

Таким образом, предполагаемая структура полимеров подтверждается данными элементарного анализа, ИК-спектроскопии и определением эфирных чисел.

Синтезированные полимеры дают узкий однокомпонентный сигнал в спектре ЭПР с концентрацией парамагнитных центров $3,2 \cdot 10^{18} - 2,8 \cdot 10^{19}$ спинов на грамм полимера.

Зависимость электро проводности от температуры носит экспоненциальный характер, причем проводимость полимеров уменьшается с ростом длины боковой цепи и составляет $10^{-8} - 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Выводы

1. Поликонденсацией эфиров α,β -дибромпропионовой кислоты с карбидом натрия синтезированы полимеры с сопряженными двойными связями.
2. Предложен механизм поликонденсации.
3. Полученные полимеры относятся к классу органических полупроводников.

Московский институт
нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
2 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Пашкин, Ю. Я. Марков, Высокомолек. соед., 7, 1481, 1965.
2. Я. М. Пашкин, Сб. Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями, ЦНИИЭнефтехим., 1966, стр. 59.
3. Герм. пат. 712742, 714312, 1930; Chem. Zbl., 1930, II, 305.
4. В. И. Сагуланц, В. А. Трофимов, Сб. Присадки к маслам, изд-во «Химия», 1966, стр. 100.
5. Я. М. Пашкин, Т. П. Вишнякова, Л. С. Полак, И. И. Поталах, Ф. Ф. Мачус, Т. А. Соколинская, J. Polymer Sci., C4, 1481, 1964.
6. Т. Н. Кастерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1963, стр. 81.

УДК 541.64:678.(745 + 746):678.01:54

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ДОНОРНОАКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА С ТЕТРАЦИАНЭТИЛЕНОМ

A. A. Берлин, A. I. Шерле, N. A. Маркова

В последние годы появился интерес к исследованию различного рода полимерных веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами. Такие вещества могут быть получены различными способами: направленным синтезом или модификацией полимерных соединений с целью создания полимеров с системой сопряжения [1], взаимодействием веществ, обладающих повышенным сродством к электрону или пониженным потенциалом ионизации с возникновением состояний, близких к донорноакцепторным комплексам [2—6]. Последнее сравнительно новое направление стало быстро развиваться после открытия таких сильных акцепторов электронов, как тетрацианэтilen (ТЦЭ) и тетрацианхинондиметан (ТЦХ), на основе которых получены различные типы низкомолекулярных донорноакцепторных соединений: π -комплексы, простые анион-радикальные соли ($M^+(T\bar{C}X^-)$) и сложные анион-радикальные соли ($(M^+(T\bar{C}X^-)T\bar{C}X^-)$) [7, 8].

В последнее время появляются данные о получении подобных соединений и на основе ряда полимеров [7, 8].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования донорно-акцепторных комплексов ТЦЭ и поли-2-винилпиридина (П-2ВП).

Полимерные комплексы П-2ВП с ТЦЭ получали при сливании растворов компонентов, взятых в различных соотношениях и концентрациях при температуре от 20 до 50° в атмосфере аргона.

В зависимости от типа используемого растворителя комплексы или выпадали в осадок (например, в случае бензола) или (при применении ацетонитрила, тетрагидрофурана и др.) были выделены после испарения растворителя. При этом увеличение времени совместной выдержки растворов компонентов способствовало образованию комплексов с большим содержанием ТЦЭ. Последнее имело место также и при увеличении концентрации исходных веществ.

Условия синтеза и некоторые свойства полученных соединений приведены в таблице.

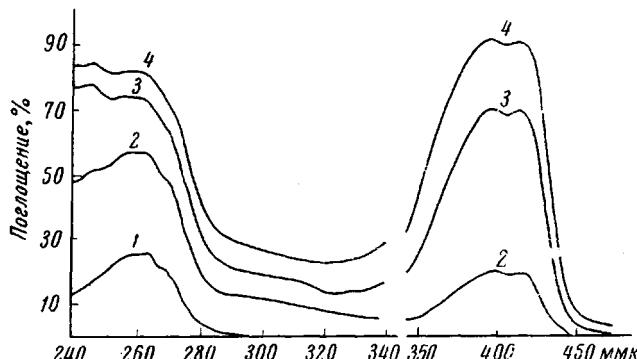


Рис. 1. Электронные спектры поглощения П-2ВП и его комплексов с ТЦЭ следующих составов:

1 — П-2ВП; 2 — 0,2 : 1; 3 — 0,5 : 1; 4 — 0,8 : 1

ства которых зависят от количества ТЦЭ в полимере (см. таблицу). С увеличением последнего растет интенсивность окраски, одновременно падает их растворимость в органических растворителях. Так, если комплексы состава 0,1 : 1 (0,1 мол. ТЦЭ на 1 элементарное звено полимера) прекрасно растворяются в ацетонитриле, тетрагидрофуране и других растворителях, образуя при испарении последних прочные пленки, то увеличение содержания ТЦЭ до 1 мол. на звено полимера приводит к практически нерастворимым соединениям.

Исследование электронных спектров поглощения показало, что в спектрах комплексов, наряду с полосами, присущими полимеру (240—280 м μ), имеется дублетная полоса с максимумами при 397 и 415 м μ , интенсивность которой зависит от состава комплекса (рис. 1). Как и в

Условия получения и некоторые свойства комплексов поли-2-винилпиридина с тетрацианэтапиленом

Соотношение компонентов при загрузке ТЦЭ : П-2ВП (мол. звено)	Элементарный состав			Состав комплекса по данным микролитического анализа ТЦЭ : П-2ВП (мол. звено)	Растворимость, г/100 мл		$\epsilon_{\lambda_{\text{макс}}}$			ЭПР **, параметрические частицы/г
	C, %	H, %	N, %		ацетонитрил	тетрагидрофуран	ϵ_{260}	ϵ_{397}	ϵ_{415}	
0,1 : 1*	78,3	6,72	14,48	0,1 : 1	35	29	—	657	644	$3,85 \cdot 10^{15}$
0,5 : 1*	78,0	5,1	16,5	0,15 : 1	35	18	—	742	718	$7,4 \cdot 10^{15}$
1 : 1 *	77,5	4,94	17,05	0,2 : 1	30	15	3660	970	940	$1,3 \cdot 10^{16}$
0,5 : 1	73,4	4,78	21,83	0,5 : 1	20	1,5	4560	5400	5240	$5,7 \cdot 10^{18}$
1 : 1	69,3	3,99	26,61	0,8 : 1	10	0,1	7450	8600	8420	$9,4 \cdot 10^{17}$
10 : 1	68	3,01	28,3	0,9 : 1	—	—	—	—	—	$9,8 \cdot 10^{17}$
10 : 1	64,8	1,876	33,1	1,1 : 1	1,3	0,05	9200	10840	10430	$4,3 \cdot 10^{18}$

*Комплекс выпадал в осадок при сливании бензольных растворов компонентов, в остальных случаях комплексы выделяли удалением ацетонитрила из смеси компонентов в вакууме. **Ширина сигнала не зависела от состава комплекса и составляла 5—7 э.

случае мономерных комплексов ТЦЭ [9], эта полоса характеризует состояние с переносом заряда и обусловлена, по-видимому, электронными переходами с верхней заполненной орбиты пиридинового кольца на две свободные орбиты ТЦЭ.

ИК-спектры комплексов, полученных в разных условиях при различных соотношениях исходных компонентов, существенно не отличаются друг от друга. В основном эти спектры повторяют спектры исходных полимеров с незначительным сдвигом полос (рис. 2). Так, большинство полос в спектре комплекса П-2ВП/ТЦЭ (рис. 2) можно отнести к колебаниям невозмущенного N-замещенного пиридинового кольца. Полосы 3045, 2993, 2824 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям C—H-связи ароматического кольца и валентным колебаниям CH_2 -группы; полосы 1595, 1573, 1478 и 1439 cm^{-1} — валентным колебаниям связей C=C и C::N в кольце, полосы 1153, 1050 и 997 cm^{-1} — плоскостным и 781 и 740 cm^{-1} — внеплоскостным деформационным колебаниям C—H-связи в кольце.

В то же время в спектре комплекса имеются интенсивные полосы 1508 и 672 cm^{-1} , относящиеся, по-видимому, к колебаниям пиридинового кольца, входящего в комплекс. Возможно, что появление полосы 1508 cm^{-1} , относящейся, по-видимому, к валентным колебаниям C==C и C=N-связей, связано с изменением правила отбора в поляризованном кольце, находящемся в комплексе.

Полоса валентного колебания C≡N в спектре комплекса 2108 cm^{-1} сдвинута более чем на 100 cm^{-1} , сравнительно со спектром ТЦЭ (2210 cm^{-1}), что указывает на ослабление тройной связи в комплексе *.

Полосы 1600—1650 cm^{-1} , которые можно было бы отнести к валентным колебаниям связи C=C в случае несимметричной структуры комплекса, в спектре последнего отсутствуют. По-видимому, это может указывать на то, что молекула ТЦЭ расположена симметрично по отношению к атому N полимера. Однако для окончательного вывода относительно симметрии комплекса следует провести дополнительные расчеты.

Исследуемые комплексы характеризуются узким сигналом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с шириной 6—7 э и g-фактором свободного электрона. Интенсивность этого сигнала, зависящая от содержания ТЦЭ в комплексе (см. таблицу), не меняется при длительном (вплоть до 1—3 месяцев) стоянии комплексов на воздухе в твердом виде и составляет 10^{15} — 10^{18} парамагнитных частиц/г.

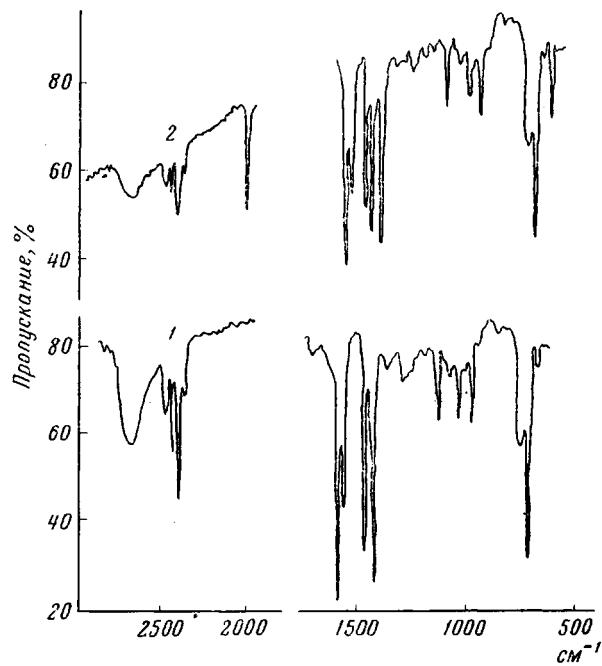


Рис. 2. ИК-спектры П-2ВП (1) и его комплекса с ТЦЭ (2)

* Известно, что изолированная тройная связь поглощает в области 2200 cm^{-1} .

Во всех случаях наблюдалось подчинение закону Кюри в области температур 100—300° К. Насыщение при мощностях СВЧ вплоть до 20 мвт обнаружено не было.

Термическая обработка комплексов (200° при 10⁻⁵ мвт) приводит к заметному росту интенсивности и сужению линий сигнала ЭПР (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно), в то время как нагрев П-2ВП вплоть до 200° не приводит к возникновению сигнала.

Для всех полученных комплексов величина удельной электропроводности (σ) выше, чем для полимера, и составляет 10⁻⁸—10⁻¹⁰ ом⁻¹·см⁻¹ при энергии активации проводимости (E) 1—1,3 эв.

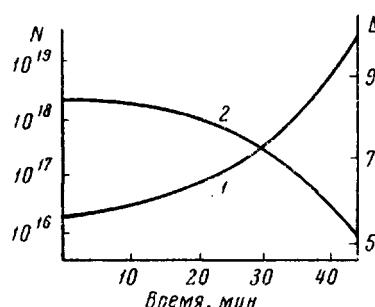


Рис. 3. Изменение интенсивности (1) и ширины (2) сигнала ЭПР при прогреве комплексов

Следует отметить, что для пленок комплексов, полученных из различных растворителей, значение σ меняется в пределах одного порядка, а после длительной тренировки в вакууме при 100° показывает одни и те же значения *.

Было замечено также, что при проведении измерений ниже 100° результаты остаются обратимыми. Нагревание образцов до более высоких температур (150—200°) приводит к необратимому увеличению σ и уменьшению E . Это обстоятельство, наряду с данными, полученными при исследовании ЭПР и термостабильности подобных систем, указывает на то, что

при нагревании комплексов выше 150—200° происходят, по-видимому, химические изменения полученных соединений, сопровождающиеся увеличением концентрации парамагнитных центров и увеличением областей делокализации неспаренных электронов (последнее следует из сужения линий ЭПР).

Выводы

1. Получены донорноакцепторные комплексы поли-2-винилпиридина с тетрацианэтиленом (ТЦЭ) различного состава и исследованы их спектры.
2. Показано, что оптическая плотность полосы переноса комплекса растет по мере увеличения содержания ТЦЭ в комплексе.
3. Исследованы магнитные и электрические свойства полученных соединений; показано, что в зависимости от состава электропроводность комплексов изменяется от 10⁻¹⁰ до 10⁻⁸ ом⁻¹·см⁻¹ при энергии активации проводимости 1—1,3 эв, а сигнал ЭПР изменяется от 10¹⁵ до 10¹⁸ парамагнитных частиц/г при ширине 5—6 э.

Институт химической Физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 139; Хим. пром-сть, 1962, 881.
2. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стуижас, Ж. структ. химии, 7, 686, 1966.
3. A. Slowg h, Trans. Faraday Soc., 58, 2360, 1962.
4. G. Briegleb, J. Czekalla, Angew. Chemie, 72, 401, 1960.
5. R. E. Merrifield, N. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2778, 1958.
6. R. J. Kepler, P. E. Bierstedt, Phys. Rev. Lett., 5, 503, 1960.
7. L. H. Lupinski, K. D. Kopple, Science, 146, 1038, 1964.
8. Я. Кэндзи, Х. Мисао, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 881, 1966.
9. Х. Курода, М. Кобаяси, М. Киносита, И. Такемото, J. Chem. Phys., 36, 457, 1962.

* В малых полях (10—100 в/см) наблюдались отклонения от закона Ома, так что все изменения энергий активации проводились в полях 10³—10⁴ в/см.