

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Н. А. Дургарян,
К. С. Шагинян

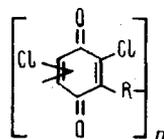
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Разработан способ получения электроноакцепторных полимеров взаимодействием дианионов (1,1,2,2-тетрацианэтандида, *n*-фенилен-*bis*-(пропандинитрилдида) и пропандинитрилдида) с хлоранилом. Получен также электронодонорный полимер поли[1-(*n*-диметиламинофенил)имино-2-(*n*-диметиламинофенил)аминотетраметилен, 1-хлор-1-бутен-1,4-диил]. Исследована электропроводность полученных полимеров и их композиции друг с другом и с иодом. Удельные сопротивления изменяются в пределах 10^6 – 10^{13} Ом·см, энергия активации электропроводности 0,22–2,73 эВ.

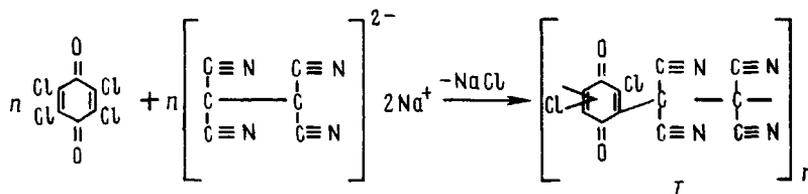
В последнее время интенсивно исследуются полимерные ион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда. Свойства комплексов полиацетилена с низкомолекулярными электроноакцепторными и электронодонорными соединениями и возможности их применения для различных целей изучены очень подробно [1, 2]. Исследуются и другие полимеры, имеющие электронодонорные свойства, как, например, полифенилен, поливинилпиридин, поливинилкарбазол и т. д. [1–3].

Полимеры же с электроноакцепторными свойствами мало известны [1, 4–6] и их электрические свойства почти не исследованы, несмотря на то, что они по сравнению с электронодонорными полимерами имеют то преимущество, что более устойчивы к окислителям, в особенности к кислороду воздуха.

С целью исследования полимеров с электроноакцепторными свойствами, нами синтезированы полимеры общей формулы

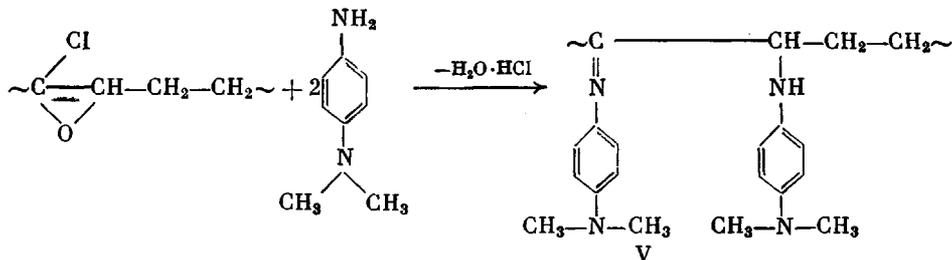


путем взаимодействия тетрахлорбензохинона-1,4(хлоранил) с дианионами. Так, например, при взаимодействии 1,1,2,2-тетрацианэтандида натрия с хлоранилом был получен поли[2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дион-3,6(5)-диилтетрацианэтилен]



Аналогичным образом из хлоранила и *n*-фенилен-*bis*-пропандинитрилдида натрия получен поли[2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дион-

ниц в полимере составляет 85 мол.%. Синтезирован также поли[1-(*n*-диметиламинофенил)имино-2-(*n*-диметиламинофенил)аминотетраметилен, 1-хлор-1-бутен-1,4-диил] взаимодействием эпоксида полихлоропрена с *n*-диметиламиноанилином



Образование соединения V доказано данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектре полученного соединения отсутствует поглощение кетогруппы при $1700-1750\text{ см}^{-1}$ (известно, что вторичные амины, реагируя с хлороксиранами, образуют α -аминокетоны [9]) и имеются полосы поглощения $\text{N}=\text{C}$ и NH сопряженных связей при 1620 см^{-1} и NH при $3200-3400\text{ см}^{-1}$, CH ароматической связи при 3050 , CH алифатической связи при $2800-2950$, связи $\gamma_{\text{C}=\text{C}}$ при 1600 и 1530 см^{-1} , δ_{CH} алифатической связи при 1450 , $1350-1360\text{ см}^{-1}$, γ_{CH} ароматической связи при 870 см^{-1} .

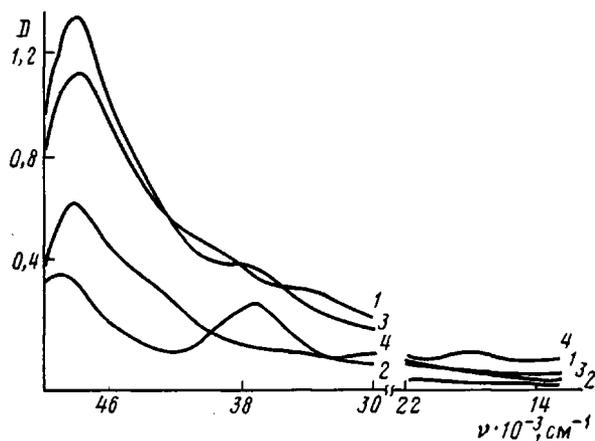
ПМР спектры мало информативны: имеются сигналы протонов групп CH_2 и CH_3 при $\delta=2,40-2,82$ м. д., ароматических протонов при $\delta=6,4-6,72$ и 7 м. д. Спектр снят в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ и хим. сдвиги протонов групп CH и NH , вероятно, находятся при $3,4-3,7$ м. д. и перекрываются поглощениями протонов воды в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

Согласно данным элементного анализа, с каждой хлороксирановой группой реагируют две молекулы *n*-диметиламиноанилина.

Исследована электропроводность указанных выше соединений и их композиций. Полученные данные приведены в таблице. Видно, что удельные сопротивления чистых соединений изменяются от $10^{10}-10^{13}$ Ом·см. Удельные сопротивления комплексов полимера IV с соединениями I, II

Электрические свойства полимеров и их композиций

Полимер (композиция)	Мольное соотношение	Температура, °C	Удельное сопротивление, Ом·см	Энергия активации, эВ
I	—	20	$8 \cdot 10^{11}$	—
II	—	20	$5 \cdot 10^{10}$	1,28
III	—	20	$5 \cdot 10^{10}$	—
IV	—	20	10^{13}	—
IV+I	1,8 : 1	30	$3,3 \cdot 10^9$	2,73
IV+II	2,4 : 1	21	$1,6 \cdot 10^{11}$	0,77
IV+III	1,4 : 1	20	$1,5 \cdot 10^8$	2,13
IV+I ₂	2 : 1	27	$2,5 \cdot 10^6$	1,76
IV+I ₂	4,5 : 1	25	$8 \cdot 10^6$	—
V	—	23	$4 \cdot 10^{10}$	—
V+I	1 : 10	22	$3,7 \cdot 10^7$	$0,22 \pm 0,025$
V+I	1 : 2	22	$1 \cdot 10^7$	$0,48 \pm 0,062$
V+I	1 : 1,7	17	$3,3 \cdot 10^6$	—
V+I	2 : 1	22	$0,7 \cdot 10^{10}$	—
V+I	10 : 1	16	$1,6 \cdot 10^{10}$	—
V+II	1 : 2	23	$1,7 \cdot 10^8$	—
V+III	1 : 10	22	$1,3 \cdot 10^7$	—
V+III	1 : 2	22	$3 \cdot 10^6$	—
V+III	2 : 1	22	$1 \cdot 10^8$	—
V+III	10 : 1	22	$3,7 \cdot 10^9$	—
I+I ₂	8 : 1	19	$7 \cdot 10^6$	—



УФ-спектры соединений I (1), V (2), их смеси (3) и комплекса (4) в ацетоне. Концентрации компонентов соответственно равны $5,7 \cdot 10^{-5}$ (1), $8,4 \cdot 10^{-5}$ (2), $2,85 \cdot 10^{-5}$ и $4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (3); толщина слоя 1 см

и III при избытке полимера IV изменяются от $1,5 \cdot 10^8$ до $1,6 \cdot 10^{11}$ Ом·см. Электропроводность композиций IV с соединениями I и III почти на 2 порядка выше электропроводности отдельных компонентов, а удельное сопротивление комплекса IV с иодом, полученного примерно при том же мольном соотношении, имеет довольно низкое значение — 10^6 Ом·см. Полимер V, содержащий *n*-диметиламинофенилимино- и *n*-диметиламинофениламиногруппы, имеет более низкое удельное сопротивление, чем полихиноксалиновый полимер IV.

Исследована также зависимость удельного сопротивления от состава композиций. Из композиций полимера V и соединений I и III более низкое сопротивление имеют те, у которых электроакцепторное соединение находится в избытке. Минимальное сопротивление имеют те композиции, соотношение V к I и III в которых составляет 1 : 2.

Интересно то, что электроакцепторный полимер I, взаимодействуя с иодом при соотношении 8 : 1, образует комплекс с $\rho = 7 \cdot 10^6$ Ом·см. Вероятно, образуется комплекс типа $[C \equiv NI]^+ I^-$.

Значения энергии активации электропроводности некоторых полимеров и их композиций изменяются в пределах от 0,22 до 2,73 эВ. Самую низкую энергию активации электропроводности имеет композиция, полученная взаимодействием полимера V с соединением I.

То, что между компонентами смесей имеет место донорно-акцепторное взаимодействие, видно из УФ-спектров (рисунок). Соединение I в спирте имеет полосу поглощения с максимумом при 211 нм, а в ацетонитриле при 208 и 300 нм. Соединение V в спирте — при 207 и 266 нм, в ацетонитриле — при 205 и 268 нм. Смесь указанных соединений в ацетонитриле имеет очень сильное поглощение с максимумом при 207 нм и слабое — при 528 нм. Следовательно, несмотря на то, что концентрации исходных компонентов очень малы (для соединения I $c = 0,285 \cdot 10^{-4}$, а для соединения V $c = 0,42 \cdot 10^{-4}$ моль/л) донорно-акцепторное взаимодействие между ними имеет место.

Полученные электроакцепторные соединения термостабильны. Так, потеря веса соединением III при 500° составляет 30%, а соединением I — 50%.

Тетрацианэтилен, 7,7,8,8-тетрацианхинодимертан, *n*-фенилен-бис-(пропандинитрил), поли(2,3-диметиленхиноксалин, 1-хлор-1-бутен-1,4-диол), хлоранил и малонитрил получали и очищали по методикам, описанным в работах [11, 12, 10, 13 и 14]. Использовали свежеперегнанные растворители. ДМФА очищали известным методом. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, ПМР спектры — на приборе «Hitachi-Perkin — Elmer» R-20B (60 мГц), УФ-спектры — на приборе «Spesord», термостабильность определяли на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрдеи» (МОН, Венгрия).

в температурном интервале 20–500° при скорости нагревания 5 К/мин в атмосфере воздуха, ММ определяли изопищестическим методом, электропроводность измеряли на приборе «Тераомметр» Е6-137.

При синтезе соединения I в круглодонной колбе в атмосфере аргона растворяли 1,5516 г (0,0122 моля) тетрацианэтилена в 29 мл ДМФА, затем прибавляли 0,5618 г (0,0244 моля) металлического натрия. После растворения натрия вводили 2,9993 г (0,0122 моля) хлоранила. Колбу герметично закрывали и нагревали на кипящей водяной бане 14,5 ч. Затем в вакууме в атмосфере аргона удаляли растворитель, остаток экстрагировали эфиром и промывали водой до исчезновения Cl^- ионов. Продукт пересаждали из ДМФА смесью эфира с гексаном. Выход 3,54 г (96%). Найдено, %: С 46,7; Н 0,3; N 18,8. $\text{C}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 47,5; Н 0; N 18,6. $[\eta]=0,08$ дл/г в ДМФА при 25°, $M_n=1,5 \cdot 10^3$.

Синтез соединения II осуществляли аналогично. Смесь 0,2130 г (0,00104 моля) 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана, 0,04225 г (0,00209 моля) натрия, 25 мл ДМФА и 0,02524 г (0,00103 моля) хлоранила нагревали 19 ч. Затем полимер осаждали из смеси ацетонитрил – ДМФА добавлением эфира с гексаном. Выход 0,29 г (78,4%). Найдено, %: С 56,4; Н 1,4; N 14,6. $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 57,0; Н 1,04; N 14,8. $[\eta]=0,09$ дл/г в ДМФА при 25°, $M_n=1,9 \cdot 10^3$.

Когда реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане 20 ч, затем на масляной бане 3 ч при 120°, полученный продукт очень плохо растворялся в ДМФА. По-видимому, это связано с тем, что ММ продукта более высокая, поскольку элементный состав не изменяется. При этом в продукте найдено: %: С 56,6; Н 1,5; N 14,7.

При синтезе полимера III реакционную смесь из 0,8053 г (0,0122 моля) малонитрила, 12,2 мл ДМФА, 0,0282 г (0,0122 моля) металлического натрия и 3,0044 г (0,0122 моля) хлоранила нагревали на водяной бане 10 ч, затем прибавляли 2,526 г (0,0133 моля) карбоната калия и нагревали еще 24 ч. После удаления растворителя остаток промывали эфиром, нейтрализовали разбавленной соляной кислотой, затем промывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Продукт высушивали на воздухе и осаждали из смеси ацетонитрил – ДМФА смесью эфира с гексаном. Выход 2,85 г (97,6%). Найдено, %: С 45,6; Н 0,2; Cl 30,1; N 12,2. $\text{C}_9\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 45,2; Н 0; Cl 29,7; N 11,7. $[\eta]=0,07$ дл/г, в ДМФА, при 25°. $M_n=1,3 \cdot 10^3$.

При получении соединения V смесь 8,2 г (0,06 моля) *n*-диметиламиноанилина, 15 мл бензольного раствора эпоксицированного полихлоропрена, содержащего 2 г 95% эпоксицированного полихлоропрена и 1,52 г (0,0167 моля) фенола выдерживали при комнатной температуре в атмосфере азота в течение дня, затем на кипящей водяной бане с водоотделителем нагревали 15 ч. Реакционную смесь растворяли в спирте, добавляли 2,6 г (0,019 моля) карбоната калия и перемешивали несколько часов, затем раствор фильтровали и осадок на фильтре промывали спиртом. Из фильтрата полимер осаждали смесью гексана с эфиром и дважды пересаждали из спиртового раствора. Выход 6,61 г. Найдено, %: С 75,0; Н 7,9; Cl 0,5; N 17,4.

Все полимеры высушивали в вакууме при 50–70°/2 кПа.

Для приготовления композиций полимеров – смеси растворов донора и акцептора в ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение дня, затем удаляли растворитель под вакуумом. Остаток несколько раз промывали эфиром и высушивали под вакуумом.

Комплексы с иодом получали добавлением раствора иода в четыреххлористом углеводе к твердому полимеру, выдерживали в течение дня, сливали раствор иода, полимер несколько раз промывали четыреххлористым углеводом и высушивали под вакуумом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Etetal F. S., Heeger A. J., MacDimerid A. G.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 443.
2. *Shuchida E., Abe K.* // Advances Polymer Sci. 1982. V. 45. P. 113.
3. *Хидекель М. Л., Тодрес З. В.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 5. С. 483.
4. *Mulvaney J. E., Brand R. A.* // Macromolecules, 1980. V. 13. № 2. P. 244.
5. *Sulzbag T., Cottey R. J.* // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 150.
6. *Sfolka M., Pai D. M.* // Advances Polymer Sci. 1978. V. 29. P. 1.
7. *Берлин А. А., Матвеева Н. Г.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 1643.
8. Органические реакции. Сб. 10. М., 1963. С. 336.
9. *Дургарян А. А.* // Изв. АН АрмССР. Сер. хим. 1962. Т. 15. С. 535.
10. *Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Есаян Г. Е.* // Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 5. С. 301.
11. Organic Synthesis. V. 4. New-York; London; Sydney. 1967. P. 877.
12. *Acker D. S., Hertler W. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 17. P. 3370.
13. *Beilstein E-7, 1925. S. 636.*
14. Синтезы органических препаратов. Сб. 3. М., 1952. С. 342.

A. A. Durgaryan, R. A. Arakelyan, N. A. Durgaryan, K. S. Shaginyan
SYNTHESIS AND STUDY OF SOME ELECTRON-ACCEPTOR POLYMERS

S u m m a r y

The method of preparation of electron-acceptor polymers by interaction of dianions (1,1,2,2-tetracyanethanediyl, *p*-phenylene-*bis*-propane dinitrildiyl and propane dinitrildiyl) with chloranyl is proposed. The electron-donor polymer – poly[1-(*p*-dimethylaminophenyl)imino-2-(*p*-dimethylaminophenyl)aminotetramethylene-1-chlor-1 - butene - 1,4-diyl] is obtained. Electrical conductivity of obtained polymers and their compositions each with other and with iodine has been studied. The specific resistances are changed in the 10^6 - 10^{13} ohm-cm range, the activation energy of electrical conductivity is equal to 0.22–2.73 ev.