае возникновения металлической проводимости и даже сверхпроводимости. Причина, почему для всех подобных материалов наблюдается только полупроводимость, заключается не в свойствах молекулы (сопряженной системы связей), а определяется, очевидно, условиями межмолекулярной передачи электронов.

В этой работе сделана попытка выяснить пути и условия синтеза органических материалов, способствующие возникновению высокой электропроводности соединений, содержащих систему сопряженных связей.

Для синтеза такой системы использована реакция конденсации диамина с *n*-хиноном с последующей дегидратацией первичного продукта.

Экспериментальная часть

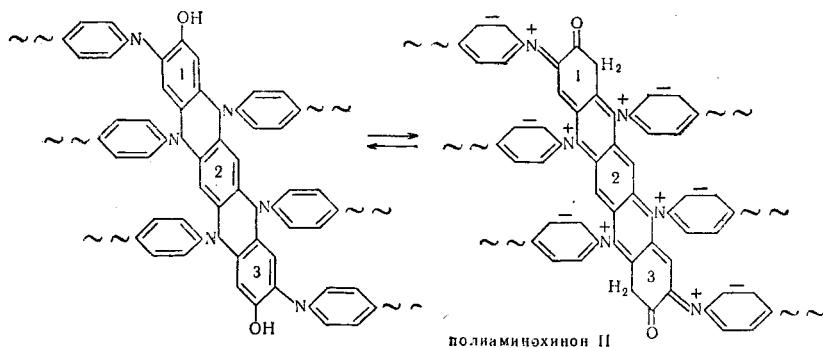
Реакцию бензидина (Б) с *n*-хиноном (Х) проводили в спирте при 20°. Ряд последовательных актов конденсации приводит к образованию полимера структуры I, выпадающего в осадок:



Длина цепи полимера, определенная по концевым группам NH₂, равна 15 мономерным звеньям (Х — Б). Его элементарный состав, определенный методом сжигания (табл. 1), отвечает формуле C₃₀₀H₂₆₈N₃₄O₃₂ и структуре I. При нагревании в вакууме в течение 5—7 час. при 250° полимер I теряет воду. Результаты элементарного анализа (табл. 1) и определения выходов воды (рис. 1) показывают, что новый полимер II — нерастворимый и неплавкий до 500° продукт — получается очевидно в результате выделения воды при взаимодействии групп NH и OH трех со-

* В работе [1] показано, что внедрение в цепь ароматического сопряжения группы —CH₂ — и даже —CH₂ — CH₂ — не нарушает сопряжения.

седних цепей полимера I с образованием плоской спиральной структуры II:



Полимер I обнаруживает сигнал ЭПР (рис. 2, а) — узкий симметричный синглет без сверхтонкой структуры. Переход к полимеру II не меняет формы сигнала (рис. 2, б), но сопровождается ростом числа неспаренных спинов, от $n = 3 \cdot 10^{17}/\text{г}$ до $n = 4,2 \cdot 10^{19}/\text{г}$ для II (по стандарту).

Понижение температуры не уменьшает интенсивность сигнала, т. е. наблюданное состояние является основным. Известно, что цепь сопряженных связей, построенная без участия бензольного кольца (каротин), не обнаруживает сигнала ЭПР [2]. Парамагнетизм полимеров I и II объясняется, очевидно, спецификой их структуры (так как примесь парамагнитных загрязнений при синтезе полимеров исключена), т. е. вызван не разрывом химических связей (истинных радикалов в полимере I нет), а является результатом электронной пластичности бензольного кольца (в цепи), способного испытать прилив или убыль электронной плотности.

Причиной этого является то, что в полимерной цепи имеются заряженные центры, способные перенести заряд между собой. Это возможно, как нами экспериментально показано [3], при условии когда $J - A < Q = e^2/r_0$, т. е. если кулоновское взаимодействие покрывает энергетические затраты переноса электрона. Во многих случаях [3]

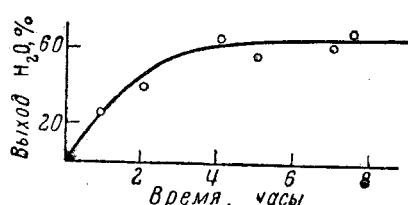


Рис. 1. Кинетика выделения воды при прогреве полимера I
100% = 96 молей H₂O на 3 моля полимера I

$Q \approx 90$ ккал, что соответствует энергии взаимодействия двух зарядов на расстоянии 3,5 Å, реально существующем в данном случае.

В табл. 2 приведена величина ЭПР и электропроводности различных полимеров. Как видно, полимер I — типичный диэлектрик, хотя $n = 3 \cdot 10^{17}/\text{г}$. Прогрев, т. е. образование структуры II, приводит к падению сопротивления образца от $1 \cdot 10^{-15}$ до $8 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Электропроводность описывается законом * $\delta = \delta_0 e^{-E/RT}$.

Таблица 1
Состав полимеров, %

Состав, %	Полимер I		Полимер II
	вычислено	найдено	найдено
C	74,12	74,73	79,60
H	5,51	5,34	4,65
N	9,59	10,80	10,70
O	10,54	9,13	—

* Аналогичный результат получен при полимеризации нитрилов [4] в присутствии минеральных солей.

Таблица 2

Физическая характеристика полимеров

Опыт, №	Полимер	Прогрев, °С (время, часы)	ЭПР, <i>n</i>	$\delta_{300^\circ\text{K}}$, $\text{o.m}^{-1}\text{cm}^{-1}$	<i>E</i> , ккал
1	Бензидин-хинон I	—	$3,0 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-15}$	21,25
2	То же	250 (2)	$3,0 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-13}$	15,40
3	» »	300 (2)	$2,2 \cdot 10^{19}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	10,40
4	» »	350 (2)	$2,0 \cdot 10^{-19}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	10,40
5	Бензидин-хинон II	350 (7)	$4,2 \cdot 10^{19}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	8,30
6	Полифенилацетилен	156 (6)	$2,0 \cdot 10^{16}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	21,5
7	То же	450 (3)	$2,0 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	18,5

Рост ЭПР до $n = 4,2 \cdot 10^{19}/\text{г}$ в полимере II не определяет изменений электропроводности, как показано [5] на полифенилацетилене (табл. 2: опыты 6,7). Сопоставление ЭПР с электропроводностью не имеет смысла. Существенно, что прогрев вызывает, кроме того, понижение *E* проводимости,

что связано несомненно с упорядочением цепей, облегчающим электронный обмен. И все-таки, полученные полимеры характеризуются высоким удельным сопротивлением. Понижение сопротивления достигается здесь образованием комплексных соединений той же природы (КПЗ) (см. стр. 1229), но с другой молекулой, например, молекулой галоида. В табл. 3 приведены измерения состава и свойств электропроводности различных соединений полимера II с бромом, полученных сорбционным методом.

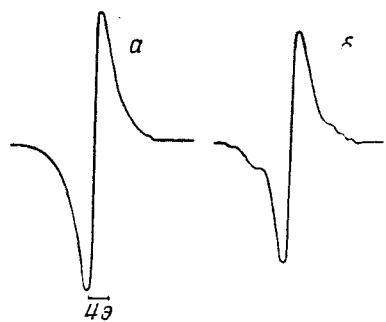


Рис. 2. ЭПР-спектры:
а — полимер I, б — полимер II

Как видно, полученные результаты весьма удовлетворительны, но для ограниченной области температур. Легкость образования комплексных соединений и их устойчивость зависят, конечно, не только от эффективной энергии переноса заряда, но и от других межмолекулярных взаимодействий, которые должны учитываться в синтезе-электропроводящих материалов.

Таблица 3

Электрофизические свойства комплексных соединений полимеров
(полiamиногохинон)-1 + Br₂

Температурный интервал испытаний, °С	Молей брома на элементарное звено полимера *	ЭПР, <i>n</i>	<i>E</i> , ккал	$\sigma_{300^\circ\text{K}}$, $\text{o.m}^{-1}\text{cm}^{-1}$
20—300	0,0	$4,2 \cdot 10^{19}$	8,3	$8 \cdot 10^{-8}$
20—200	0,01	$6 \cdot 10^{19}$	7,3	$8 \cdot 10^{-4}$
20—170	0,03	$4 \cdot 10^{19}$	7,5	$1 \cdot 10^{-4}$
20—170	0,04	$2,5 \cdot 10^{19}$	6,0	$6 \cdot 10^{-3}$
20—200	0,11	$1,5 \cdot 10^{19}$	6,2	$3 \cdot 10^{-4}$
20—170	0,10	$2,0 \cdot 10^{19}$	6,1	$1 \cdot 10^{-2}$

* Вес звена полимера II равен сумме весов никлов 1, 2, 3, включая вес шести остатков бензидина.

Выводы

Изучена конденсация диамина с хиноном. Получены новые продукты этой реакции со сплошным сопряжением связей. Намечены пути и методы синтеза органических материалов с высокой электропроводностью.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Воеводский, С. П. Соловьевников, В. М. Чибрикин,
Докл. АН СССР, 129, 1082, 1959.
2. Я. К. Сыркин, В. И. Козакова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1527.
3. О. Б. Саламатина, П. С. Шантарович, Высокомолек. соед., 4, 876,
1962.
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл.
АН СССР, 139, 605, 1961.
5. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3,
1495, 1961.

SYNTHESIS OF ELECTROCONDUCTIVE POLYMERS WITH A SYSTEM OF CONJUGATED DOUBLE BONDS

G. M. Pshenitsyna, P. S. Shantarovich

Summary

The polycondensation of benzidine and quinone has been investigated. Conditions have been shown for preparing organic materials of high electroconductivity.