

УДК 541.64:547.315

© 1991 г. С. М. Фомин, Г. Н. Герасимов, А. И. Сташ,
 В. М. Возжеников, И. В. Булгаровская,
 Э. Н. Телешов

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Синтезированы новые антракен- и карбазолсодержащие диацетилены и осуществлена их твердофазная полимеризация, приводящая к соответствующим полидиацетиленам с ен-иновой структурой полимерной цепи. Показано, что процесс донирования полидиацетиленов иодом зависит от степени его упорядочения, а также от природы электронодонорного заместителя. Установлено наличие максимума на спектрах возбуждения фотопроводимости полидиацетиленов, расположенного за краем фундаментального оптического поглощения. Описан процесс «внутреннего» донирования полидиацетиленов иодом: при полимеризации иодсодержащего диацетиленов происходит частичное выделение иода, приводящее к донированию образующегося полимера. Максимум на спектрах возбуждения фотопроводимости полидиацетиленов, расположенный в области поглощения электроноводородных групп, связанных с «сенсибилизированной» фотопроводимостью, заключающейся в переносе электрона от возбужденного электронодонорного заместителя в зону проводимости полидиацетиленовой цепи.

К настоящему времени синтезировано значительное число полимеров с сопряженными связями. Интерес к ним обусловлен тем, что они обладают ценными электрофизическими характеристиками. Для целенаправленного синтеза полисопряженных систем (ППС) необходимо изучение связи структуры полимеров с их физическими характеристиками. В качестве модельной системы для таких исследований интересен полидиацетилен (ПДА), обладающий ярко выраженной кристаллической структурой, что облегчает изучение фундаментальных свойств ППС [1]. На степень совершенства полимерных цепей ПДА сильно влияют боковые заместители [2]. Используя этот факт, можно изучить связь между дефектностью структуры и электрофизическими свойствами ППС, синтезируя ПДА с различными заместителями. Важное следствие возможности введения разнообразных заместителей в ПДА заключается также в изучении влияния электронного строения заместителей на электрофизические свойства ПДА. Кроме того, ПДА являются удобной моделью для изучения возможности «внутреннего» донирования полимерной цепи, заключающейся в синтезе ПДА с лабильной электронакцепторной группировкой, например атомом иода в качестве заместителя, отщепление которого приводило бы к донированию ППС. В настоящей работе описано получение новых ДА и ПДА, содержащих электронодонорные заместители, проведена корреляция электрофизических свойств ПДА с химической природой заместителей, а также исследован процесс «внутреннего» донирования ПДА, содержащего в качестве одного из заместителей атом иода.

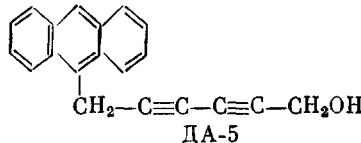
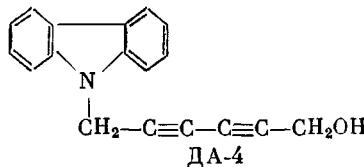
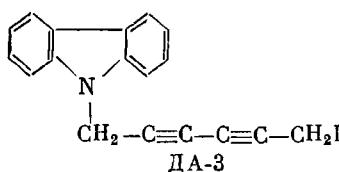
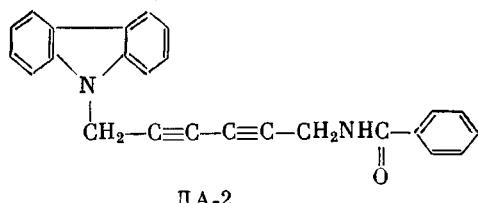
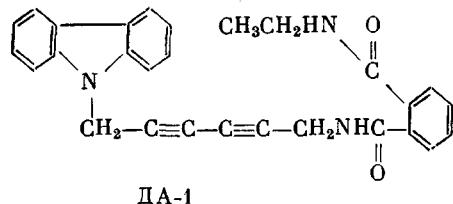
Синтез мономеров 1-(9-карбазолил)-6-[N-(N'-этил)фталдиамидо]гекса-2,4-динена (ДА-1), 1-(9-карбазолил)-6-(N-бензамидо)-2,4-гексадиена (ДА-2), а также методика проведения их твердофазной полимеризации с образованием ПДА (ПДА-1 и ПДА-2) приведены в работе [3]. Описание синтеза 1-(9-карбазолил)-6-иодгекса-2,4-динена (ДА-3) и получение из него полимера дано в работе [4].

Синтез 6-(9-карбазолил)гекса-2,4-дин-1-ола (ДА-4). В колбу в токе аргона поместили 1,7 г (8,2 ммоль) 9-пропаргилкарбазола, 3,3 мл *n*-бутиламина, 3,3 мл воды, 0,02 г CuCl и 20 мл ТГФ. После гомогенизации смеси к ней прибавляли 0,2 г хло-

рида гидроксиламмония. При перемешивании к реакционной массе прибавляли за 2 ч 1,7 г (12,6 ммоль) 3-бром-2-пропин-1-ола, растворенного в 40 мл этанола. Полученную реакционную смесь выливали в 200 мл 2%-ного водного раствора HCl и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушими CaCl_2 , растворитель упаривали, а остаток дважды кристаллизовали из смеси бензола с гексаном. Выход 1,5 г (48%). Вычислено, %: C 83,4; H 5,05; N 5,40. Найдено, %: C 81,1; H 5,12; N 5,38.

6-(9-Антил)гекса-2,4-диин-1-ол (ДА-5) получали следующим образом. В колбу в токе аргона помещали 0,5 г (2,3 ммоль) 9-пропаргилантрацена, 0,5 г (2,3 ммоль) 9-пропаргилантрацена, 0,005 г CuCl , 2 мл 50%-ного водного раствора этиламина, 15 мл ТГФ и 0,2 г хлорида гидроксиламмония. После гомогенизации смеси, при перемешивании прибавляли за 1 ч раствор 0,5 г 4 ммоль 3-бром-2-пропин-1-ола в 20 мл этанола. Реакционную массу упаривали досуха, остаток растворяли в 100 мл бензола и хроматографировали раствор на колонке (150×30 мм), заполненной силикагелем «Silpearl». Элюент – бензол, выход 0,17 г (25%); $T_{\text{пл}}=153-154^\circ$. Вычислено, %: C 88,9; H 5,19. Найдено, %: C 88,9; H 5,16.

Термическую и радиационную полимеризацию ДА-4 и ДА-5 проводили по методике, описанной в работе [3]. 9-Пропаргилкарбазол синтезировали по методике [5], 9-пропаргилантрацен – по методике [6], 3-бром-2-пропин-1-ол – как в работе [7]. Измерение фотопроводимости и электропроводности ПДА осуществляли по методикам [4, 8]. В работе [8] приведена методика долирования полимеров иодом из газовой фазы. Электронные спектры поглощения поликристаллических пленок полимеров, методика получения которых дана в работе [3], измеряли на спектрофотометре «Acta». Резонансные спектры комбинационного рассеяния (КР) измеряли на приборе «Mole-77». Полимеры, полученные из ДА-3, ДА-4 и ДА-5, обозначены ПДА-3, ПДА-4 и ПДА-5 соответственно. Химические формулы полученных диацетиленов приведены ниже.



Синтезированные ДА полимеризуются в твердой фазе под действием нагревания, γ - и УФ-излучений. При этом образуются окрашенные полимеры. На КР-спектрах ПДА присутствуют полосы сопряженных тройных и двойных связей: для ПДА-1 и ПДА-2 при 2085 и 1460 cm^{-1} , для ПДА-3 при 2100 и 1485 cm^{-1} , для ПДА-4 при 2100 и 1500 cm^{-1} , для ПДА-5 при 2095 и 1495 cm^{-1} , что свидетельствует об ен-иновой структуре полимерных цепей. Для определения конверсии полученные поли-

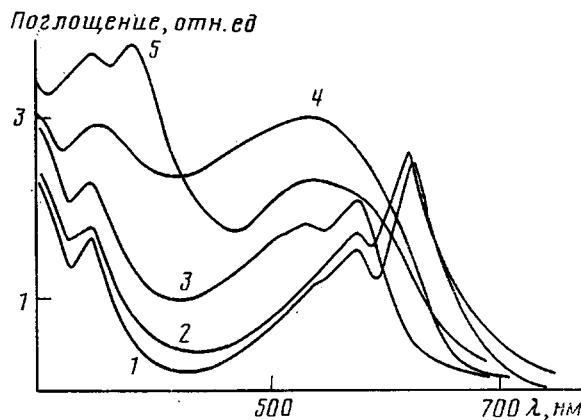


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ПДА-1 (1), ПДА-2 (2), ПДА-3 (3), ПДА-4 (4) и ПДА-5 (5)

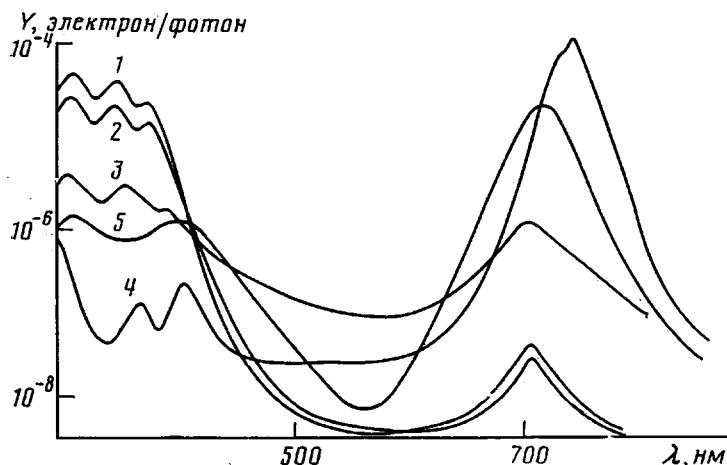


Рис. 2. Спектральные зависимости квантовой эффективности $Y(\lambda)$ фотопроводимости ПДА-1 (1), ПДА-2 (2), ПДА-3 (3), ПДА-4 (4) и ПДА-5 (5). Напряженность электрического поля 10^4 В/см

меры экстрагировали ацетоном от остаточного мономера. У всех полимеров в ходе полимеризации положение полос сопряженных тройных и двойных связей на КР-спектрах не изменяется с увеличением конверсии, что свидетельствует о гетерогенном характере процесса полимеризации [3]. Особенности твердофазной полимеризации ДА-1, ДА-2 и ДА-3 описаны в работах [3, 4]. ДА-4 полимеризуется под действием тепла и γ-облучения; при дозе облучения 150 Мрад конверсия составляет 63 %. ДА-5 менее активен в радиационной полимеризации: при дозе облучения 150 Мрад конверсия составляет 32 %. Для исследований применяли ПДА-4 и ПДА-5, полученные радиационной полимеризацией, вследствие более совершенной структуры полимерных цепей, что следует из электронных спектров поглощения полимеров.

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения поликристаллических пленок ПДА-1 – ПДА-5. Видно, что наиболее длинноволновым максимумом поглощения обладают ПДА-1 и ПДА-2 (630 нм), более коротковолновое поглощение имеет ПДА-3 (590 нм), а длинноволновый максимум поглощения ПДА-1 и ПДА-5 располагается при 550 нм. Положение длинноволнового максимума поглощения ПДА непосредственно связано с совершенством цепи сопряжения и, следовательно, с совершенством кристаллической структуры ПДА. На основании данных электронной спектроскопии можно утверждать о том, что наиболее совершенные структуры имеют ПДА-1 и ПДА-2, а наименее совершенные – ПДА-4 и ПДА-5.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости квантовой эффективности фотопроводимости ПДА-1 – ПДА-5. На спектрах наблюдаются максимумы фотопроводимости в двух областях. Первая группа полос в общих чертах совпадает с полосами поглощения электронодонорных карбазольных и антраценовых заместителей. По нашему мнению, этот максимум связан с «сенсибилизированной» фотопроводимостью [9], которая заключается в переносе электронов от возбужденного электронодонорного заместителя в зону проводимости полимерной цепи и дырки – в валентную зону, что приводит к генерации носителей заряда. Для установления природы максимума на спектрах фотопроводимости, расположенных в области поглощения электронодонорных заместителей, нами были измерены спектры возбуждения ПДА-1, допированного иодом [8].

В этом полимере при взаимодействии его с иодом происходит только образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между иодом и карбазольными группами. Если бы максимум на спектрах возбуждения фотопроводимости был бы обусловлен экситонными процессами, что имеет место, например, в поливинилкарбазоле [10], то допирование иодом приводило бы к резкому возрастанию фотопроводимости в указанном спектральном диапазоне вследствие генерации дополнительных носителей заряда, образующихся при диссоциации фотовозбужденных КПЗ между иодом и карбазольными группами.

Однако фотопроводимость ПДА-1 после допирования его иодом уменьшалась на порядок величины в области поглощения карбазольных групп, что согласуется с механизмом сенсибилизированной фотопроводимости. При образовании КПЗ между иодом и карбазольной группой появляется конкурентный процесс фотопереносу электрона от возбужденного карбазольного заместителя в зону проводимости полимерной цепи – перенос электрона на низшую свободную молекулярную орбиталь иода, что приводит к уменьшению вероятности переноса электрона в полимерную цепь и, следовательно, к уменьшению концентрации носителей заряда в ней. Что касается второго максимума на спектрах возбуждения проводимости, располагающегося за краем оптического поглощения в области 700 нм, то следует отметить увеличение интенсивности этого максимума при переходе от ПДА-1 и ПДА-2 через ПДА-3 к ПДА-4 и ПДА-5. Увеличение интенсивности коррелирует с положением полосы длинноволнового поглощения в изученных ПДА: чем в более коротковолновой области находится максимум экситонного поглощения ПДА, тем интенсивнее длинноволновый максимум на спектрах возбуждения фотопроводимости.

По нашему мнению, интенсивность длинноволнового максимума на спектрах возбуждения фотопроводимости ПДА можно связать с дефектностью полимерных цепей. В полисопряженной структуре дефект цепи сопряжения представляет собой частично некомпланарные *p*-орбитали, что локально меняет зонную структуру цепи. При фотовозбуждении электронов в дефектных областях возможно образование слабосвязанных ионных состояний типа экситонов Ванье [11], распад которых может приводить к генерации носителей заряда. Следует отметить, что подобный процесс должен протекать при энергии фотонов меньшей ширины запрещенной зоны в ПДА.

Чем дефектнее полимерная цепь, тем вероятнее процесс образования ионных состояний в ней под действием света. Этим можно объяснить взаимосвязь дефектности ПДА цепи с интенсивностью длинноволнового максимума на спектрах возбуждения фотопроводимости. Ранее нами был исследован процесс допирования иодом ПДА-1 и ПДА-2 [8]. Установлено, что процесс допирования не ведет к увеличению электропроводности полимеров и увеличению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). Вследствие высокоупорядоченной структуры этих полимеров и благодаря сильному экранированию полимерных цепей объемистыми заместителями взаимодействие с иодом ограничивается образованием КПЗ между карбазольными заместителями и иодом. При допировании иодом ПДА-4 наблюдается иная картина. Электропроводность ПДА-4 при до-

пировании иодом возрастает от 10^{-15} Ом $^{-1}$ /см до 10^{-8} Ом $^{-1}$ /см, при этом концентрация ПМЦ возрастает в 15 раз. При экстракции метанолом образцов ПДА-4, допированных иодом, на электронных спектрах поглощения полученного экстракта наряду с полосой поглощения молекулярного иода наблюдается полоса при 360 нм, соответствующая ионам I_3^- . Кроме того, в КР-спектрах допированного ПДА-4 присутствует полоса 108 см $^{-1}$, обусловленная триiodид-ионами. При взаимодействии ПДА-4 с иодом происходит перенос электронов от полисопряженной полимерной цепи к молекулам иода, при этом в полимерной цепи образуются катион-радикальные проводящие состояния, дающие вклад в сигнал ЭПР.

Допирование иодом ПДА-5 ведет к росту электропроводности полимера от 10^{-15} до 10^{-11} Ом $^{-1}$ /см. Однако в электронном спектре поглощения метанольного раствора, полученного при экстракции метанолом допированных образцов ПДА-5, отсутствует полоса поглощения триiodид ионов (360 нм) и концентрация ПМЦ в ходе допирования растет только в 1,5 раза. На КР-спектрах допированного ПДА-5 имеются полосы в низкочастотной области при 220 и 170 см $^{-1}$, что соответствует молекулярному иоду и КПЗ антрацен – иод соответственно. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что в ПДА-5 не происходит взаимодействия иода с полимерными цепями, а процесс ограничивается образованием КПЗ антрацен – иод. Наблюдающееся увеличение электропроводности допированного ПДА-5 связано с образованием КПЗ антрацен – иод, электропроводность которого составляет как раз 10^{-11} Ом $^{-1}$ /см [12].

Интересно отметить тот факт, что несмотря на очевидное сходство химических структур ПДА-4 и ПДА-5, а также приблизительно одинаковую степень дефектности полимерных цепей (судя по данным электронных спектров поглощения), процесс их взаимодействия с иодом проходит по-разному. В первом случае происходит взаимодействие иода с полимерной цепью, тогда как во втором случае процесс ограничивается образованием КПЗ между иодом и антраценовой группой. На наш взгляд, это различие может быть связано с существенной разницей в электроно-донорных свойствах карбазольной и антраценовой групп. Между положением полосы перекоса заряда и энталпиией образования КПЗ существует прямая пропорциональность [13].

Исходя из этого и принимая во внимание, что полоса переноса заряда КПЗ карбазол – иод находится при 3,12 эВ, а КПЗ антрацен – иод при 2,6 эВ и используя экспериментальные данные об энталпиях образования КПЗ и положениях полос переноса заряда, приведенных в работе [13], получим, что разница энталпий образования КПЗ антрацен – иод и карбазол – иод составит 0,15 эВ. Это соответствует отношению констант диссоциации КПЗ в 100 раз. Энталпия образования КПЗ антрацен – иод составляет 0,6 эВ, а энергия взаимодействия иода с ПДА цепью, согласно нашим оценкам 0,5 эВ. Так как это величины одного порядка, отношение констант диссоциации 100 должно приводить к соответствующему изменению концентрации иода вблизи полимерной цепи. На наш взгляд, это может являться причиной затрудненности допирования цепей в ПДА-5. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что допирование полимерных цепей в ПДА может быть затруднено как структурными особенностями кристаллической решетки, так и химической природой заместителей в ПДА.

Однако возможен альтернативный подход к допированию вообще и допированию ПДА в частности. Он заключается в синтезе полимера, имеющего в своем составе атом иода, отщепление которого при том или ином воздействии на полимер приводило бы к выделению иода по всему объему образца, облегчая тем самым допирование цепей и не нарушая в существенной степени кристаллическую структуру ПДА. Подобная попытка проведения «внутреннего» допирования ПДА была описана в работе [4]. При твердофазной полимеризации ДА-3 образовывался ПДА-3 и происходило частичное выделение иода как при термической, так и при радиационной полимеризации. ПДА-3 имеет необычно шир-

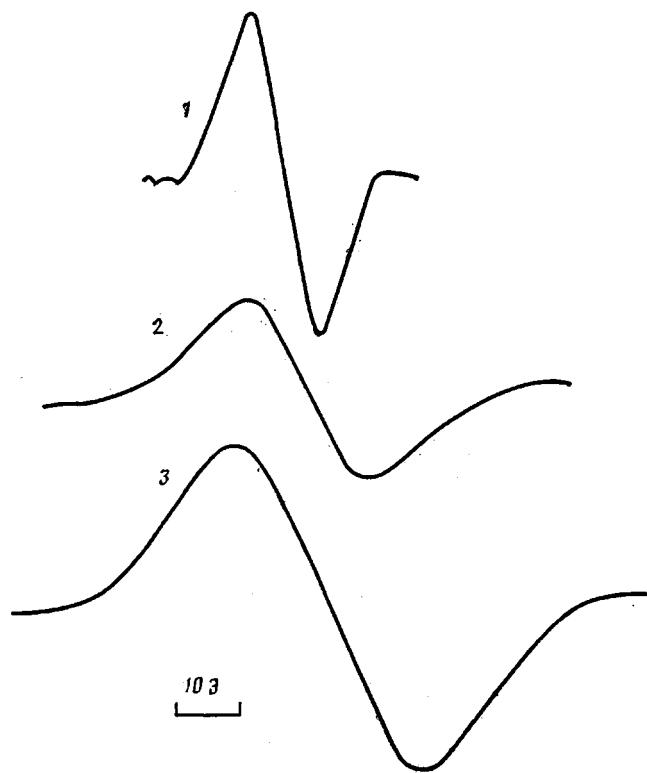
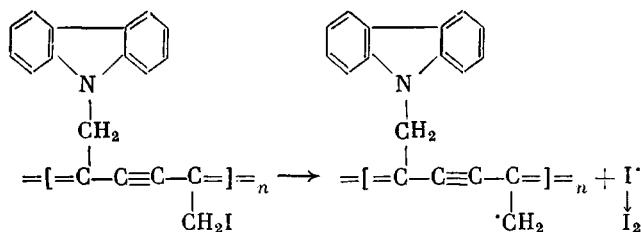


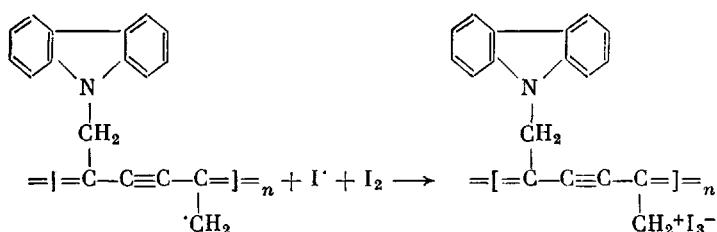
Рис. 3. Спектры ЭПР ПДА-1 (1), ПДА-3 (2) и метилаллильного радикала (3) [14]

кий сигнал ЭПР (20 Гц) по сравнению с шириной сигналов ЭПР в полидиацетиленах (5–10 Гц). Сигнал ЭПР в ПДА обусловлен дефектами сопряжения полимерной цепи.

На рис. 3 представлены для сравнения ЭПР спектры ПДА-1, ПДА-3, а также спектр метилаллильного радикала [14]. Широкий сигнал ЭПР в ПДА-3 связывается нами с тем, что при отщеплении иода в ходе полимеризации ДА-3 образуются радикалы аллильного типа сопряженные с полимерной цепью



Полученный иодсодержащий ПДА-3 имеет электропроводность 10^{-13} Ом⁻¹/см; на КР-спектре полимера присутствуют полосы при 220, 179 и 108 см⁻¹, связанные с молекулярным иодом, КПЗ карбазол – иод и ионом I_3^- соответственно. Процесс образования трииодид ионов может быть представлен следующей схемой:



Таким образом, осуществляется «внутреннее» донирование ПДА цепи. Сравнительно небольшое увеличение электропроводности в ПДА-3, донированным «внутренним» способом, по сравнению, например, с ПДА-4, донированным иодом из газовой фазы, обусловлено, на наш взгляд, тем, что проводящие состояния в ПДА-3 обладают меньшей подвижностью, чем проводящие состояния в классических полисопряженных системах.

Что касается электропроводности донированных ПДА, следует отметить довольно низкий ее уровень по сравнению с такими проводящими полимерами, как поликаетилен, поли-*n*-фенилен, полианилин и полипиррол. Основной причиной низкой электропроводности донированных ПДА является, по нашему мнению, слабое межцепное взаимодействие в этих полимерах, связанное с наличием объемных заместителей, что затрудняет межцепной перенос заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ukrainchii N.* // Phys. Stat. Sol. B-Basic Res. 1981. V. 106. № 1. P. 55.
2. *Bloor D., Stevens G.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 4. P. 703.
3. *Фомин С. М., Флерова А. Н., Булгаровская И. В., Возжениников В. М., Заводник В. Е., Козлова Н. В., Герасимов Г. Н., Телешов Э. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 406.
4. *Фомин С. М., Стас А. И., Герасимов Г. Н., Булгаровская И. В., Возжениников В. М., Козлова Н. В., Телешов Э. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1823.
5. *Фомин С. М., Флерова А. Н., Герасимов Г. Н., Телешов Э. Н.* А. с. 1384578 СССР // Б. И. 1988. № 12.
6. *Hatch F., Blankenstein E., Chu S.* // J. Organ. Chem. 1958. V. 23. № 3. P. 397.
7. *Skowronski R., Chodkiewicz W.* // Comp. Rend. 1960. V. 251. № 4. P. 547.
8. *Фомин С. М., Стас А. И., Герасимов Г. Н., Булгаровская И. В., Козлова Н. В., Возжениников В. М., Телешов Э. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 132.
9. *Lochner K., Bassler H., Sebastian L., Weiser G., Wegner G., Enkelmann V.* // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 78. № 2. P. 366.
10. *Penwell R., Ganguly B., Smith T.* // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1978. V. 13. № 1. P. 63.
11. *Tani T., Grant P., Gill W., Street G., Clarke T.* // Solid State Commun. 1980. V. 33. № 5. P. 499.
12. *Labes M., Rudyg O.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 14. P. 2055.
13. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* Донорно-акцепторная связь. М., 1963. 397 с.
14. *Maas K., Volman D.* // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 60. № 7. P. 1202.

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

Поступила в редакцию
26.12.90

S. M. Fomin, G. N. Gerasimov, A. I. Stash, V. M. Vozzhennikov,
I. V. Bulgarovskaya, E. N. Teleshov

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYDIACETYLENES HAVING THE ELECTRONODONOR SUBSTITUENTS

Summary

New anthracene- and carbazole-containing diacetylenes have been synthesized and their solid-phase polymerization resulting in corresponding polydiacetylenes having the ene-ene structure of the polymer chain has been performed. Doping of polydiacetylene with iodine is shown to depend on the degree of its ordering and on the nature of the electronodonor substituent. The maximum in excitation spectra of photoconductivity of polydiacetylene beyond the fundamental optical absorption is observed. The process of «internal» doping of polydiacetylene with iodine is described — the polymerization of iodine-containing diacetylene is accompanied by partial separation of iodine resulting in doping of the formed polymer. The maximum in excitation spectra of photoconductivity of polydiacetylene disposed in the region of absorption of electronodonor groups is related with the «sensitized» photoconductivity including the electron transfer from the excited electronodonor substituent into the conductivity zone of the polydiacetylene chain.