

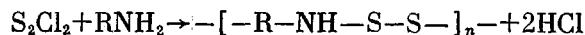
УДК 541.64:537.311.33

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ  
СО СКВОЗНЫМ СОПРЯЖЕНИЕМ**

*Лосев Ю. П., Исакович В. Н., Паушкин Я. М.,  
Лосева Л. П., Ксенофонтов М. А., Володько Л. В.*

Конденсацией ароматических, алифатических аминов и диаминов с однохлористой серой синтезированы полиаминдисульфиды. Реакция конденсации протекает в мягких условиях в среде инертных растворителей без катализатора. Показано, что полиаминдисульфиды обладают комплексом свойств, характерных для органических полупроводников. На модельной реакции дегидратации ряда третичных спиртов показано, что полиаминдисульфиды являются активными и селективными катализаторами. Методом УФ-спектроскопии показана природа сквозного сопряжения в полиаминдисульфидах.

Органические полимерные полупроводники со сквозным сопряжением синтезированы конденсацией однохлористой серы с рядом ароматических, алифатических аминов и диаминов



Реакция легко протекает в интервале температур 20–90° без катализаторов в течение 2–12 час.

Реакционная способность ароматических и алифатических аминов и диаминов определяется двумя факторами — стерическим и основностью. Моноядерные ароматические амины более реакционноспособны, чем биядерные. Основность амина играет существенную роль в реакционной способности. Так, *n*-фенилендиамин ( $\text{pK}_a=6,04$ ) является более реакционноспособным, чем анилин ( $\text{pK}_a=4,58$ ). Особенно ярко фактор основности проявляется в ряду алифатических диаминов, где стерический фактор играет незначительную роль.

Наиболее реакционноспособным является этилендиамин ( $\text{pK}_a=10,06$ ). В этом случае реакция протекает уже при 50° и заканчивается за 2,5–3 часа. Мочевина и тиомочевина ( $\text{pK}_a=0,18$  и 0,96) реагируют с однохлористой серой при более высокой температуре; более реакционноспособной является мочевина.

Строение полиаминдисульфидов подтверждено элементным составом, ИК-спектроскопией и протонным магнитным резонансом. Синтезированные полимеры представляют собой темноокрашенные высокоплавкие или неплавкие вещества, нерастворимые в органических растворителях, за исключением диметилсульфоксида.

Как и для полисопряженных систем, для полиаминдисульфидов характерно наличие полупроводниковых свойств. Спектр ЭПР представляет собой узкий (ширина 3–15 э) одиночный сигнал с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона. Концентрация парамагнитных частиц  $10^{18}$ – $10^{21}$  спин/г (табл. 1). Отсутствие сверхтонкой структуры в спектре ЭПР характеризует наличие делокализованных электронов. Электропро-

Таблица 1

## Электрофизические и парамагнитные свойства полиаминдисульфидов

Звено полимера	Электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		Ширина запрещенной зоны, $\text{эВ}$	$N, \text{спин/г}$	$\Delta H, \text{ э}$
	при $30^\circ$	при $100^\circ$			
<chem>-c1ccc(NC(=O)SS)c1-</chem>	$9,0 \cdot 10^{-13}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$	0,60	$2,9 \cdot 10^{19}$	12,0
<chem>-NH-c1ccc(NC(=O)SS)c1-</chem>	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0,98	$8,0 \cdot 10^{19}$	6,4
<chem>-c1ccc(Nc2ccc(OSS)cc2)cc1-</chem>	$1,9 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,65	$1,0 \cdot 10^{20}$	8,0
<chem>-NH-c1ccc(Nc2ccc(OSS)cc2)cc1-</chem>	$2,9 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	0,68	$1,5 \cdot 10^{17}$	6,7
<chem>-c1ccc(N=Nc2ccc(NC(=O)SS)cc2)cc1-</chem>	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	0,43	$2,9 \cdot 10^{19}$	7,0
<chem>-NH-c1ccc(S(=O)(=O)c2ccc(NC(=O)SS)cc2)cc1-</chem>	$6,2 \cdot 10^{-15}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	1,00	$5,9 \cdot 10^{16}$	13,0
<chem>-NH-c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)SS)cc2)cc1-</chem>	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	1,00	$2,3 \cdot 10^{17}$	8,5
<chem>-NH-c1ccc(CCc2ccc(NC(=O)SS)cc2)cc1-</chem>	$2,9 \cdot 10^{-16}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	0,98	$4,7 \cdot 10^{18}$	9,0
<chem>-NH-C(=S)(=S)C-NH-S(=O)(=O)S-</chem>	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$	0,55	$9,2 \cdot 10^{18}$	8,0
<chem>-NH-C(=S)NH-NH-S(=O)(=O)S-</chem>	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	0,72	—	—

Таблица 2

Дегидратация диацетонового спирта  
( $190^\circ$ , объемная скорость  $1,0 \text{ час}^{-1}$ )

Полиаминдисульфид	Конверсия, %	Селективность по окиси мезитила, %
$(\text{NH}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}-\text{C}-\text{NH}-\text{S}-\text{S}-)_n$	25	80,0
$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{S}-\text{S}-)_n$	27	67,2
$(-\text{c}_6\text{h}_4-\text{N}=\text{N}-\text{c}_6\text{h}_4-\text{NH}-\text{S}-\text{S}-)_n$	45	66,6
$(-\text{NH}-\text{c}_6\text{h}_4-\text{c}_6\text{h}_4-\text{NH}-\text{S}-\text{S}-)_n$	43	47,7
$(-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{S}-\text{S}-)_n$	—	—
Поливинилен	40	57,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	90	40,0

водность полиаминдисульфидов в зависимости от температуры возрастает по экспоненциальному закону (табл. 1).

Наличие в цепи макромолекул иминных и дисульфидных групп с подвижными  $\pi$ -электронами способствует перекрыванию электронных облачков, что и создает необходимые условия для движения носителей заряда. Электропроводность полиаминдисульфидов определяется структурой звена полимера. Особенно отчетливо это проявляется в случае биядерных полиаминдисульфидов. Так, метиленовый, кислородный и сульфоксидный мостики нарушают сопряжение между фенильными ядрами и в результате резко понижается электропроводность. Сохранение же полисопряжения диазомостиком увеличивает электропроводность на 6–8 порядков.

Наличие полупроводниковых свойств у полиаминдисульфидов обусловлено сквозным сопряжением между фенильными ядрами за счет неспарен-

ных электронов иминного и дисульфидного мостиков, что подтверждается электронными спектрами поглощения.

В области  $42 \cdot 10^3 - 20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  у одноядерных полиаминдисульфидов наблюдается слабое поглощение, принадлежащее  $n \rightarrow \pi^*$  переходу.

В биядерных полиаминдисульфидах с разорванным сопряжением имеется два максимума поглощения. Первый, как и в случае моноядерных полиаминдисульфидов в области  $42 \cdot 10^3 - 20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , обусловлен сквозным сопряжением иминодисульфидного мостика, а второй — природой группы, нарушающей сопряжение — кислородным или сульфоксидным мостиком (рис. 1) [1].

Сохранение сопряжения в биядерных полиаминдисульфидах азо-, имино- или двумя фенильными ядрами характеризуется одним интенсивным максимумом поглощения. При этом происходит увеличение длины сопряжения и, как следствие, смещение максимума поглощения в длинноволновую область.

Каталитическая активность полиаминдисульфидов исследована на модельной реакции дегидратации ряда третичных спиртов, дегидратация которых в условиях опытов чисто термически не протекает, что открывает возможность однозначной оценки. Удельная поверхность полимеров-катализаторов составляла  $1-2 \text{ м}^2$ . Дегидратация третичного бутилового спирта протекает уже при  $50^\circ$  (рис. 2). В присутствии классического катализатора дегидратации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  реакция практически не

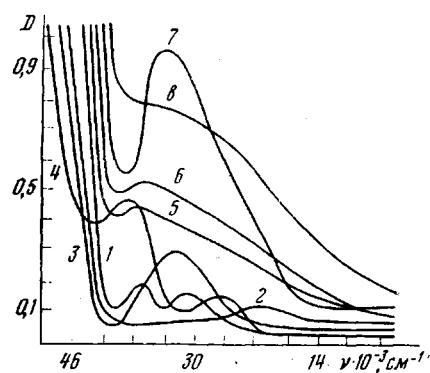


Рис. 1

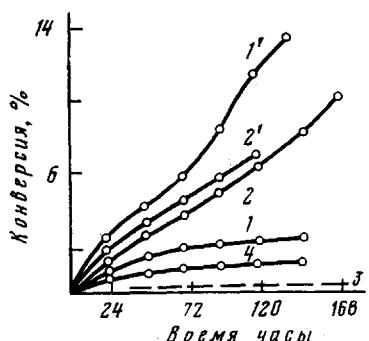


Рис. 2

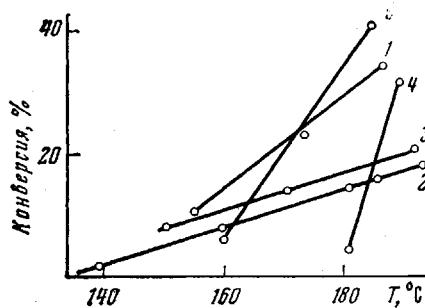


Рис. 3

Рис. 1. Электронные спектры полиаминдисульфидов на основе бензидина (1), *n*-аминоазобензола (2), *n,n'*-диаминодифенилсульфона (3), *n,n'*-диаминодифенилоксида (4), *n,n'*-диаминодифенила (5), анилина (6), *n*-оксидифениламина (7) и *n*-фенилендиамина (8)

Рис. 2. Дегидратация третичного бутилового спирта в присутствии 10% поли-*n*-оксидифениламинидисульфида (1, 1'), полисульфиданилина (2, 2'),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3), поликапролактамдисульфида (4); 1-3 —  $50^\circ$ , 1', 2' —  $75^\circ$

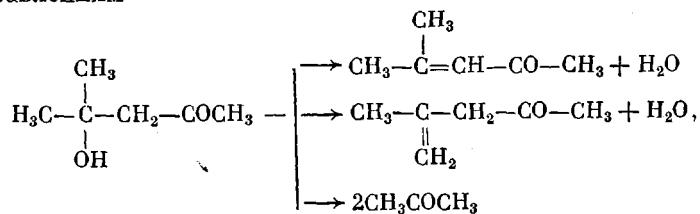
Рис. 3. Каталитическая активность полиаминдисульфидов в реакции дегидратации фенилциклогексанола-1:

1 — поли-*n*-фенилендиаминдисульфид, 2 — поли-*n*-аминоазобензолдисульфид, 3 — полидисульфид рубеановодородной кислоты, 4 — полидисульфид этилендиамина, 5 —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

идет, а в присутствии органического полупроводника — поливинилена — начинается лишь при  $250^\circ$  [2].

В реакции дегидратации фенилциклогексанола-1 полиаминдисульфиды эффективны на уровне  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3).

Исследование дегидратации диацетонового спирта, протекающей по трем направлениям



показало, что полиаминдисульфины являются более селективными катализаторами, чем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и классический органический полимерный полупроводник — поливинилен (табл. 2).

Необходимым условием проявления катализитической активности является наличие концентрации парамагнитных центров  $>10^{18}$  спин/г. Диамагнитный полидисульфид мочевины, в структуре звена которого имеется иминдисульфидный мостик, неактивен, а биядерные полиаминдисульфины с нарушенным сопряжением с концентрацией парамагнитных центров  $10^{16}$ — $10^{18}$  спин/г проявляют незначительную катализитическую активность. Блокирование парамагнитных центров стабильными иминооксильными радикалами приводит к понижению концентрации парамагнитных центров на полпорядка и катализитической активности в 1,5—2 раза.

На основании сопоставления работы выхода электрона ряда полиаминдисульфидов с энергией активации реакции дегидратации диацетонового спирта можно предположить донорно-акцепторный механизм катализа, так как с увеличением работы выхода электрона энергия активации уменьшается.

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем  
при Белорусском государственном университете  
им. В. И. Ленина

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Лосев, Я. М. Паушкин, Е. П. Натальина, В. Н. Исакович, Н. П. Спиркин, Докл. АН БССР, 17, 1120, 1973.
2. Л. П. Лосева, Ю. П. Лосев, В. Н. Исакович, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, А. Д. Горнштейн, Кинетика и катализ, 17, 161, 1976.

#### ORGANIC SEMI-CONDUCTORS WITH THE THROUGH CONJUGATION

*Losev Yu. P., Isaikovich V. N., Paushkin Ya. M., Loseva L. P., Ksenofontov M. A., Volod'ko L. V.*

#### Summary

The organic semi-conductors with the through conjugation were synthesized by the condensation of sulphur monochloride with the series of aromatic amines and diamines. Despite of the lack of the conjugated double bonds polyamindisulphides possess a number of properties characteristic to the organic semi-conductors — paramagnetic and electrophysical. The polyamindisulphides catalytic activity was studied on the model reactions of the series of tertiary alcohols — tret-butyl alcohol, phenylcyclohexanol and diacetone alcohol. They serve as active and selective catalysts of the tertiary alcohol's dehydratation.