

30 ч. Реакционный раствор выливали в 10-кратный избыток петролейного эфира; из образовавшегося осадка амин извлекали бензолом и очищали кристаллизацией из смеси бензола: гексан=3:1; т. пл. 176–177°, выход 87%.

Найдено, %: С 80,71; Н 5,03; N 13,78. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 80,79; Н 5,08; N 14,13.

Модельное соединение I синтезировали реакцией 7,42 г (0,025 моля) 2,3-дифенил-7-аминохиноксалина с 3,38 г (0,01 моля) 4,4'-бис-(ацитоацетил)дифенилоксида в 20 мл *m*-крезола при 160° в токе аргона в течение 15 ч. Целевой продукт осаждали в ацетон. Выход 84,5%. Очищали кристаллизацией из смеси хлороформа: гексан=2:1; т. пл. 279–281°.

Найдено, %: С 80,33; Н 4,98; N 9,28. C<sub>60</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: С 80,33; Н 4,94; N – 9,37.

Циклизацию модельного соединения I проводили в количестве 3 г (0,0033 моля) при 140–200° в течение 40–100 ч в присутствии комплекса, полученного нагреванием в течение 3 ч при перемешивании и 110° из 2,9 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 7,2 мл *m*-крезола. Охлажденный реакционный раствор обрабатывали 300 мл раствора триэтиламина в этиловом спирте (1:4) и образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход целевого продукта 92%. Очистку вещества проводили на колонке с силакагелем: растворитель – хлороформ, элюент – ацетон, т. пл. 191–193°.

Найдено, %: С 82,94; Н 4,59; N 9,70. C<sub>60</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 83,67; Н 4,60; N 9,70.

ПАНФХ III получали по методике [6]. Выход полимера количественный. η<sub>пр</sub>=0,5 дL/g (*m*-крезол, 25°).

Найдено, %: С 78,15; Н 4,98; N 10,09. C<sub>54</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 79,19; Н 4,75; N 10,26.

Циклизацию ПАНФХ осуществляли аналогично циклизации модельного соединения I. Выход полимера 90%. Очищали переосаждением из хлороформа в ацетон и сушили в вакууме при 100°. η<sub>пр</sub>=0,4 дL/g (*m*-крезол, 25°).

Найдено, %: С 79,49; Н 4,95; N 8,87. C<sub>54</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O. Вычислено, %: С 82,84; Н 4,38; N 10,74.

Спектры ПМР и CDCl<sub>3</sub> получены на спектрометре WP-200-Sy фирмы «Bruker» с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hirsch S. S., Lilyquist M. L. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 3, p. 305.
2. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Травникова А. П. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 3, с. 171.
3. Stille J. K. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 870.
4. Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Травникова А. П. Химия гетероциклических соединений. Академия Наук БССР, Минск, 1969, № 2, с. 301.
5. Wolf J. J., Stille J. K. Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 693.
6. Кронгауз Е. С., Веломоина Н. М., Кельтенова Р. Т., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 771.
7. Урман Я. Т., Забельников Н. С., Алексеев С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2236.
8. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 302.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

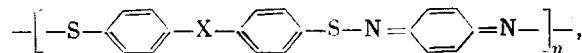
Поступила в редакцию  
26.IV.1986

УДК 541.64:537.311

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНТИХИНОДИИМИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.,  
Антипов Б. Г., Шандицев В. А.

В работах [1, 2] были описаны синтез и свойства ряда новых полимеров – полиарилентиохинодиимидов (I) формулы



где X=O, S или просто химическая связь C<sub>ap</sub>—C<sub>ap</sub>. Принимая во внимание данные о высокопроводящих комплексах полифениленсульфита [3] и

политиазила [4], а также результаты работы [5], в которой при допировании бромом соединения I иной структуры была достигнута проводимость  $10^{-3}$  См/см, считали целесообразным изучить электрические свойства полимера I на основе двухъядерных ароматических дитиолов — как чистых, так и допированных органическим электроноакцептором.

Синтез соединения I межфазной поликонденсацией N,N'-бисхлорхинодиимида и ароматических двухъядерных дитиолов и некоторые свойства полимеров описаны ранее [1].

Взаимодействие N,N'-бис-(фенилтио)хинодиимида (II) с тетранитрилом пиromеллитовой кислоты (ТНПК): в стеклянную ампулу помещали 0,645 г (0,002 моля) модели II и 0,357 г (0,00192 моля) ТНПК, ампулу эвакуировали и запаивали. С интервалом в  $20^\circ$  повышали температуру от  $140$  до  $200^\circ$  с выдержкой при каждой температуре 2 ч. После охлаждения ампулу вскрывали, содержимое переносили в аппарат Сокслета и экстрагировали бензолом и ацетоном. Сушили до постоянного веса. Выход 0,36 г, 35,6% от суммарной загрузки. Взаимодействие ТНПК с полимером I проводили аналогично, условия и некоторые свойства полученных продуктов приведены в таблице.

#### Электрофизические свойства полиарилентиохинодиимидов

Образец, №	—X—	Допирующий агент	Проводимость при комнатной температуре, См/см	Температурный коэффициент проводимости, $\text{ЭВ}$	Данные ЭПР			
					$\text{tg } \delta$	$\Delta H$ , Гц	$g$ -Фактор	концентрация парамагнитных центров, спин/г
1	O	Нет	$10^{-14}$	2,8 1,9( $>185^\circ$ )	0,0016	—	—	—
2	O	ТНПК	$10^{-11}$	0,86 1,7( $>90^\circ$ )	0,05	—	—	—
3	S	Нет	$10^{-14}$	2,5	0,0053	—	—	—
4	S	ТНПК	$10^{-11}$	0,73 1,9( $>185^\circ$ )	0,072	6,1	2,0049	$10^{17}$
5	$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$	Нет	$10^{-14}$	—	—	—	—	—
6	$\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$	ТНПК	$10^{-11}$	0,57	0,057	4,0	2,003	$10^{18}$
7	$\text{Ph}-\text{S}-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{S}-\text{Ph}$	ТНПК	$10^{-12}$	0,96( $>100^\circ$ ) 1,03	0,03	5,9	2,0043	$10^{18}$

ИК-спектры снимали на приборах UR-20 и «Bruker IFS-113v» в таблетках с КBr. ТГА полимеров на воздухе проводили на дериватографе фирмы МОМ при скорости подъема температуры 5 град/мин. Электропроводность образцов измеряли в двухэлектродной ячейке с прижимными электродами в вакууме  $10^{-2}$  мм рт. ст. в диапазоне температур  $20$ – $200^\circ$  омметром Щ-34 или терамометром Е-6-3, Е-6-13А.  $\text{tg } \delta$  измеряли прибором Е-7-8 при  $v=1$  кГц.

На рис. 1 приведены зависимости удельного сопротивления образцов соединения I от температуры. Наклон кривых свидетельствует о том, что исследованные полимеры представляют собой органические полупроводники, имеющие температурный коэффициент проводимости  $0,7$ – $2,9$  ЭВ, характерный для линейных сопряженных цепей [6]. Необходимо отметить, что в указанном интервале температуры полимеры I стабильны, что подтверждается данными ТГА и воспроизводимостью результатов повторных измерений проводимости. К сожалению, имеющаяся аппаратура не позволила оценить величину коэффициента для полимера на основе дитиола дифенила, можно лишь говорить, что он больше 3 ЭВ.

Как было показано ранее [7], соединения I состоят из плоских сопряженных блоков, соединенных мостиковыми связями, в той или иной степени обеспечивающими передачу сопряжения вдоль цепи. Из литературы известно, что атомы серы в цепи полимера могут передавать сопряжение за счет неподеленных  $d$ -электронов, в то же время сообщая макро-

молекуле сегментальную подвижность за счет вращения по связям C—S [8]. Этими факторами обусловлено, на наш взгляд, наименьшее значение температурного коэффициента проводимости для полимера I с мостико-выми атомами серы. Можно было предполагать наличие вклада в проводимость за счет межмолекулярного переноса между тиохинодиимидными фрагментами. Однако определить проводимость и порог активации для соединения II, в котором следовало ожидать преобладание именно такого механизма, не удалось, так как сопротивление образца очень велико. Это указывает на определяющее влияние внутримолекулярного переноса и, следовательно, мостиковых связей на проводимость в полимере I.

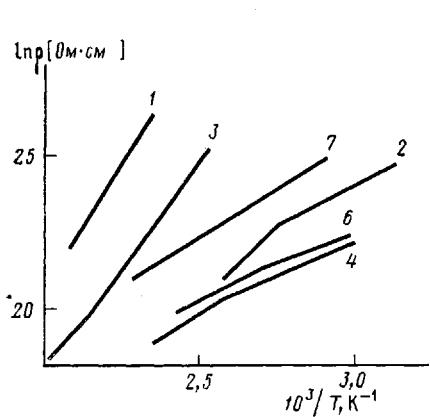


Рис. 1

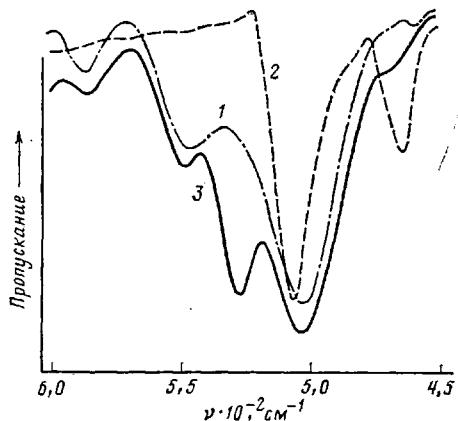


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления полимеров I, II и их комплексов с ТНПК. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра полимера I на основе дитиола дифенила (1), ТНПК (2) и комплекса полимера I с ТНПК (3)

Увеличить проводимость соединения I попытались за счет допирования их органическим электроноакцептором. Выбор допиравшего агента в данном случае был сопряжен с определенными трудностями. Соединение II (а значит и I) представляет собой весьма устойчивую систему как к окислению, так и к восстановлению. Восстановить соединение II нам удалось только электрохимическим методом<sup>1</sup>. При этом наблюдали две катодные волны с  $E_{\text{ц}} = -0,95$  и  $-1,23$  В. В то же время слабые окислители не действуют на исследуемые полимеры. Так, длительная выдержка в парах иода привела лишь к незначительному увеличению проводимости. Применение же более энергичных неорганических электроноакцепторов (например,  $\text{SbF}_5$ ) вызывает деструкцию полимера. Поэтому для допирования был использован органический электроноакцептор — ТНПК.

Вначале реакцию допирования изучали на модельной реакции взаимодействия соединения II с ТНПК. При совместном растворении веществ в хлороформе реакция не идет, как и при последующем упаривании растворителя. Однако при повышении температуры выше  $160^\circ$  в запаянной эвакуированной ампуле протекает реакция, которая визуально заканчивается за несколько секунд и приводит к образованию черного порошка. Контрольный опыт показал, что выделения газообразных продуктов в ходе синтеза не происходит. Полученный после экстракции продукт частично растворим в ДМСО, ДМФА и N-метилпирролидоне (60% при нагревании). В его ЭПР-спектре имеется синглет с  $\Delta H = 5,9$  Гс,  $g = 2,0043$ , концентрация парамагнитных центров  $10^{18}$  спин/г. Результаты элементного анализа дают следующий состав: С 64,00; Н 2,65; N 22,16; S 7,27%.

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность Л. И. Денисович и М. И. Петерлейнеру за выполнение этого эксперимента.

Можно полагать, что в условиях, способствующих полному протеканию реакции, должен образовываться стехиометрический комплекс состава соединение II : ТНПК = 1 : 2 (вычислено, %: С 67,5; Н 2,4; N 20,7; S 9,5). Данные ИК-спектроскопии этому не противоречат, поскольку в спектре конечного продукта нет сколько-нибудь существенного изменения частот и интенсивностей полос, характеризующих исходные компоненты.

В масс-спектре имеются пики молекулярных ионов (330°, 12 эВ) с  $m/z$  250 (1,0%, дитиол дифенилсульфида), 218 (56,0%, дифенилдисульфид), 186 (9,0%, дифенилсульфид), 178 (6,0%, ТНПК), 156 (6,0%, неидентифицированный пик), 154 (4,5%, дифенил), 110 (22,0%, тиофенол), которые относятся, по-видимому, к продуктам термодеструкции комплекса, что также подтверждает высказанную гипотезу.

Таким образом, в результате взаимодействия модели II с ТНПК образуется темноокрашенный комплекс, строение которого подтверждено данными ИК-, ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом.

При взаимодействии соединения I с ТНПК в условиях модельной реакции также были получены темноокрашенные парамагнитные комплексы. Из сравнения ИК-спектров полимера на основе дитиола дифенила и его комплекса с ТНПК следует, что наиболее характерные изменения при допировании заключаются, на наш взгляд, во-первых, в появлении невозмущенной линии 2231 см<sup>-1</sup> колебаний нитрильных групп ТНПК, что свидетельствует о том, что они не участвуют в происходящем взаимодействии; во-вторых, в возрастании интенсивности полосы 528 см<sup>-1</sup> (рис. 2), это позволяет предположить, что допирование полимеров приводит к координации допиравшего агента по связям S—N (возможно, по связям S—S, которые, как было показано ранее [1], также имеются в соединении I). По данным элементного анализа состав комплексов полимер I : ТНПК = 1 : (0,3—0,5).

Электрофизические свойства комплексов соединения I приведены в таблице и на рис. 1. Видно, что в результате допирования проводимость образцов возрастает на 2–3 порядка, что обусловлено, на наш взгляд, тем, что комплексообразование вызывает увеличение концентрации носителей в сопряженной цепи. В то же время при доминировании такого механизма допирования не следовало ожидать значительного снижения температурного коэффициента проводимости, тогда как экспериментальные данные (рис. 1) указывают на обратное, причем на кривых наблюдается перегиб, свидетельствующий о появлении примесного уровня проводимости. Следовательно, при допировании весьма вероятной является перестройка молекулярной структуры полимеров — сшивание макромолекул молекулами допиравшего агента по связям S—N (S—S) при комплексообразовании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 9, с. 699.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А., Антипов Б. Г. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 4, с. 311.
3. Chance R. R., Shacklette L. W., Miller G. G., Baughman R. H. J. Chem. Soc. Chem. Communns, 1980, № 8, p. 348.
4. Baughman R. H. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1979, B, 83, № 4, S. 426.
5. Scherer O. J., Wolmershauser G., Jotter R. Z. Naturforsch., 1982, B, 37, № 2, S. 432.
6. Органические полупроводники/Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1968, с. 445.
7. Линдеман С. В., Юфит Д. С., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 9, с. 2026.
8. Tripathy S. K., Kitchen D., Druy M. A. Polymer Preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 109.