

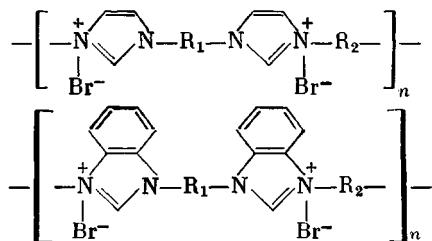
УДК 541(64+183.12+515)

Е. И. Варакина, С. Б. Портной, Р. М. Мостовой, Б. В. Котов

**ИОНЕНЫ С ИМИДАЗОЛЬНЫМИ И БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫМИ  
ЯДРАМИ В ЦЕПИ ПОЛИКАТИОНА  
И ПОЛИМЕРНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ  
7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ИХ ОСНОВЕ**

По реакции Меншуткина синтезированы поликатионные полимеры – ионены – из *n*-ксилилен-1,1'-диимидазола, *n*-ксилилен-1,1'-бис-бензимидазола, пентаметилен-1,1'-бис-бензимидазола и органических дигалогенидов – *n*-ксилиленид bromida, 1,5-дигромпентана и 1,4-дигромбутана. На их основе получены полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана; минимальные значения удельного сопротивления солей поликатионов лежат в интервале 29–109 Ом·см. Изучена термостабильность этих солей.

Среди известных в настоящее время электропроводящих полимеров полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (**ТЦХМ**) выделяются способностью растворяться в некоторых органических растворителях и образовывать из растворов пленки при достаточно высокой ММ поликатиона. Существенным ограничением для практического применения полимерных солей ТЦХМ является их пониженная термическая стабильность, которая, как и электрические свойства, в значительной степени определяется строением поликатиона [1–3]. Цель данной работы – получение ионеновых полимеров, поликатионы которых содержат в цепи имидазольные и бензимидазольные ядра



и ион-радикальных солей ТЦХМ на их основе, а также исследование их электрических свойств и термической стабильности.

Известно [4], что низкомолекулярные ион-радикальные соли ТЦХМ на основе кватернизованных производных бензимидазола имеют низкое удельное сопротивление (~1–2 Ом·см), в связи с чем можно предполагать, что хорошо проводящими будут и соответствующие полимерные соли. Известны также соли ТЦХМ с катионами 3-алкил-1-метилимидазолия [5]. Введение имидазола и бензимидазола в цепи ионенов представляло интерес также потому, что при этом можно было рассчитывать на получение поликатионов и ион-радикальных солей с повышенной стабильностью из-за делокализации положительного заряда по двум атомам азота гетероцикла и отсутствия стерических препятствий, связанных с наличием в поликатионах обычных алифатических ионенов – алкильных заместителей. Высокая стабильность низкомолекулярных ион-радикальных солей ТЦХМ с катионами кватернизованных производных бензимидазола отмечается в работе [6].

**Характеристическая вязкость ионенов на основе имидазола и бензимидазола,  
удельное электрическое сопротивление, энергия активации проводимости  
и состав ион-радикальных солей ТЦХМ на основе ионенов**

Ионен	$[\eta]$	Степень замещения галогенид-ионов на ТЦХМ	$\frac{\text{ТЦХМ}^0}{\text{ТЦХМ}^+}$	$\rho, \Omega \cdot \text{см}$	$E, \text{эВ}$
КДИ - КБ	0,10(70°) *	69,1	1,0	96	0,100
КДИ - БП	0,10(25°) *	77,4	1,5	46	0,085
КДИ - ББ	0,03(25°) *	77,1	1,5	61	-
КБИ - КБ	-	-	-	-	-
КБИ - БП	0,05(40°) **	69,0	1,5	109	0,074
ПБИ - БП	0,03(40°) **	67,5	1,0	29	0,076

\* Измерено в водном 0,4 м. растворе КBr.    \*\* Измерено в водно-метанольном 0,4 м. растворе КBr.

Ионены указанного строения в литературе не описаны. Для их получения по реакции Мешшуткина были использованы следующие бифункциональные мономеры – *n*-ксилилен-1,1'-диимидазол (КДИ), *n*-ксилилен-1,1'-бис-бензимидазол (КБИ), пентаметилен-1,1'-бис-бензимидазол (ПБИ) и дигалогениды – *n*-ксилилендибромид (КБ), 1,5-дибромпентан (БП) и 1,4-дибромбутан (ББ) в различных сочетаниях. Синтез бифункциональных мономеров из незамещенных гетероциклических оснований и дигалогенидов характеризуется значительными затруднениями из-за конкуренции реакций замещения и кватернизации. После испытания ряда методик алкилирования имидазола и бензимидазола было найдено, что лучшие результаты дает методика двухстадийного синтеза с использованием металлического Na. Натриевую соль имидазола получали действием Na на раствор имидазола в сухом *o*-ксилоле. На второй стадии в раствору Na-имидазола в сухом DMAA при интенсивном перемешивании медленно прибавляли раствор дигалогенида в том же растворителе. Синтезированный мономер КДИ имел т. пл. 131° и был идентичен продукту, полученному по методике [7], выход составлял 20–35%. Аналогично были получены мономеры КБИ и ПБИ, т. пл. 207 и 47–48°, выходы соответственно 74 и 55%. Полученные соединения были идентифицированы по массам молекулярных и осколочных ионов на масс-спектрометре «Вариан-Мат», а также по ИК-спектрам и встречным синтезом.

Мономер КДИ был получен также по трехстадийной методике, позволяющей избежать затруднения при очистке продукта, полученного другими методами. На первой стадии из имидазола получали 1-ацетилимидазол, который затем обрабатывали *n*-ксилилендибромидом в сухом DMAA при нагревании в течение нескольких дней. Выпавшую в осадок соль 3,3-диацетил-1,1'-*n*-ксилилендиимидазолия отфильтровывали и растворяли в дистиллированной воде, добавляли к раствору несколько капель концентрированной NaOH и кипятили в течение 1 ч. К охлажденному раствору при постоянном перемешивании постепенно прибавляли концентрированную щелочь до образования белого хлопьевидного осадка, который отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили и перекристаллизовывали из бензола. Продукт имел т. пл. 131–132° и был идентичен с мономером, полученным другими методами, выход ~30%.

Ионены получали из эквимольных количеств бифункционального мономера (КДИ, КБИ или ПБИ) и дигалогенида (КБ, БП или ББ) в DMAA при 70–80°, при этом к реакционному раствору по мере выпадения продукта в осадок прибавляли дистиллированную воду для растворения осадка (в некоторых случаях осадок полностью не растворялся). Время завершения реакции устанавливали в отдельных опытах дилатометрическим методом в смесях DMAA – вода. Ионены высаживали ацетоном, отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса.

Полученные полимеры по растворимости значительно отличались от алифатических ионенов, их растворимость в воде и спиртах намного хуже; при этом прослеживалась отчетливая зависимость от строения поликатиона. В бензимидазольном ряду растворимость возрастала при переходе от ионена КБИ – КДИ к КБИ – БП и далее к ПБИ – БП. Таким образом, введение в полимерную цепь гибких пентаметиленовых мостиков вместо жестких *n*-ксилиленовых улучшает растворимость. Ионен КБИ – КБ, содержащий только жесткие *n*-ксилиленовые мостиковые группировки, практически нерастворим ни в одном испытанном растворителе или смеси растворителей. Он имеет полиэлектролитную ионную структуру, о чем свидетельствует обработка тщательно промытого образца раствором сульфата Na, приводящая к появлению в фильтрате бромид-ионов. По-видимому, неблагоприятное сочетание ионной структуры, жесткости цепи поликатиона и гидрофобности структурных элементов полимерной цепи является при-

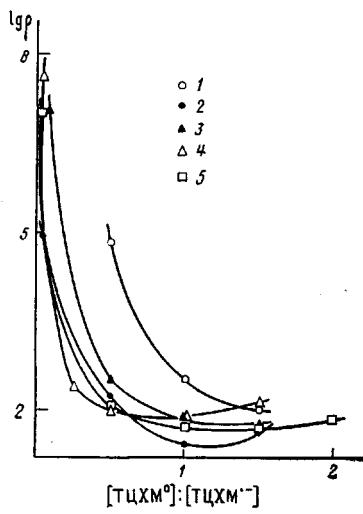


Рис. 1

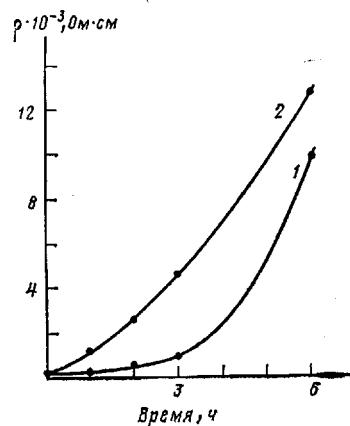


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма удельного сопротивления от соотношения  $\text{TЦХМ}^0 : \text{TЦХМ}^-$  в сложных солях ионенов: 1 – КБИ – БП, 2 – ПБИ – БП, 3 – КДИ – ББ, 4 – КДИ – КБ, 5 – КДИ – БП

Рис. 2. Изменение удельного сопротивления о сложных ион-радикальных солей ионенов: 1 – КДИ – БП, 2 – КДИ – КБ при  $140^\circ$

чиной нерастворимости этого полимера как в воде, так и в полярных и неполярных органических растворителях.

Ионены имидазольного ряда растворяются в воде и водно-метанольных смесях значительно лучше бензимидазольных ионенов, что можно объяснить более высокой гидрофильностью производных имидазола. Значения характеристической вязкости синтезированных ионенов приведены в таблице. Из-за пониженной растворимости этих полимеров вязкость измеряли при  $40-70^\circ$  в водно-метанольном растворе  $\text{KBr}$  (0,4 м.). Исключение составили ионены КДИ – БП и КДИ – ББ, хорошо растворимые и при  $25^\circ$ . По значениям  $[\eta]$  молекулярные массы полученных ионенов должны быть довольно низкими, что можно связывать с недостаточной отработанностью метода их синтеза с учетом низкой растворимости ионенов и пониженной реакционной способности гетероциклических бифункциональных мономеров. По аналогии с известными данными [8] для некоторых алифатических ионенов можно ожидать, что ММ наиболее высокомолекулярного ионена КДИ – БП должна быть  $\sim 10\,000$ .

Простые и сложные ион-радикальные соли ТЦХМ на основе синтезированных ионенов получали по методикам синтеза, приведенным в работе [9]. Степень замещения бромид-ионов на анион-радикалы  $\text{TЦХМ}^-$  (таблица) определялась спектрофотометрическим методом согласно работе [9]. Полученные на первой стадии синтеза образцы простых ион-радикальных солей содержали примесь небольшого количества нейтрального ТЦХМ ( $\text{TЦХМ}^0$ )  $\sim 5$  мол.% для ионенов имидазольного ряда и до 15 мол.% в случае бензимидазольных ионенов. Отмыка ацетонитрилом приводила к удалению ТЦХМ<sup>0</sup> и повышению удельного сопротивления  $\rho$  этих образцов. Образцы сложных ион-радикальных солей получали добавлением к раствору простой соли необходимого количества ТЦХМ<sup>0</sup> с последующим удалением растворителя в вакуумном роторном испарителе.

Ион-радикальные соли ионенов бензимидазольного ряда характеризуются наличием в спектрах их растворов после синтеза полосы продукта разложения ТЦХМ<sup>-</sup> при 485 нм в отличие от солей имидазольных ионенов, что свидетельствует о более высокой стабильности последних; растворы солей имидазолсодержащих ионенов в ДМАА остаются практически неизменными при хранении на воздухе. Простые соли этих ионенов, как и исходные ионены, образуют пленки из растворов.

Электропроводность сложных ион-радикальных солей имидазол- и бензимидазолсодержащих ионенов при различном содержании ТЦХМ<sup>0</sup> измен-

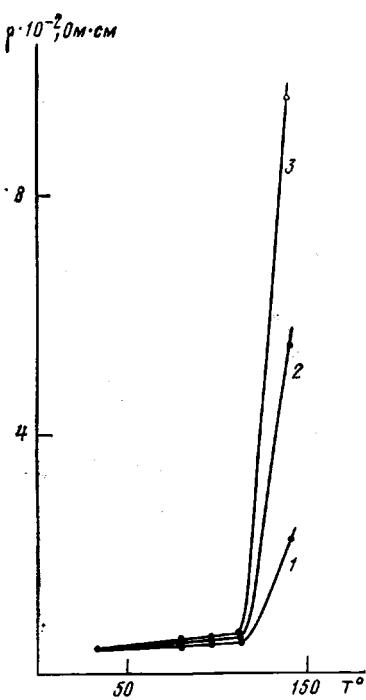


Рис. 3

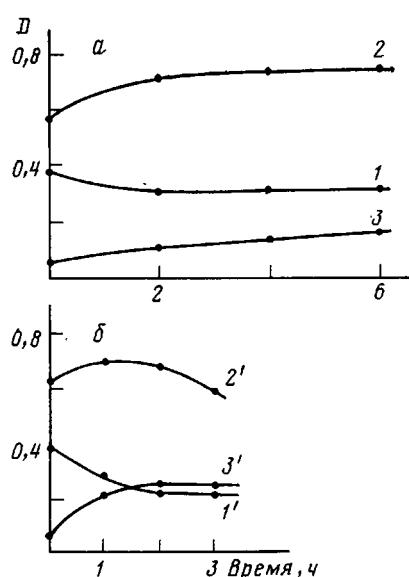


Рис. 4

Рис. 3. Изменение удельного сопротивления  $\rho$  сложной ион-радикальной соли ионена КДИ – БП от температуры при времени выдерживания 1 (1), 2 (2) и 3 ч (3)

Рис. 4. Изменение поглощения ион-радикальной соли КДИ – БП в растворе ДМАА после прогревания при 95° (а) и 140° (б): 1, 1' – 750; 2, 2' – 400; 3, 3' – 485 нм

ряли на прессованных таблетках с напыленными в вакууме серебряными электродами при комнатной температуре. Результаты измерений представлены на рис. 1. Для солей ионенов КДИ – КБ и ПБИ – БП минимум  $\rho$  наблюдается при отношении нейтральных молекул и анион-радикалов ТЦХМ<sup>0</sup>: ТЦХМ<sup>-</sup> = 1,0; для соли ионена КДИ – КБ при отношении ТЦХМ<sup>0</sup>: ТЦХМ<sup>-</sup> = 1,5. По-видимому, при этом же отношении находится минимум  $\rho$  и для солей ионенов КБИ – БП и КДИ – ББ (для них измерения при более высоком содержании ТЦХМ<sup>0</sup> не проводили). Минимальные значения  $\rho$  приведены в таблице. Соли ионенов, содержащих в цепи гибкие полиметиленовые группировки, характеризуются более низкими значениями  $\rho$ ; в целом значения  $\rho$  полученных полимерных солей на ~1 порядок выше значений для соответствующих низкомолекулярных солей [4, 5]. Температурная зависимость электропроводности как простых, так и сложных ион-радикальных солей подчиняется зависимости Аррениуса; энергии активации электропроводности сложных солей приведены в таблице.

По изменению  $\rho$  и состава исследована термическая стабильность сложных ион-радикальных солей имидазолсодержащих ионенов КДИ – БП и КДИ – КБ в температурном интервале 80–190° на воздухе. Были использованы та же методика и те же условия испытаний, что и в случае солей ионенов на основе N,N'-диметилпиперазина [3]. Соли ионенов в виде мелкодисперсных порошков выдерживали при определенной температуре в атмосфере сухого воздуха, затем из них изготавливали прессованные таблетки, на которые напыляли серебряные электроды. В тех случаях, когда образцы не утрачивали растворимости, для них спектрофотометрическим методом определяли состав по поглощению при характерных длинах волн. На рис. 2 приведены характерные изменения  $D$  растворов солей ионенов КДИ – БП и КДИ – КБ при 140°; можно видеть, что соль ионена КДИ – БП заметно более стабильна, чем соль ионена КДИ – КБ. Эта соль и была

выбрана для более детального изучения. Учитывая, что на термическую стабильность полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ существенное влияние оказывают остатки растворителя — ДМАА в образце [3], образцы соли ионена КДИ — БП были тщательно промыты метанолом и высушены при нагревании в вакууме.

На рис. 3 представлены изменения  $\rho$  сложной соли ионена КДИ — БП при различных температурах за одинаковые времена выдерживания. Можно видеть сравнительно небольшие изменения  $\rho$  в области 80–115° и значительное его возрастание при 140°. После 6-часовой экспозиции при 140° на воздухе соль становится лишь частично растворимой в ДМАА, ее  $\rho$  при этом достигает  $10^4$  Ом·см. Интересно отметить, что сложная соль ионена на основе N, N'-диметилпиперазина и *n*-ксиллендихлорида, считающаяся одной из наиболее устойчивых среди полимерных солей ТЦХМ, в этих условиях полностью утрачивает растворимость и становится совершенно непроводящей ( $\rho \sim 10^{13}$  Ом·см) [3]. Даже после прогревания на воздухе в течение 1 ч при 190° сложная соль ионена КДИ — БП сохраняет значительную проводимость ( $\rho = 8,2 \cdot 10^3$  Ом·см).

На рис. 4 показаны изменения оптической плотности раствора соли ионена КДИ — БП после прогревания на воздухе при 95 и 140° соответственно в области максимумов поглощения анион-радикалов ТЦХМ<sup>—</sup> (при 750 нм, кривые 1 и 1') и нейтральных молекул ТЦХМ<sup>0</sup> (при 400 нм, кривые 2 и 2'), а также продукта разложения анион-радикала (при 485 нм, кривые 3 и 3'). Образцы соли в виде сухих тонкодисперсных порошков прогревали в указанных выше условиях, затем растворяли в ДМАА (использовали те же образцы, что и для изучения изменений электропроводности). Можно видеть, что при 95° (рис. 4, а) происходит уменьшение содержания ТЦХМ<sup>—</sup>, сопровождаемое ростом концентрации продукта разложения; эти изменения запределяются, им соответствует увеличение содержания ТЦХМ<sup>0</sup>, указывающее, по-видимому, на окисление части анион-радикалов ТЦХМ<sup>—</sup> до ТЦХМ<sup>0</sup> кислородом воздуха. Как показано выше, эти изменения не приводят к существенному возрастанию  $\rho$ , и по электрическим свойствам эту соль можно считать стабильной в данной температурной области.

Более существенные изменения наблюдаются в образцах, прогретых при 140° (рис. 4, б). В этом случае имеют место более значительные изменения концентрации ТЦХМ<sup>—</sup> и продукта его разложения, также запределяющиеся (кривые 1 и 3). Изменения концентрации ТЦХМ<sup>0</sup> (кривая 2) носят иной характер: после некоторого ее увеличения наблюдается значительное уменьшение, с которым, по-видимому, и связано возрастание  $\rho$ . Уменьшение концентрации ТЦХМ<sup>0</sup>, однако, не является столь быстрым, как в случае ранее исследованной соли ионена из N,N'-диметилпиперазина [3]. Возможным объяснением гибели ТЦХМ<sup>0</sup> является полимеризация по нитрильным группам под действием продуктов разложения соли, приводящая к частичной потере растворимости при более длительной экспозиции.

Полученные данные в сопоставлении с данными работы [3] свидетельствуют о сильном влиянии строения поликатиона на стабильность полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ. Поликатионы имидазолсодержащих ионенов в отличие от ионенов на основе N,N'-диметилпиперазина и алифатических ионенов не имеют боковых заместителей и не создают стерических затруднений для формирования проводящих стопок из ТЦХМ<sup>—</sup> и ТЦХМ<sup>0</sup>; дополнительным фактором стабильности может быть делокализация положительного заряда в катионах имидазолия. Соли бензимидазолсодержащих ионенов менее стабильны, по-видимому, из-за имеющихся в поликатионах стерических препятствий для формирования стопок и пониженного потенциала восстановления катионов бензимидазолия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 5. С. 524.
2. Mizoguchi K., Tsuji S., Tsuchida E., Shinohara I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 12. P. 3259.

3. Варакина Е. Н., Овчинникова Г. М., Мостовой Р. М., Берендеев В. И., Котов Б. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 740.
4. Dupuis P., Neel J. // C. r. Acad. Sci. Paris. C. 1967. V. 265. № 15. P. 777; 1967. V. 265. № 23. P. 1297.
5. Sorm M., Nesprek S., Prochazka M., Koropecky I. // Colloid Czechosl. Chem. Commun. 1983. V. 48. № 1. P. 103.
6. Buvet R., Dupuis P., Neel J., Perichon J. // Bull. Soc. Chim. France. 1969. № 11. P. 3991.
7. Schütze W., Schubert H. // J. Prakt. Chem. 1959. V. 8(280). № 5/6. P. 306.
8. Rembaum A., Rile H., Somoano R. // J. Polymer Sci. B. 1970. V. 8. № 7. P. 457.
9. Мостовой Р. М., Глаэкова И. В., Котов Б. В., Башкевич В. А., Варакина Е. Н., Тверской В. А., Зубов Ю. А., Сафронов С. Н., Гасюк О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1042.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11.01.1988

**Ye. N. Varakina, S. B. Portnoi, R. M. Mostovoi, B. V. Kotov**

**IONENES HAVING IMIDAZOLE AND BENZIMIDAZOLE RINGS  
IN THE POLYCATION CHAIN AND POLYMER ION-RADICAL SALTS  
OF 7,7,8,8-TETRACYANOQUINODIMETHANE ON THEIR BASIS**

**S u m m a r y**

Polycation polymers have been synthesized following the Menshutkin reaction from *p*-xylylene-4,4'-diimidazole, *p*-xylylene-4,4'-*bis*-benzimidazole, pentamethylene-4,4'-*bis*-benzimidazole and organic dihalides – *p*-xylylene dibromide, 1,5-dibromopentane and 1,4-dibromobutane. On their basis polymer ion-radical salts of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane have been prepared. The minimal values of the specific resistance of polycations salts range from 29 to 109 ohm·cm. Thermal stability of these salts have been studied.