

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 4, с. 551–559

СИНТЕЗ

УДК 541.64:542.954

ЦИКЛОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПИРЕНА С ПИРОМЕЛЛИТОВЫМ ДИАНГИДРИДОМ

© 2002 г. Т. Г. Ермакова*, А. А. Максимов*, Л. Я. Царик**,
Л. Н. Белоногова**, Т. И. Вакульская*, Г. А. Гаврилова*,
Н. В. Афанасьев***, Л. В. Мухаева***, М. Г. Воронков*

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Иркутский государственный университет
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 126

***Иркутский государственный технический университет
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Поступила в редакцию 16.04.2001 г.

Принята в печать 02.10.2001 г.

Циклополиконденсацией пиромеллитового диангидрида с пиреном в расплаве в присутствии хлорида цинка синтезированы неплавкие, нерастворимые, черные порошкообразные полиаценхиноны, макромолекулы которых построены из конденсированных ароматических циклов, связанных хиноидными фрагментами. Методами РСА, сканирующей электронной микроскопии, ИК- и ЭПР-спектроскопии установлено лестничное строение этих полимеров и слоистая упаковка элементов аморфной структуры. Определены параметры диэлектрических спектров в синтезированных полиаценхинонах. Область дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости связана с межслойной поляризацией проводящих доменов. Полимеры отличаются высокой термостойкостью (900°C), электропроводностью порядка 10^{-7} – 10^{-3} См/м и парамагнетизмом (узкие синглеты, соответствующие концентрациям парамагнитных центров 10^{19} – 10^{20} спин/г).

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1, 2] конденсацией ароматических углеводородов с пиромеллитовым диангидридом были получены полимеры с полупроводниковыми свойствами. Благодаря своей уникальной структуре и электрофизическим свойствам, присущим полимерам с системой сопряженных связей (парамагнетизм, электропроводность, фотопроводимость, термостойкость и т.д.) [3, 4], высокомолекулярные соединения такого типа до сих пор привлекают внимание широкого круга исследователей [5–12]. За последние 5 лет значительно увеличилась информация о различных аспектах химии и физики новых полупроводниковых полихинонов и по уточнению существующих представ-

лений о транспорте носителей заряда по молекулярной цепи с сопряженными связями [13–18]. Полиаценхиноны являются новыми модельными структурами, используемыми для решения теоретических проблем переноса заряда в полимерах [19–21]. В этой связи открывается широкая перспектива их применения в молекулярной электронике [22].

Мы поставили своей целью исследовать химическое строение, надмолекулярную структуру и электрофизические свойства полиаценхинонов (ПАХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАХ получали по известному методу [1] циклополиконденсацией в расплаве пирена с пиромеллитовым диангидридом (ПМА) в присутствии хлорида цинка. Пирен (ч.) перекристаллизовыва-

E-mail: khal@irioch.irk.ru (Халиуллин Алексей Калимуллович).

ли из бензола, $T_{пл} = 154^\circ\text{C}$. ПМА (фирма "Merck-Schuchardt"), хроматографически чистый, $T_{пл} = 285^\circ\text{C}$. Хлорид цинка использовали без предварительной очистки, обезвоживали нагреванием до 300°C . Все операции проводили в атмосфере сухого аргона. В отличие от ранее опубликованных данных [1], выход полимеров в оптимальных условиях достигал 96% (300°C , 10 ч).

Смесь пирена (0.1 моля), ПМА (0.1 моля) и ZnCl_2 (0.2 моля) тщательно растирали в агатовой ступке и помещали в стеклянную, продуваемую аргоном ампулу, которую запаивали и нагревали при заданных температуре и времени. Реакционную смесь быстро охлаждали, вскрывали ампулу и продукт промывали водным раствором соляной кислоты, дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора, а затем экстрагировали бензолом и метанолом в аппарате Сокслета.

ИК-спектры полимеров (таблетки с KBr) получали в области $(4000-400)\text{ см}^{-1}$ на спектрометрах "Specord IR-75" и "Specord M-82". Для рентгеноструктурного анализа ПАХ использовали дифрактометр ДРОН-3М на CuK_α -излучении. Электронно-микроскопическое исследование осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре SE/X-2547 ("Радиопан", Польша) с чувствительностью 5×10^{10} спин/г.

Концентрацию парамагнитных центров считывали по ранее описанной методике [23] с использованием калиброванных стандартов и номограммы двойного интегрирования производной линии поглощения [24]. Термограммы ПАХ получали на дериватографе OD-102, фирма МОМ (Венгрия) в интервале $20-900^\circ\text{C}$, скорость нагревания 5 град/мин , чувствительность по DTG – 1/3.

Диэлектрические спектры ПАХ записывали в диапазоне частот $100\text{ Гц} - 35\text{ МГц}$ на специальной установке, состоящей из моста переменного тока Р-571, измерителя добротности Е9-4. Из-за высокой проводимости полимеров (10^{-3} См/м) для исключения систематической погрешности по углу потерь применяли метод замещения. Образцы ПАХ исследовали в виде таблеток толщиной $0.1-0.3$ и диаметром 2.5 мм , полученных прессованием при давлении 0.4 ГПа в плексигласовой обойме, используемой затем в качестве держателя образца, а стальные плунжеры длиной 12 мм – в качестве электродов. Для оценки проводимости ПАХ как более надежного параметра полимера, свободного от возможного влияния сопротивления контакта между зернами и электродов с образцом, дополнительно исследовали диэлектрические спектры смеси полимеров с парафином.

Образцы (таблетки диаметром 8 или 20 мм) готовили смешением тонкого высокодисперсного порошка полимера (размер частиц 1 мкм) с расплавленным парафином в весовом отношении $1 : 10$. Для включения образца в электрическую цепь к латунным электродам припаивали соединительные проводники из бронзовой жести толщиной 0.1 , шириной 2 и длиной 15 мм . Емкость образцов выбирали равной $10-12\text{ пФ}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние температуры ($100-300^\circ\text{C}$), продолжительности реакции ($5\text{ мин}-10\text{ ч}$), содержания хлорида цинка при эквимольном соотношении ПМА и пирена на процесс поликонденсации, выход, состав и электрофизические свойства образующихся ПАХ.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что при увеличении длительности конденсации и содержания ZnCl_2 в исходной смеси, выход ПАХ повышается и достигает максимального (96%) при соотношении исходных реагентов $1 : 1 : 2$, температуре 300°C , времени 10 ч . Поликонденсация пирена с ПМА начинается при более низкой температуре – 200°C , но с незначительной скоростью. Выход полимера при 200°C за 5 ч составил 40%, при 250°C – 60%, при 300°C – 80%. Реакция при 60°C приводит к ярко окрашенным продуктам, которые, вероятно, являются комплексами с переносом заряда между ПМА и пиреном. Данные элементного анализа синтезированных ПАХ указывают на отсутствие в них остатков катализатора. Соотношение фрагментов пирена и ПМА в элементарном звене полимеров составило $2 : 1$. При низкой степени превращения (10 мин) образуются полимеры с соотношением звеньев $1 : 1$.

Исследуемые ПАХ – черные, неплавкие порошки. Они нерастворимы в обычных органических растворителях, соляной и серной кислотах, а также в системах нитробензол–кислота Льюиса [25]. Это, вероятно, обусловлено жесткостью структур, увеличивающейся с ростом степени конденсации.

В ИК-спектрах ПАХ наблюдается высокий фон поглощения во всей исследованной области $4000-400\text{ см}^{-1}$. Усиление фонового поглощения и размытость структурных полос проявляются с увеличением продолжительности синтеза и температуры реакции, что, вероятно, связано с меж- и внутримолекулярным структурированием цепей макромолекул. Интенсивная полоса хиноидного карбонила в ПАХ $\nu(\text{C}=\text{O})\ 1730\text{ см}^{-1}$ смещена в низкочастотную область по сравнению с полосами поглощения $1779, 1854\text{ см}^{-1}$ валентных коле-

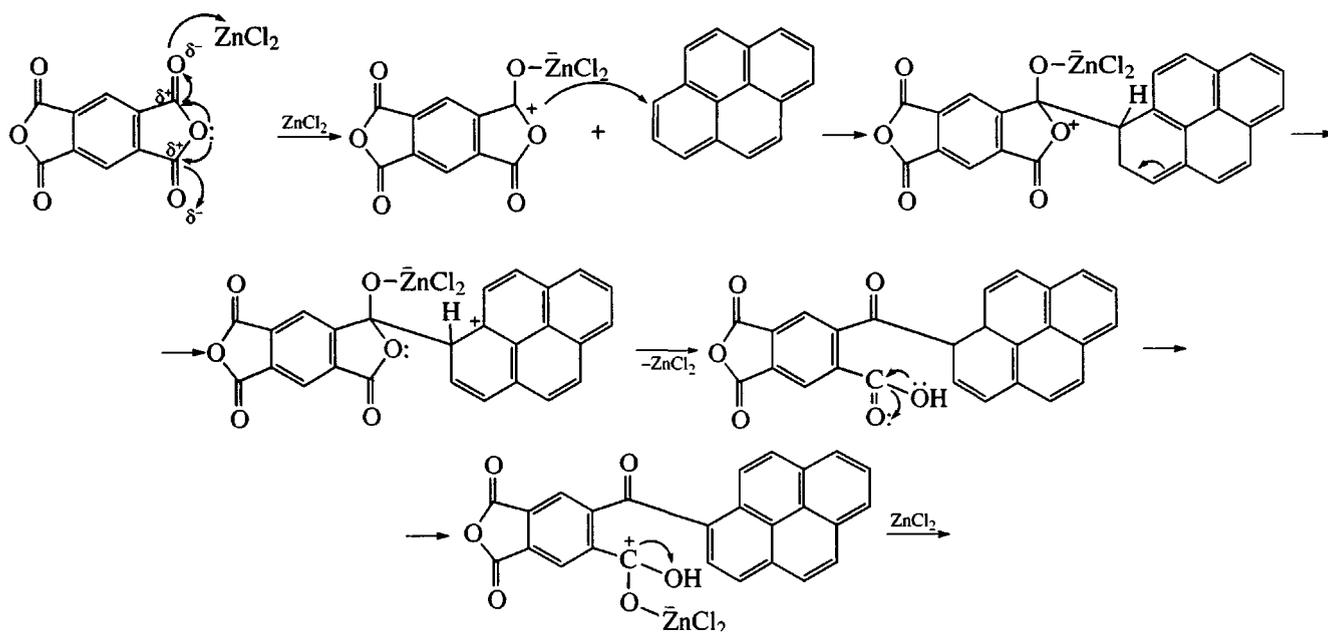
Условия синтеза и электрофизические свойства полиацетинонов

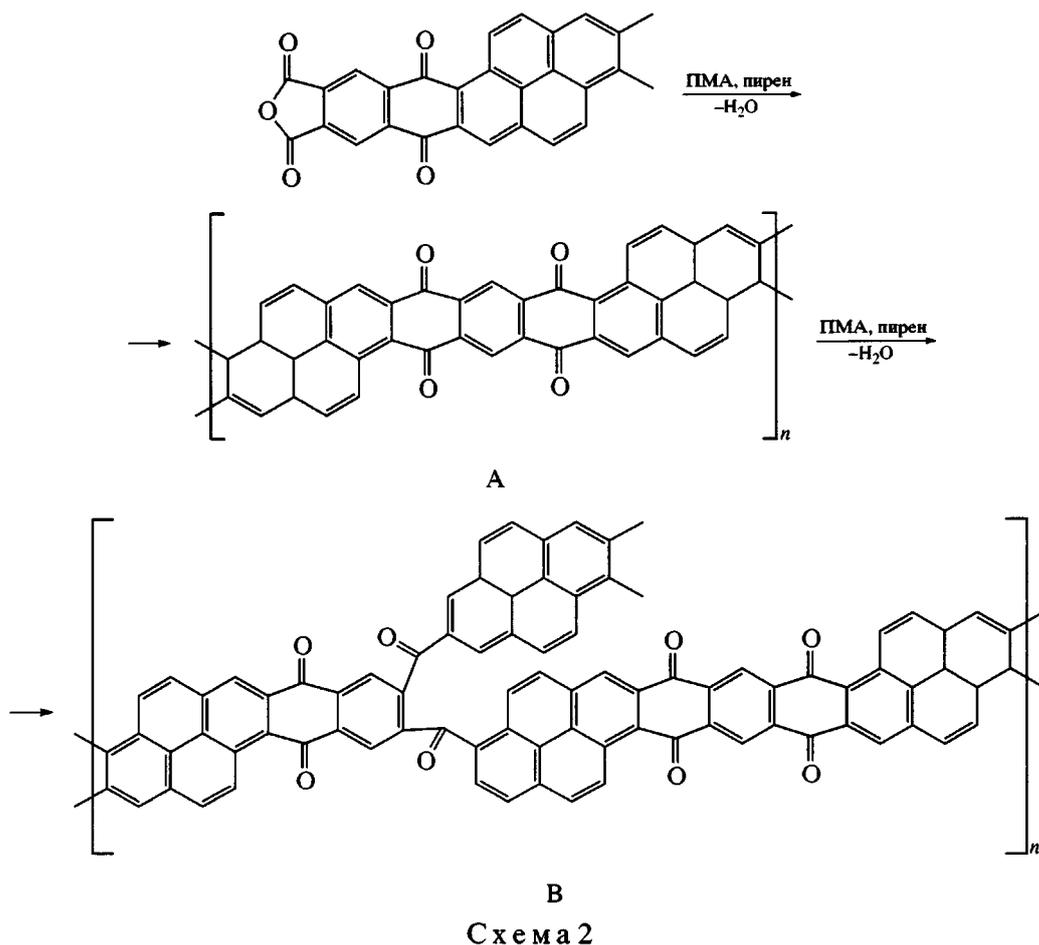
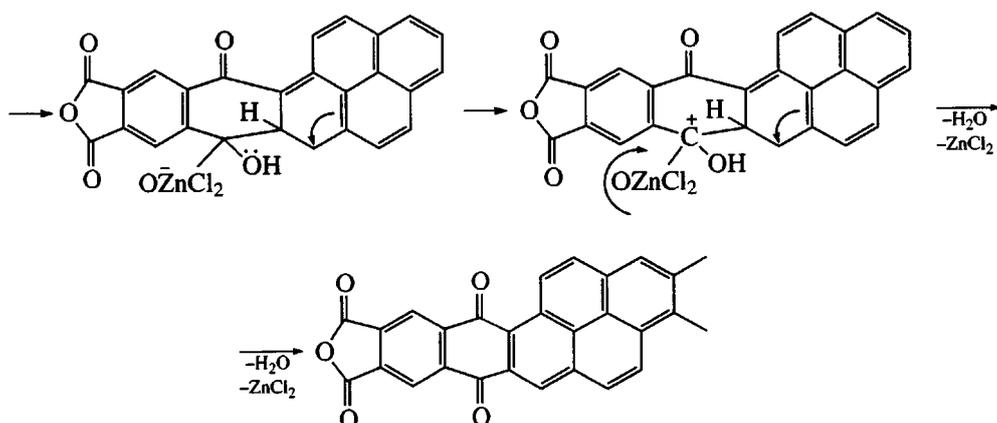
Опыт, №	ПМА : пирен : ZnCl ₂	Время реакции, мин	Выход, %	Найдено, %				ЭПР			σ, См/м
				С	Н	Cl	О	$N \times 10^{20}$, спин/г	ΔH, Э	g-фактор	
1	1 : 1 : 2	5	5	89.86	5.90	0.41	4.24	0.24	4.5	2.0026	2.5×10^{-7}
2	1 : 1 : 2	10	6	79.59	3.17	1.49	15.75	1.1	3.3	2.0037	1.58×10^{-7}
3	1 : 1 : 2	20	26	84.41	3.9	1.81	9.82	3.3	2.4	2.0031	3.98×10^{-4}
4	1 : 1 : 2	40	30	84.46	3.26	1.7	10.58	4.2	2.4	2.0032	2.5×10^{-5}
5	1 : 1 : 2	60	39	83.16	2.95	2.26	11.3	2.6	2.9	2.0032	1.26×10^{-3}
6	1 : 1 : 2	180	60	83.16	3.21	1.22	12.41	5.3	2.4	2.0032	6.31×10^{-4}
7	1 : 1 : 2	300	80	83.41	3.42	0.97	12.20	3.0	3.1	2.0031	1.58×10^{-3}
8	1 : 1 : 2	600	96	83.99	3.42	1.32	11.27	5.7	2.4	2.0029	7.9×10^{-4}
9	1 : 1 : 1	300	70	66.50	2.99	4.75	25.19	0.2	1.4	2.0029	—
10	1 : 1 : 0.5	300	43	72.10	4.32	2.2	21.38	0.2	2.4	2.0032	—
11	1 : 1 : 0.25	300	11	87.69	4.8	1.32	6.19	0.2	2.0	2.0040	—

баний карбонильных групп в ПМА. Такое смещение полос поглощения хиноидного карбонила и широкие полосы поглощения сопряженных двойных связей в области 1530–1650 см⁻¹ в ПАХ указывают на наличие сильного сопряжения вдоль полимерной цепи. Полосы в области 700–830 см⁻¹ отвечают неплоским деформационным колебаниям СН бензольного кольца различных типов замещения. Широкие интенсивные полосы в об-

ласти 1100–1300 см⁻¹ с максимумом при 1220 см⁻¹, по всей вероятности, соответствуют скелетным колебаниям ароматического кольца с участием связей С=C, углов ССН и ССС в молекулах ПАХ, аналогичных по природе полос скелетных колебаний молекулы пирена (1120 см⁻¹).

Образование ПАХ из ПМА и пирена – это типичная реакция Фриделя–Крафтса:





Хлорид цинка в этом процессе используется в стехиометрическом отношении к ПМА. Каждая молекула его может принимать участие в реакционном акте многократно на всех стадиях процесса (схема 1). На ранней стадии реакции хлорид цинка действует как кислота Льюиса, образуя комплекс с карбонильной группой ПМА. Ацилирующим агентом является ПМА, который конденсируется с пиреном с образованием последовательно линейных

низкомолекулярных циклических продуктов – димеров, тримеров и т.д. Далее протекает циклизация, приводящая к ароматическим конденсированным более сопряженным системам, включающим шестичленные циклы бензоидной и хиноидной структур по приведенным реакциям. В процессе поликонденсации формируется полимерная цепь, длина которой возрастает (схема 1) с образованием лестничной конфигурации. При глубоких сте-

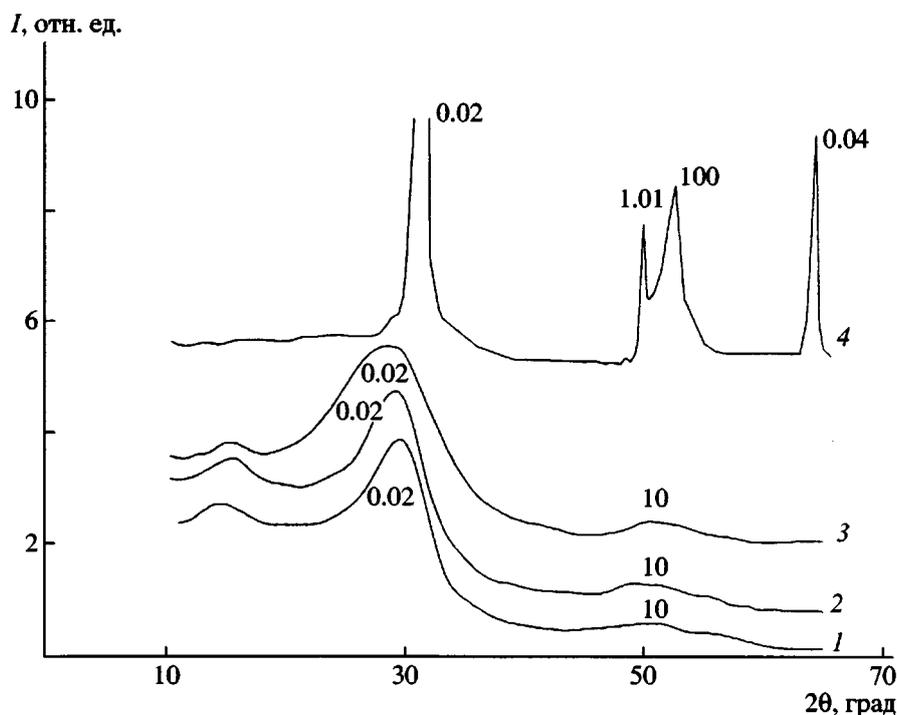


Рис. 1. Рентгенограммы ПАХ (1, 2) и модельных объектов – кокса (3) и электродного графита (4). Время реакции 5 (1) и 10 ч (2).

пенях превращения полимерные цепи достигают достаточно большой длины (схема 2А). При этом также, видимо, может происходить разветвление молекулярных цепей и их связывание между собой с образованием сетчатых структур (схема 2В). Жесткоцепные макромолекулы ПАХ из-за весьма ограниченного набора конформаций могут упаковываться параллельно за счет поперечного сшивания своих макроцепей, причем каждая из них в основном граничит по всей своей протяженности с подобными себе соседними цепями.

ПАХ обладают парамагнетизмом и дают в спектрах ЭПР интенсивные узкие синглеты, соответствующие концентрациям парамагнитных центров 2.4×10^{19} – 5.7×10^{20} спин/г. Величина g -фактора несколько отличается от значения для свободного электрона и соответствует наличию некоторого вклада спин-орбитальных взаимодействий. Ширина линий уменьшается с увеличением концентраций парамагнитных центров (таблица), что свидетельствует о заметном вкладе в релаксационные процессы спин-спиновых обменных взаимодействий. Спектры ЭПР указывают на наличие в полимерах развитой системы сопряженных связей. При хранении образцов ПАХ на воздухе сигналы ЭПР уширяются, но количество парамагнитных центров остается неизменным. Это свидетельствует о физической природе взаимодействия

полимеров с кислородом воздуха (взаимодействие поляронов с триплетными молекулами кислорода) [26]. Сигналы ЭПР образцов, полученных при 300°C , характеризуются симметричной лоренцевой формой линии, характерной, как правило, для полимеров с энергетически неэквивалентными хиноидными и бензоидными формами [27]. Образцы, содержащие парамагнитные центры в концентрации свыше 10^{21} спин/г, по-видимому, имеют графитоподобную структуру, что согласуется с данными рентгеноструктурного и электронно-микроскопического исследования, свидетельствующими о графитоподобной, слоистой структуре ПАХ. При варьировании условий синтеза ПАХ характеристики сигналов ЭПР существенно различаются (таблица). Вероятно, это связано с изменением природы парамагнитных центров [28, 29].

По данным РСА, отсутствие трехмерного решетчатого отражения указывает на некристаллическое состояние полимеров. Кривые рассеяния ПАХ характеризуются тремя гало с межплоскостными расстояниями, оцененными по максимумам: $d_1 = 7.044, 6.968 \text{ \AA}$; $d_2 = 3.458, 3.464 \text{ \AA}$; $d_3 = 2.102, 2.114 \text{ \AA}$ для полимеров, полученных в течение 5 и 10 ч соответственно (рис. 1). Характер интерференционных картин ПАХ (кривые 1, 2) идентичен наблюдаемому у кокса (кривая 3). На дифрактограммах полимеров наблюдаются размытые ли-

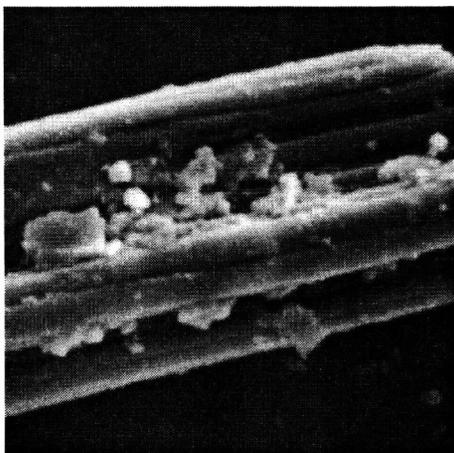


Рис. 2. Электронная микрофотография ПАХ на предельной глубине превращения. $\times 36000$.

нии, приблизительно соответствующие линиям графита (кривая 4) с индексами 002 и 100. Расстояние между слоями в элементарной ячейке в направлении оси равно 3.3538 \AA . Полоса двумерной интерференции с индексами 10, отвечающая периоду 2.1 \AA , свидетельствует о наличии конденсированных ароматических ядер в молекулах полимера. Полоса с индексами 0.02 с периодом 3.46 \AA указывает на образование пакетов плоских гексагональных сеток из атомов углерода в параллельных слоях, но не везде одинаковым образом ориентированные. Размытость обеих дифракционных полос на дифрактограммах полимера свидетельст-

вует об относительно малом размере систем из конденсированных ароматических ядер в пакетах. Для ПАХ значение межплоскостного расстояния d_{002} составляет 3.46 \AA , что близко для кокса каменноугольного пека (3.47 \AA) [30]. Высота пачки слоев $Z_c = 0.9\lambda/b\cos\theta$, где λ – длина волны излучения, \AA ; b – физическая полуширина линии 002, рад; θ – угол дифракции, град. Размер высоты слоя составляет 1.4 \AA . Это указывает на то, что в пакет объединено четыре–пять слоев гексагональных сеток углеродных атомов. Третье гало ($d_3 = 2.102, 2.114 \text{ \AA}$) малой интенсивности на дифрактограммах ПАХ, возможно, связано с образованием надмолекулярной структуры ПАХ [31]. Таким образом, строение ПАХ характеризуется слоистой упаковкой молекулярных цепей, представляющих плоскостные ароматические элементы.

По данным электронной микроскопии поверхность образцов ПАХ построена из слоевых образований стержневидной формы диаметром 0.28 мкм (рис. 2). На ранних стадиях процесса формируются мелкие неправильной формы первичные зародыши.

Синтезированные полимеры отличаются высокой термостойкостью. Как видно из рис. 3, термогравиметрические кривые для всех ПАХ идентичны. Потеря массы при 450°C составляет около 8%. Это, вероятно, результат удаления летучих продуктов (CO_2); полимеры приобретают полиаценовое строение. При дальнейшем нагревании поли-

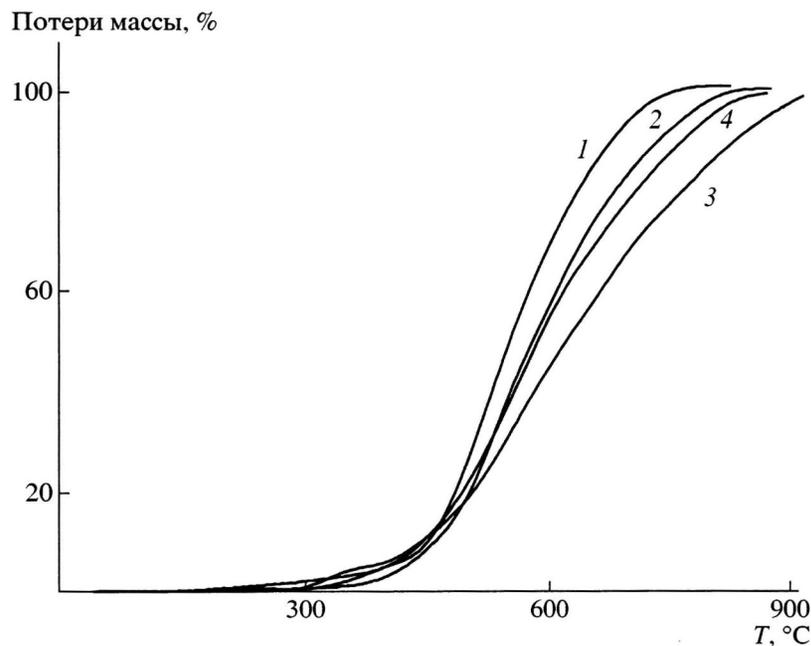


Рис. 3. Термограммы ПАХ, полученных при продолжительности синтеза 40 (1), 180 (2), 300 (3) и 600 мин (4).

аценов вплоть до 900°C масса постепенно уменьшается. При 600°C сохраняется еще 50% начальной массы. Такое поведение при нагревании характерно для полимеров, у которых в процессе деструкции образуются термостойкие продукты вследствие формирования жестких сеток. Повышенную термостойкость ПАХ лестничного строения придает реализуемый в них принцип многократных связей, что ранее наблюдалось Tessler [32] на примере моделей, состоящих из конденсированных ароматических циклов.

Диэлектрические свойства ПАХ изучены методом диэлектрической спектроскопии. С целью устранения барьерных эффектов поляризации и определения параметра σ_n – наиболее вероятного значения электропроводности доменов – получены диэлектрические спектры смеси ПАХ с парафином (рис. 4). Для расчета значения σ_n применяли формулу [33]

$$\sigma_n = 2\pi\nu'_m \epsilon_0 \left[\epsilon_1 - \epsilon_2 + \frac{\epsilon_2}{(1-\nu)N} \right]$$

Здесь $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м, $\epsilon_1 = 4$ – диэлектрическая проницаемость ПАХ, измеренная при высоких частотах, $\epsilon_2 = 2$ – диэлектрическая проницаемость парафина, ν – концентрация полимера в смеси, $N = 1/3$ – коэффициент деполяризации домена. При этом обнаружено возрастание величины σ_n с увеличением длительности синтеза до 1 ч. Дальнейший рост этого параметра не наблюдается, что, вероятно, вызвано прекращением роста эффекта сопряжения в макромолекулах.

Ранее [34] нами обнаружена сложная структура диэлектрического спектра, в котором наблюдалось три области дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Первая область дисперсии в диапазоне низких и звуковых частот объяснена межслойной поляризацией [34], связанной с барьером Шоттки; вторая область в диапазоне звуковых и ультразвуковых частот связана с поверхностным барьером; третья область в диапазоне радиочастот объяснена межслойной поляризацией трехмерных проводящих доменов. Для устранения барьера Шоттки и первой области дисперсии использована методика, предложенная в работе [35]. Для ликвидации поверхностного барьера образца ПАХ диэлектрический спектр получали непосредственно после прессования полимера. При этом ожидалось, что кроме третьей области дисперсии, возможно проявление объемной составляющей второй области, связанной с поверхностными барьерами в зернах образца. Инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon'$ в этой области по порядку равен 10^2 – 10^3 , а в третьей об-

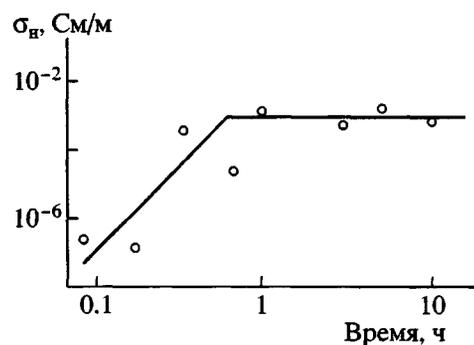


Рис. 4. Зависимость наиболее вероятного значения проводимости σ_n зерен полиаценхинона от продолжительности синтеза.

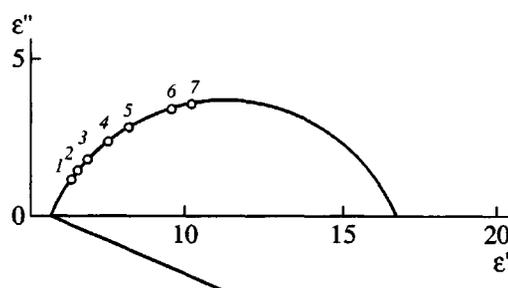


Рис. 5. Круговая диаграмма ПАХ (образец 6). Частота электрического поля 10 (1), 5 (2), 4 (3), 2 (4), 1.2 (5), 0.9 (6) и 0.5 МГц (7).

ласти – на порядок меньше [34]. Однако в спектрах полученных полимеров обнаружена единственная область дисперсии с $\Delta\epsilon'$, близким к 10, объясняемая межслойной поляризацией зерен на основании оценки времени релаксации по модели зерен – прослоек и характерного поведения этой области при заполнении парафином пространства между зернами.

На рис. 5 и 6 представлены круговая диаграмма и дисперсионные графики полиаценхинона с временем синтеза 3 ч. Теоретическое значение частоты ν_m максимума коэффициента потерь ϵ''_m определено по формуле [10]

$$\nu_m = \frac{\sigma_n}{8\pi\epsilon_0\Delta\epsilon' \sin \alpha \frac{\pi}{2}}$$

Здесь σ_n – наиболее вероятное значение электропроводности зерен в статистическом распределении, определяемое по частоте ν'_m максимума коэффициента потерь смеси порошка полиаценхинона с парафином (рис. 7) и α – параметр распределения времени релаксации.

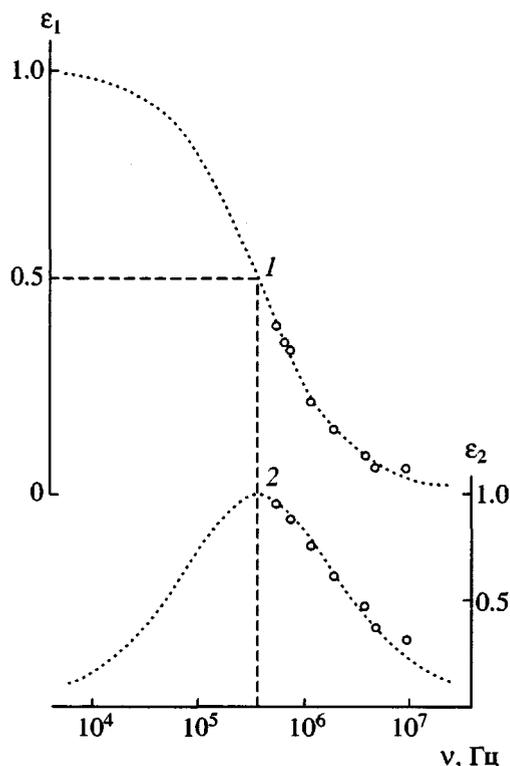


Рис. 6. Дисперсионный график ПАХ (образец 6), построенный по данным рис. 5. Параметр распределения времени релаксации $\alpha = 0.75$. $1 - \epsilon_1 = \frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\Delta\epsilon'}$ при $\Delta\epsilon' = 11.05$ и $\epsilon'_\infty = 5.75$; $2 - \epsilon_2 = \epsilon''/\epsilon''_m$ при $\epsilon''_m = 3.8$.

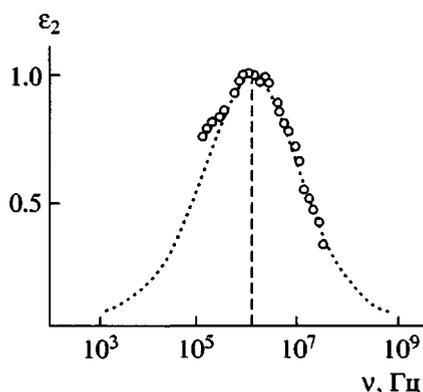


Рис. 7. Дисперсионный график смеси ПАХ (образец 6) с парафином. Параметр распределения времени релаксации $\alpha = 0.6$. $\epsilon''_m = 0.148$.

Пропитка парафином образца ПАХ привела к увеличению $\Delta\epsilon'$ в ~ 2 раза и к уменьшению ν_m в согласии с моделью зерен-прослоек.

Обнаруженный механизм поляризации в ПАХ ранее не наблюдался, что мы объясняем существ-

венной ролью поверхностных состояний, захватывающих электроны и удерживающих их в течение времени, значительно превышающего время релаксации межслойной поляризации зерен. Поэтому при создании внешнего электрического поля перенос заряда между зернами устанавливается лишь спустя указанное время жизни электрона в ловушке. Большие значения инкремента диэлектрической проницаемости можно объяснить образованием поверхностных барьеров в зернах [34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pohl H.A., Engelhardt E.H. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 2085.
2. Lee C. Dunn, Ford W.T., Hilal N., Vijayakumar P.S., Pohl H. A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 2243.
3. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А., Карпачева Г.Н., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
4. Богуславский Л.М., Ванников А.В. Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
5. Blazso M., Jakab E., Szekely T., Plage B., Schuulten H-R. // Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 3. P. 1027.
6. Qingquan L., Yong F., Shufa S. // Solid State Commun. 1991. V. 79. № 11. P. 995.
7. Иржак В.И. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 6. С. 598.
8. Афанасьев Н.В., Мухаева Л.В., Воронков М.Г., Ермакова Т.Г. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 2. С. 180.
9. Афанасьев Н.В., Мухаева Л.В., Воронков М.Г., Ермакова Т.Г. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 5. С. 614.
10. Афанасьев Н.В., Афанасьева Р.В., Мухаева Л.В., Воронков М.Г., Ермакова Т.Г. // Докл. РАН. 1999. Т. 364. № 2. С. 181.
11. Yamamoto T., Etori H., Kanbara E. // Synth. Met. 1995. V. 69. P. 529.
12. Криничный В.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 6. С. 564.
13. Yamamoto T., Etori H. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3371.
14. Yamamoto T., Shiraishi K. // Chem. Lett. 1998. № 9. P. 895.
15. Muramatsu Y., Yamamoto T. // Chem. Lett. 1997. № 7. P. 581.
16. Etori H., Kanbara T., Yamamoto T. // Chem. Lett. 1994. P. 461.

17. Shufa S., Yong F., Zhigang T., Chuncheng H., Yuqing L., Xuebing F., Qingquan L. // *Solid State Commun.* 1994. V. 91. № 7. P. 507.
18. Иванов–Омский В.И., Сморгонская Э.А. // *Физика и техника полупроводников.* 1998. Т. 32. № 8. С. 931.
19. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
20. Афанасьев Н.В., Мухаева Л.В., Царик Л.Я., Воронков М.Г., Ермакова Т.Г. // *Докл. РАН.* 1999. Т. 367. № 2. С. 179.
21. Качковский А.Д. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 8. С. 715.
22. Лен Ж.-М. // *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева.* 1995. Т. 39. № 1. С. 95.
23. Пул Ч. *Техника ЭПР-спектроскопии.* М.: Мир, 1970.
24. Молин Ю.Н., Чибрикин В.М., Шабалкин В.А., Шувалов В.Ф. // *Завод. лаб.* 1966. № 88. С. 933.
25. Jenekhe S.A., Johnson P.O. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 20. P. 4419
26. Houze E., Nechtschein M. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 21. P. 14309.
27. Wang S., Wu P., Han Z. // *Polymer.* 2001. V. 42. № 1. P. 217.
28. Kumar D., Sharma R.C. // *Eur. Polym. J.* 1998. V. 34. № 8. P. 1053.
29. Krinichyi V. I. // *Synth. Met.* 2000. V. 108. № 3. P. 173.
30. Скрипченко Г.Б., Касаточкин В.И. *Структурная химия углерода и угля.* М.: Наука, 1969.
31. Скляр М.Г., Солдатенко Е.М., Валтерс Н.А. // *Структуры и свойства углей в ряду метаморфизма.* Киев.: Наукова думка, 1985.
32. Tessler M.M. // *J. Polym. Sci. A-1.* 1966. V. 4. № 10. P. 2521.
33. Афанасьева Р.В., Афанасьев Н.В., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1977. Т. 19. № 9. С. 698.
34. Афанасьев Н.В., Омельченко Л.Н., Мухаева Л.В., Воронков М.Г., Ермакова Т.Г., Вакульская Т.И., Лопырев В.А. // *Докл. АН СССР.* 1986. Т. 289. № 3. С. 596.
35. Афанасьев Н.В., Мухаева Л.В., Воронков М.Г., Ермакова Т.Г. // *Докл. РАН.* 1993. Т. 330. № 2. С. 177.

Cyclopolycondensation of Pyrene with Pyromellitic Dianhydride

T. G. Ermakova*, A. A. Maksimov*, L. Ya. Tsarik**, L. N. Belonogova**,
T. I. Vakul'skaya*, G. A. Gavrilova*, N. V. Afanas'ev***,
L. V. Mukhaeva***, and M. G. Voronkov*

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

**Irkutsk State University, ul. Lermontova 126, Irkutsk, 664033 Russia

***Irkutsk State Technical University, ul. Lermontova 83, Irkutsk, 664033 Russia

Abstract—Infusible, insoluble black powder-like poly(acenequinones) whose macromolecules are composed of condensed aromatic rings linked by quinoid fragments were synthesized by the melt cyclopolycondensation of pyromellitic dianhydride with pyrene in the presence of zinc chloride. The ladder structure of these polymers and the layer packing of amorphous structure elements were established by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and IR and ESR spectroscopy. For the synthesized poly(acenequinones), the parameters of dielectric spectra were determined. The region of dispersion of a complex dielectric constant was shown to be due to the interlayer polarization of conducting domains. The produced polymers showed high thermal stability (900°C), electric conductivity of the order of 10^{-7} – 10^{-3} Sm/cm, and paramagnetism (narrow singlets corresponding to the concentrations of paramagnetic centers equal to 10^{19} – 10^{20} spin/g).