

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314.2 : 542.952.6

ПОЛИАРИЛАЦЕТИЛЕНЬ. СИНТЕЗ,
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

С. Г. ГРИГОРЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 3 VIII 1986

В обзоре, охватывающем главным образом работы за 1979—1985 гг., рассматриваются закономерности синтеза и свойства полимеров на основе арилацетиленов: фенилацетилена и его производных, толана, дифенилдиациетилена, диэтинилбензолов, этинилнафталинов, 9-этинилантрацена, 3-этинилфенантрена, этинилпиридинов. Обсуждаются механизмы полимеризации на различных каталитических системах.

Приведены данные по структуре, электрофизическим свойствам пленок и порошков как исходных, так и легированных полимеров; рассмотрены пути возможного применения полиарилацетиленов.

Библ. ссылок 175.

Оглавление

1. Введение.
2. Методы получения полимеров и механизмы полимеризации фенилацетилена и его производных.
3. Методы получения полимеров многоядерных, многофункциональных и гетероарилацетиленов.
4. Структура и электрофизические свойства полиарилацетиленов и проводящих комплексов на их основе.

1. В в е д е н и е

В последние годы значительный интерес к органическим полупроводникам стимулирован появлением работ по полимеризации как ацетилена, так и его производных [1—3]. Синтез регулярных полимеров ацетиленового ряда позволил получить материалы с контролируемой удельной проводимостью, достигающей $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, значительной подвижностью заряда и другими интересными электрофизическими свойствами. Уже сегодня на основе этих полимеров показана возможность создания солнечных элементов [4], аккумуляторов [5], оптических преобразователей и других приборов.

Однако ряд вопросов, связанных со структурой и свойствами полиарилацетиленов, освещен недостаточно. Доступность многих арилацетиленовых мономеров и существование многочисленных приемов полимеризации и дальнейшей модификации обусловили перспективу использования полиарилацетиленов и композиций на их основе в качестве материалов, которые могут найти применение в современной технике.

Уже в настоящее время легированные и термолизованные полимеры арилацетиленов предлагаются в качестве фотополупроводников [6, 7], спектральных сенсibilизаторов в составе фотопроводящих материалов [8]. Полимеры фенилацетилена и его производных, имеющих в ароматическом кольце заместители (CN, NH₂, Br и т. д.), полученные радиационной полимеризацией, предлагаются в качестве фотоэлектрических материалов [9], а полимерные пленки фенилацетилена [10] и α-этинилнафталина [11], полученные на металлокомплексном катализаторе,—в качестве органических полупроводников и газоанализирующих материалов. Благодаря тому, что пленки политолана и полидифенилдиацетилена, полученные анионной полимеризацией, легко заряжаются в положительном и отрицательном коронном разряде до величин 1000—1200 В, имеют светочувствительность порядка $2,5 \cdot 10^4$ лк·с и обладают необходимым спадом заряда как на свету, так и в темноте, они могут быть использованы в качестве электрографических слоев [12, 13]. Перспективными с этой точки зрения являются и высокотермостойкие проводящие материалы, полученные полимеризацией л-диэтинилбензола [14, 16]. Исследованы также каталитические свойства ПСС на основе арилацетиленов [16], в частности, в реакциях дегидратации третичных спиртов [17], разложения муравьиной кислоты [18], *цис-транс*-изомеризации эфиров малеиновой кислоты [19].

Ацетиленовая группа в арилацетиленовых активирована благодаря сопряжению π-электронов тройной связи с ароматическим кольцом, и в зависимости от условий полимеризации и применяемого катализатора образует стабилизированные радикалы, ионы и другие активные центры с полным или частичным переносом заряда. Этим объясняется высокая реакционная способность арилацетиленов в условиях радикальной, ионной полимеризации, а также в присутствии металлокомплексных катализаторов.

В данном обзоре рассматриваются работы по синтезу, структуре и свойствам полисопряженных полимеров арилацетиленов—фенилацетилена и его производных, толана, дифенилдиацетилена, диэтинилбензолов, этинилнафталинов, 9-этинилантрацена, 3-этинилфенилфенантрена, этинилпиридинов и других, и охватывается научная и патентная литература в основном 1979—1985 гг.

2. Методы получения полимеров и механизмы полимеризации фенилацетилена и его производных

Из всего класса арилацетиленов наиболее подробно изучена полимеризация фенилацетилена (ФА). Анализ литературных данных показывает, что высокомолекулярные полимеры ФА и его производных образуются на металлокомплексных катализаторах. Полимеризация ФА на каталитических системах Циглера-Натта, включающих алюминий-органическое соединение и соединения титана, особенно подробно исследовалась Берлиным и Черкашиным [1]; позже сообщалось, что система $AlEt_3 + TiCl_3$ может быть использована для синтеза полифенилацетилена (ПФА) с молекулярной массой 285000, выделяемого фракционированием полимера, имеющего широкое ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 3,7—6,8) [20].

Чианг и сотр. исследовали полимеризацию ФА на каталитической системе $\text{AlEt}_3 + \text{Ti}(\text{OEt})_4$ в широком интервале температур от -80 до 140° [21]. Найдено, что скорость полимеризации и конверсия ФА возрастают с увеличением соотношения Al/Ti и снижаются с ростом полярности растворителя. Взаимодействием с нитробензоилхлоридом и бензолсульфохлоридом получены соответствующие производные ПФА. Синтезированы комплексы ПФА и его сополимеров с ацетиленом с Br_2 , I_2 , ICl , FeCl_3 и BF_3 . Электропроводность полимеров меняется от 10^{-10} для ПФА до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для комплекса ПФА с FeCl_3 .

Найдены активные смешанные каталитические системы циглеровского типа, включающие соединения других переходных металлов, в том числе лантана, урана, ниодима, скандия, рения и др. Особенно подробно полимеризация ФА и некоторых его производных изучена на системах AlEt_3 —хелат железа двумя группами исследователей: Симионеску с сотр. и Эрлихом с сотр.

Эрлих исследовал полимеризацию ФА при $25-70^\circ$ в присутствии системы $\text{Fe/асас}_3 + \text{AlEt}_3$. Полученный полимер содержал 4 фракции: кристаллическую с молекулярной массой 7000 и очень узким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,05$), более низкомолекулярную с широким ММР, линейный олигомер, а также асимметричный трифенилбензол. Высокое значение экспонента $\alpha = 2,42$ в уравнении Марка—Хаувинка $[\eta] = 1,03 \cdot 10^{-10} \cdot \bar{M}^{2,42}$ указывает на палочкообразную форму макромолекул. Высказано предположение о внутримолекулярном механизме обрыва цепей, связанном, возможно, с тенденцией макромолекул к образованию парамагнитных дефектных состояний [22, 23].

Симионеску с сотр. подробно исследована полимеризация ФА и его производных [24] в присутствии пиридинового комплекса диметилглиоксимата железа и триалкилалюминия— $\text{Fe}(\text{ДМГ})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}-\text{AlR}_3$ [25]. Основным продуктом реакции является нерастворимый кристаллический полимер *цис*-*цис*оидного строения, тогда как в случае титансодержащего катализатора образуются значительное количество изомеров трифенилбензола и полимер, главным образом, *цис*-*транс*оидного строения [26].

Фарона исследовал полимеризацию ФА в присутствии системы нафтенат (НФ) редкоземельного элемента—триалкилалюминий [27]. При полимеризации ФА в присутствии $\text{LaHf}_3-\text{AlEt}_3$ получен растворимый в бензоле полимер, содержащий *цис*- и *транс*-структуры со степенью кристалличности 28% и молекулярной массой $1-4 \cdot 10^3$. Наиболее стереоизбирательным является катализатор на основе неодима, позволяющий получить *цис*-*цис*оидный полимер со степенью кристалличности 45%. Максимальный выход ПФА, равный 25%, получен с катализаторами на основе неодима, гольмия и тулия, в случае европия и иттербия выход ПФА составляет 0,5 и 1,2%, соответственно. Установлена корреляция между активностью катализатора и числом *f*-электронов в лантанидах. В случае системы $\text{NdHf}_3-\text{AlR}_3$ выход ПФА составляет 25, 18 и 12% для $\text{R}=\text{Et}$, *изо*- Bu и Me , соответственно. Замена NdHf_3 на NdFh_3 (Fh —2-этилгексилфосфонат) приводит к менее активному ка-

тализатору [28]. В работе [29] описан синтез кристаллического ПФА на системе нафтенат скандия—триалкилалюминий. По данным ИК, УФ, ПМР и ^{13}C ЯМР спектров, образующийся полимер имеет *цис*-конфигурацию с некоторым нарушением копланарности, что приводит к уменьшению перекрывания молекулярных орбиталей полисопряженной цепи. Линейные полимеры с $\overline{M}_n=800-2000$ получены при полимеризации ФА, метилфенилацетилен, толана в среде бензола при 80° в присутствии $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZnCl}_2-\text{EtAlCl}_2$ [30]. Получен *цис*-трансoidный ПФА с $\overline{M}_n \geq 10^4$ полимеризацией ФА в присутствии системы $\text{U}(\text{OMe})_4-\text{AlR}_3$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{изо-Bu}$ [31]. Активность ее зависит от температуры и природы алюминийорганического соединения. Общий выход полимера составляет 30%, содержание высокомолекулярной фракции не превышает 10%.

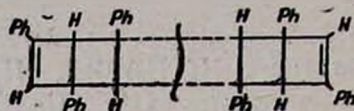
Анализ полимера ФА, полученного в присутствии каталитических карбеновых центров типа $\text{Re}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$, образующихся при метатезисе 1,7-октадиена на системе $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}-\text{EtAlCl}_2$, указывает на присутствие концевых групп $=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$. Определена молекулярная масса полимера, равная 2135, и, по данным ЯМР, отношение сопряженных ароматических протонов к алифатическим протонам концевой группы составляет 19/1, что согласуется с теоретической величиной 15/1, полученной из предположения авторов о наличии одной концевой алифатической группы в полимерной цепи и свидетельствует о металлокарбеновом механизме полимеризации [32].

Из сопоставления кинетических данных по полимеризации мономеров фенилацетиленового ряда: ФА, *о*-нитрофенилацетилен, *п*-нитрофенилацетилен, *о*-хлорфенилацетилен, *п*-хлорфенилацетилен, *о*-метилфенилацетилен в присутствии каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3-\text{VO}(\text{асас})_3$, найдено, что реакционная способность мономеров в указанном ряду падает и коррелирует с порядком π -связи ацетиленовой группы [33].

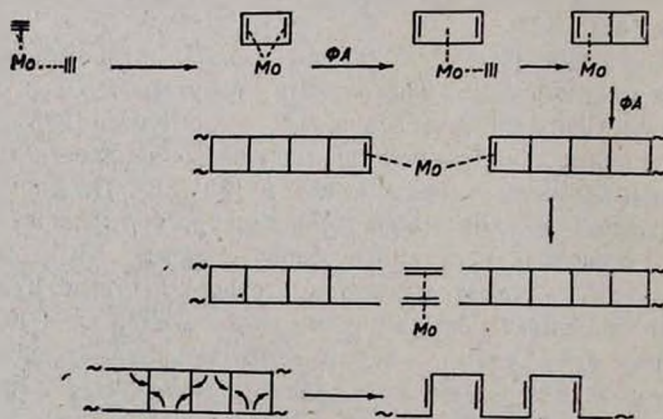
Высококристаллические полимеры с высокой проводимостью получены при полимеризации ацетилен в присутствии солей переходных металлов—Ni, Co и др. в сочетании с восстановителями [33а—35]. Однако эта каталитическая система в применении к арилацетиленам приводит, главным образом, к циклотримерам [36—38]. По данным работы [39], характеристическая вязкость полимера, полученного превращением ФА в присутствии каталитической системы $\text{NiCl}_2-\text{NaBH}_4$ или $\pi(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ni}-\text{TiCl}_4-\text{NaBH}_4$ в спиртовых средах, достигает 2 дЛ/г, однако полимер не проявляет парамагнитных свойств. Данные ИКС и озонирования ПФА свидетельствуют о том, что полимер содержит $\leq 25\%$ двойных связей от теоретически ожидаемого количества и представляет собой статистический сополимер фенилацетилен и стирола. Образование такого сополимера авторы объясняют реакцией гидрирования ФА молекулами H_2 , протекающей в координационной сфере Ni в процессе роста полимерной цепи. Вышеуказанная система, наряду с циглеровской, оказалась эффективной для синтеза реакционноспособных олигофениленов реакцией совместной полициклотримеризации диэтинилбен-

зола с мономерами фенилацетиленового ряда. Вопросы эти подробно освещены в недавно опубликованном обзоре [40].

Большое число работ посвящено исследованию полимеризации ФА на карбонилах, органических соединениях и солях переходных металлов. При полимеризации ФА на наиболее активном катализаторе из ряда арентрикарбониллов металлов—толуилтрикарбониле молибдена—образуется полимер с молекулярной массой 12000, в то время как на мезитилентрикарбониле хрома или вольфрама, кроме полисопряженного ПФА, образуется лестничный полимер с молекулярной массой 2030, представляющий собой цепочку из конденсированных циклобутановых колец [41]:



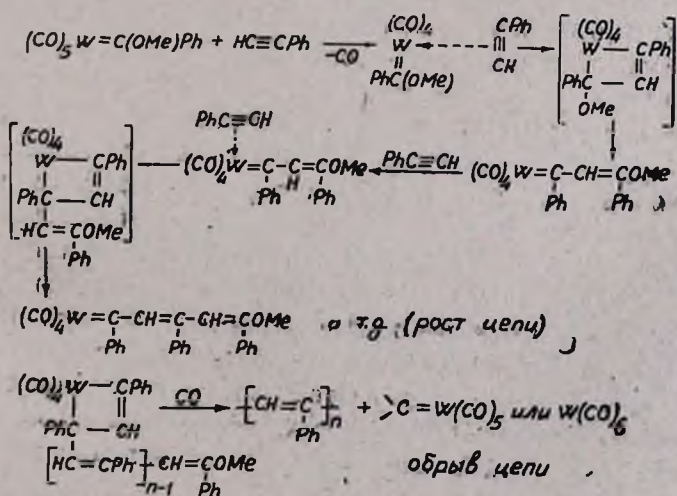
Лестничный полимер устойчив к окислению, не разлагается в кипящем гептане, однако в присутствии $\text{AgMo}(\text{CO})_3$ полностью превращается в линейный полисопряженный полимер. Предполагается, что образование ПФА на катализаторах этого типа происходит через стадию образования лестничного полимера, включающую координацию молекул ФА на катализаторе, димеризацию последних в циклобутадиеновый комплекс, акты 2+2 циклоприсоединения в координационной сфере металла с образованием лестничного полимера, содержащего по концам двойные связи и участвующие в последующих стадиях метатезиса, приводящих к образованию относительно высокомолекулярного полимера. Изомеризация лестничного полимера приводит к полисопряженному полимеру.



Введение в систему дифенилпикрилгидразила приводит к образованию только лестничного полимера, что, по мнению авторов, свидетельствует о радикальном механизме изомеризации последнего в ПСС. В работах [42, 43] определены основные кинетические параметры процесса полимеризации ФА в присутствии $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3$: скорость полимеризации соответствует 1-ому порядку по катализатору и мономеру, энергия

активации полимеризации составляет 16 ккал/моль. Активность арен-трикарбонильных комплексов металлов в зависимости от природы металла падает в ряду $\text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}$ и уменьшается с увеличением электронодонорных свойств лиганда. Для выяснения природы активных центров осуществлена фотоиницированная полимеризация ФА, при этом наблюдались диссоциация комплекса с выделением СО и образование комплекса с ацетиленовым субстратом. Был предложен механизм полимеризации, согласно которому, на первой стадии образуется промежуточный π -комплекс арилацетилена с металлом с последующим переносом к нему Н и возникновением σ -связи $\text{M}-\text{C}$, по которой происходит внедрение молекул мономера. Получены полимеры со значениями молекулярных масс: для ПФА до 60000, поли-*n*-диптилбензола 2800 и поли-*m*-диптилбензола 7200. Однако образование высокомолекулярной фракции ПФА вряд ли возможно объяснить по внедренческому механизму. Дело в том, что с увеличением степени делокализации электронов по мере роста длины сопряженной цепи происходит упрочнение связи $\text{M}-\text{C}$ и вырождение активных центров роста цепи. Вероятно, здесь возможно одновременное протекание процесса по двум независимым механизмам (координационному и внедренческому).

Изучена также полимеризация ФА, инициированная УФ облучением, в системе карбонил переходного металла—галогенсодержащий углеводород. В присутствии систем $W(CO)_6-CCl_4$ и $Mo(CO)_6-CCl_4$ выход ПФА составляет 93 и 8%, соответственно, M_n 7700 [10, 44]. Методом ПМР исследована кинетика полимеризации ФА в растворе $CDCl_3$, инициированной фенилметоксикарбенпентакарбонилем вольфрама [45]. Установлено, что реакция имеет нулевой порядок по мономеру, а по катализатору—0,7, энергия активации полимеризации $E = 27,7$ ккал/моль. Скорость полимеризации уменьшается в присутствии CO , O_2 , при этом порядок по катализатору становится равным 1, а по мономеру остается нулевым. Предлагается механизм реакций инициирования и роста, включающий образование металлокарбенов, комплексов металлокарбен-мономер и металлоциклобутенов, представляющих собой 16-электронные системы.



Металлокарбеновый механизм, в котором, как и в координационном механизме, отсутствует дезактивация центра роста, может объяснить образование высокомолекулярных полимеров. В присутствии дифенилкарбен- и фенилметоксикарбенпентакарбониллов вольфрама получены полимеры ФА в первом случае с выходом 49%, $M_n = 9000$, $M_w = 17000$, во втором — 55%, $M_n = 20400$, $M_w = 24500$ [46, 47].

1-Хлор-2-фенилацетилен в присутствии системы $Mo(CO)_6-CCl_4$ при предварительном облучении УФ светом с последующим введением мономера и проведением реакции в темноте, образует полимер, растворимый в ароматических и хлорсодержащих углеводородах, циклических эфирах, с молекулярной массой, достигающей 40000 [48, 49]. Выход полимера растет с увеличением продолжительности предварительного облучения. С увеличением температуры M_n снижается; определены коэффициенты в уравнении Марка-Хаувинка, составляющие $K=10^{-6,06} \pm \pm 0,46$ дл/г и $a=1,07 \pm 0,08$, соответственно. По мнению авторов, активными центрами полимеризации являются металлосодержащие карбены. Полимер предлагается использовать в качестве разделительных мембран, фоторезисторов, адсорбентов для анализа газов [10].

Активными катализаторами полимеризации ацетиленов, в том числе арилацетиленов, являются соли $Pd(II)$. Полимеризацией ФА в присутствии $PdCl_2(Ph_3P)_2$ [50] и $PdCl_2(Ph_3P)_2-Et_3N-CuCl_2$ [51] получены полимеры с $M_n = 2000$ и $\sigma_{20} 1,1 \cdot 10^{-10}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Сообщается о синтезе полимеров *n*-бром- и *n*-йодфенилацетиленов в присутствии $Pd(OCOCH_3)_2(PR_3)_2$, которые можно переработать из растворов в пленки методом полива [52]. С целью упрощения регенерации катализаторов на основе драгметаллов предлагается использовать $PdCl_2$, иммобилизованный на поливинилпиридиновой подложке. Спектры ЯМР ПФА, полученного в присутствии указанного катализатора, показали, что полимер имеет *транс*-цисоидную структуру [53, 54].

Важным достижением явилось открытие Масудой и сотр. гомогенных катализаторов полимеризации арилацетиленов, представляющих собой галогениды вольфрама и молибдена [55, 56]. Молекулярная масса ПФА, полученного на WCl_6 , находится в пределах значений 3500—15400 и 4000—6900 при катализе на $MoCl_5$ [55]. Введение в реакционную смесь сокатализатора—воды до 2-кратного в расчете на WCl_6 количества, повышает скорость полимеризации и молекулярную массу, в то время как введение трихлоруксусной кислоты уменьшает оба параметра, такое же действие оказывает замена растворителя (бензол, дихлорэтан) на более полярный. Показано также, что полимеризацию ФА, его алкил-, алкокси-, арилоксипроизводных с большой скоростью и с большими выходами можно осуществить под влиянием WCl_6 в комбинации с кетонами, эфирами, спиртами в интервале $-10 \div +50^\circ$ [56a]. В отличие от вышеперечисленных кислородсодержащих добавок, введение пиперидина и трибутиламина понижает скорость полимеризации и приводит к возникновению индукционного периода [57]. Введение EtJ также приводит к уменьшению скорости реакции, вероятно, из-за взаимодействия WCl_6 с EtJ , но не влияет на молекуляр-

ную массу. В то же время добавки алкилбензолов, не влияя на скорость полимеризации ФА, заметно снижают скорость полимеризации стирола, что, по мнению авторов, свидетельствует о преимущественно катионном механизме полимеризации стирола на WCl_6 [58]. Активирующее воздействие на эту каталитическую систему оказывают также оловоорганические соединения, в частности тетрафенилолово [59, 60]. Максимального значения скорость реакции достигает при 30° и молярном отношении $Ph_4Sn/WCl_6 = 1-2$. Дальнейшее увеличение этого отношения ведет к снижению конверсии и молекулярной массы полимера. Полимер ФА образуется в виде темнокрасного порошка с $T_{разм} 220^\circ$, $\bar{M}_n 12000$. При полимеризации 1-фенил-1-пропина на WCl_6 , активированном Ph_4Sn , конверсия наибольшая в интервале $60-90^\circ$ [61]. Полученный полимер—порошок белого цвета с $T_{разм} 230-240^\circ$ и $\bar{M}_n 3000-6000$. По данным ИК, УФ и ПМР спектров, полимеризация протекает с раскрытием $C\equiv C$ связи с образованием полиена в главной цепи и боковых Ph- и Me-групп без участия последних в изомеризации. Отсутствие эффекта сопряжения авторы объясняют стерическими препятствиями боковых групп для осуществления планарной конформации.

Масуда и Хасегава исследовали сополимеризацию ФА и его производных, содержащих заместители в кольце: $n-CH_3O$, $n-CH_3$, $n-Cl$ на WCl_6 [62]. Показано, что константы сополимеризации r_1 и r_2 в указанном ряду составляют соответственно $0,42 \pm 0,08$ и $4,4 \pm 0,31$, $0,68 \pm 0,03$ и $1,69 \pm 0,05$, $1,09 \pm 0,04$ и $0,61 \pm 0,03$, т. е. реакционная способность производных ФА увеличивается при введении электронодонорного заместителя в кольцо. Значение параметра ρ^+ в уравнении Гаммета, полученного из наклона прямых, построенных в координатах $lg(1/r_1) - \sigma^+$, составляет 0,47, что существенно отличается от значения ρ^+ для процессов катионной полимеризации. О протекании полимеризации по механизму, отличному от катионного, по мнению авторов, свидетельствуют также расчетные значения электронных плотностей на β -углеродном атоме, которые увеличиваются при введении электронодонорных заместителей. В работе [63] показано, что под влиянием $WCl_6 \cdot 0,5H_2O$ в нитробензоле или системы $SnCl_4-CCl_3COOH$ в дихлорэтано имеет место катионная сополимеризация ФА со стиролом, в то время как под влиянием WCl_6-Ph_4Sn в CCl_4 или o -ксилоле наблюдается исключительно координационная гомополимеризация ФА. Механизм полимеризации ФА на каталитической системе WCl_6-EtOH исследовал Фарона [64]. Наряду с линейным полисопряженным полимером был выделен лестничный полимер с конденсированными циклобутановыми кольцами, а при полимеризации 2-бутина также и следы тримера—гексаметилбензола дьюаровского типа. Предложен механизм полимеризации, аналогичный механизму полимеризации на арентрикарбонилах металлов, включающий образование лестничного полимера по координационному механизму и его катионную изомеризацию (в отличие от радикальной в случае арентрикарбонильных комплексов металлов [41]) в ПСС.

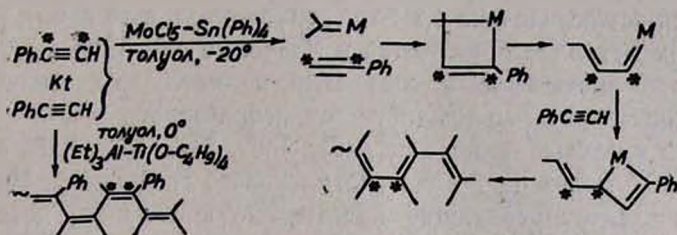
Фотохимическим превращением WCl_6 в присутствии бензола получен активный каталитический комплекс $\{(C_6H_6)W^{+5}Cl_5\}$ для полимеризации ФА [60].

Помогайло, Дьячковским и сотр. детально исследована полимеризация ФА на MoCl_5 [66]. Изучены кинетические закономерности гомогенной полимеризации ФА, катализируемой бензольным раствором MoCl_5 . Оценены значения константы скорости полимеризации $K_p = 6,5 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ и эффективной энергии активации полимеризации $E_a = 8,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$. Высказано предположение о многоцентровом механизме реакции, включающем координационную полимеризацию ФА с образованием полимеров с $\bar{M}_n \sim 2000$, олигомеризацию по металлоорганическому, внедренческому типу, циклотримеризацию на хлоридах низковалентного Мо. Постепенное восстановление молибдена, вероятно, приводит к изменению природы активных центров, а следовательно, механизма и структурной направленности процесса. Воронковым и сотр. показано, что эффективными катализаторами полимеризации ФА являются не только галогениды вольфрама и молибдена, но и оксогалогениды типа OMoCl_4 [67]. Исследованы закономерности полимеризации ФА на MoCl_5 , иммобилизованном на полимерных (полиакрилонитрил, полиаллиловый спирт, поливинилпиридин, полиакриловая кислота) [68, 69] и неорганических носителях [70—73]. В качестве гетерогенного катализатора полимеризации ФА предлагается также использовать 2,2-бис(1,3-бензотиолидин)-бис(октахлормолибдат) [74].

Сообщается о получении полимера 1-хлор-2-фенилацетилен на MoCl_5 — $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ с $\bar{M}_w = (3,9 - 12,2) \cdot 10^5$, растворимого в толуоле, CCl_4 и ТГФ, полимер не обнаруживает парамагнитных свойств и имеет низкую проводимость [75]. В отсутствие оловоорганического соединения 1-хлор-2-фенилацетилен образует олигомерную смесь, из которой хроматографированием выделен димер, имеющий, по данным ИК и ^{13}C ЯМР спектров, винилацетиленовую структуру $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}(\text{Cl})=\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$. 1-Бром-2-фенилацетилен в аналогичных условиях образует полимер с молекулярной массой 7300 с почти количественным выходом [76]. Осуществлена сополимеризация ФА с ацетиленом [77] на MoCl_5 и WCl_6 и с ацетиленовыми производными: метилпропиолатом, диметилацетилендикарбоксилатом, дицианацетиленом на каталитической системе $\text{EtAlCl}_2-\text{MoCl}_5$ [78].

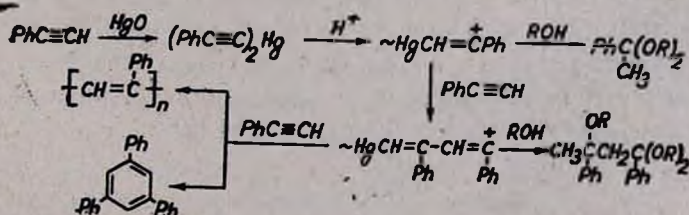
Из приведенного материала по полимеризации ФА и его производных на металлокомплексных катализаторах следует, что доминирующей является точка зрения о протекании полимеризации через метатезис. причем одни авторы (Фарона и сотр., Хасегава, Помогайло и Дьячковский с сотр.) развили координационный механизм полимеризации на соединениях Мо и W, включающий образование промежуточного лестничного полимера, другие (Катц, Ли, Масуда, Хигашимура)—металлокарбеновый механизм с образованием металлокарбенов и промежуточных 4-членных металлогетероциклов. При полимеризации ФА, содержащего молекулы с двумя мечеными атомами углерода ацетиленовой группы, в присутствии каталитических систем $\text{MoCl}_5-\text{SnPh}_4$ и $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ найдено, что в спектрах ^{13}C ЯМР высокого разрешения полимеров, снятых в твердой фазе при 77 К, присутствуют два дублета Пейка различной интенсивности, обусловленные спин-спиновым взаимодействием соседних ядер ^{13}C с константами рас-

щепления, составляющими 2196 и 1765 Гц, и относящиеся к соседним ядрам C^{13} , разделенным соответственно двойной (1,36 Å) и одинарной (1,48 Å) связями, содержание таких ядер составляет соответственно 12 и 88% для первой каталитической системы и 91 и 9% для второй [79]. На основании этих данных авторы считают, что полимеризация ФА под действием первой каталитической системы протекает как метатезис, а в случае второй происходит внедрение мономера по металл—углеродной связи:



Однако при замене $MoCl_5$ на WCl_6 или даже на соединения Кейси ($Ph_2C=W(CO)_5$) или Фишера ($Ph(MeO)C=W(CO)_5$) интенсивности вышеуказанных пиков неожиданно для авторов не изменились, что никак нельзя объяснить в рамках только металлокарбенового механизма полимеризации.

Катионная полимеризация ацетиленов, в том числе арилацетиленов, затруднена из-за дезактивации катализаторов в результате образования прочных комплексов с ПСС [35]. Однако недавно обнаружено, что применение соединений Hg^{2+} в качестве сокатализаторов к минеральным и льюисовым кислотам позволяет вести полимеризацию до значительных глубин превращения мономера [80]. Вероятно, процесс сочетает особенности катионной и металлокомплексной полимеризации. В присутствии гомогенного комплекса $HgO-BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в среде бензола или толуола полимеризуется широкий круг ацетиленовых соединений, в том числе и ацетилен, который обычными катализаторами катионной полимеризации вовсе не удавалось полимеризовать. Получены высококристаллические полимеры на основе ацетилена и винилацетилена. Полимеры являются основными продуктами превращения ФА в присутствии указанной каталитической системы, однако при добавлении метанола или этанола в объеме 20% от бензола образуется 1, 3, 5-трифенилбензол с выходом 12%. Степень кристалличности ПФА 30%, полимер имеет преимущественно *транс*-структуру. При проведении реакции в спиртовых средах образуются главным образом продукты обрыва катионного процесса: 1-фенил-1,1-диалкоксиэтан и димерный продукт обрыва цепи—1,1,3-триалкокси-1,3-дифенилбутан [81].

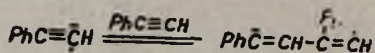


Полимеризация ФА идет через стадию образования бис-ацетиленидов ртути. Выделенный бис-фенилацетиленид ртути растворим в мономере и проявляет высокую каталитическую активность. По-видимому, в комплексе ацетиленового субстрата со ртутью облегчается атака катиона на тройную связь. Образование продуктов обрыва в присутствии сильных нуклеофилов (спирты, вода), а также симметричного трифенилбензола подтверждает катионный механизм полимеризации.

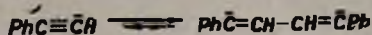
Сообщается, что на хлоридах и бромидов ниобия и тантала ФА образуется исключительно 1,2,4-трифенилбензол, в то время как на фторидах этих металлов образуются и линейные олигомеры [82]. Для полимеризации ацетиленовых соединений, в том числе ацетилена и ФА, в качестве катализаторов предлагается использовать и фторсодержащие львиоисовые кислоты, такие, как AsF_5 , SbF_5 , SiF_4 , PF_5 , XeF_4 , в количестве 0,0001—10 молей на 1 моль ацетиленового соединения. При этом получают электропроводящие полимерные комплексы, которые могут найти применение в солнечных батареях и для получения антистатических покрытий [83, 84]. Вероятно, и здесь полимеризация протекает не по чисто катионному механизму, включая образование комплексов с участием d-орбиталей каталитического центра.

При изучении анионной полимеризации ФА под действием бутиллития в гексаметилфосфортриамиде было показано, что неполная конверсия мономера связана с образованием комплекса с полимером, в котором ПСС выступает в качестве донора, а ФА—в качестве слабого акцептора [85]; низкая же молекулярная масса полимера связана с изомеризацией активных центров, характерной для ионной полимеризации [35, 86]. Описана анионная полимеризация *о*- и *п*-нитрофенилацетиленов под действием димсил натрия в ДМСО. В аналогичных условиях производные ФА с электронодонорными заместителями в кольце не полимеризуются [87].

Симионеску с сотр. [88—91] и Субраманиан [92] исследовали электроиницированную полимеризацию ФА и ряда других ацетиленовых мономеров в растворе ДМФА, ацетонитрила в присутствии перхлоратов, нитратов, бромидов щелочных металлов и перхлоратов четвертичных солей аммония, фосфония, arsonия и стибония в качестве электролитов. Образующиеся полимеры ФА аморфны, имеют *транс*-трансoidную структуру и $\bar{M}_n = 3000$. Замечено образование и 1,2,4-трифенилбензола. Авторы полагают, что полимеризация протекает по анионному механизму, исходя из того, что полимер образуется только в катодном пространстве, которое окрашивается в красный цвет, характерный для растворов карбанионов и, кроме того, полимеризацию подавляют протонно-донорные добавки (метанол, вода), в то время, как радикальные ингибиторы не влияют на процесс. Предлагается механизм полимеризации [93], согласно которому, в катодном пространстве образуются анион-радикалы $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}\cdot$, взаимодействие которых с молекулами мономера приводит к образованию анион-радикального димера, через который идет рост полимерной цепи..



При взаимодействии двух анион-радикалов ФА образуется димерный дикарбанион, который и приводит к 1,2,4-трифенилбензолу.



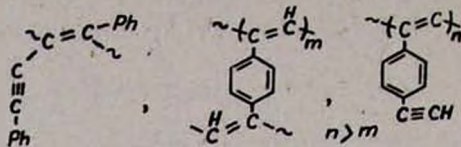
Бирадикальный механизм иницирования терморадикальной полимеризации ФА, предложенный ранее [1], подтверждается работами последних лет [94].

3. Методы получения полимеров многоядерных, многофункциональных и гетероарилацетиленов

Синтез полимеров на основе многоядерных и многофункциональных ацетиленовых углеводородов является перспективным направлением получения термостойких, высокопрочных, фоточувствительных композиционных материалов.

Полимеры толана и дифенилдиацетилена со структурой замещенных полиенов получены анионной полимеризацией мономеров в среде ТГФ при $-50 \div +60^\circ$ под действием суспензий Na или K, комплексов Li и Na с нафталином, а также *n*-BuLi и триэтилфосфина [12, 13]. Наибольший выход политолана — 34% наблюдается в присутствии Na, полидифенилдиацетилена — на Li-нафталиновом комплексе — 84%. Молекулярные массы полимеров варьируются в пределах 600—2300 в зависимости от применяемого катализатора. Полимер дифенилдиацетилена имеет высокую температуру текучести 300—380°, причем до 300°, не имеет места заметного изменения структуры полимера, при 520° потеря массы полимера составляет 28%, а при 625° имеет место полный распад полимера. Найдено, что полимер дифенилдиацетилена линейной структуры можно переводить в полиаценовую термообработкой при 300° или обработкой реагентом Фриделя-Крафтса. Полученные полимеры имеют значительную степень кристалличности — до 60%, но низкую удельную проводимость $\sigma_{20} = 10^{-14} - 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, однако благодаря значительной фоточувствительности пленки полимеров могут быть использованы в качестве фотографического материала [13]. Электроиницированная полимеризация дифенилдиацетилена, вероятно, протекающая по анионному механизму, также идет с участием только одной тройной связи, на что указывает присутствие в ИК спектре полосы поглощения $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в области 2180 см^{-1} [93].

Полимеризация дифенилдиацетилена под влиянием $\pi(\text{аллил})_2\text{Ni}$, модифицированного Ph_3P , направляется преимущественно в сторону образования циклического тримера — 1,2,4-трис(фенилэтинил) - 3,5,6-трифенилбензола, в отсутствие же фосфинового лиганда образуется, главным образом, линейный полисопряженный полимер [95]. Показано, что дифенилдиацетилен с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ образует комплекс $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2 \cdot \text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$, являющийся активным катализатором полимеризации *n*-диэтинилбензола (*n*-ДЭБ) и дифенилдиацетилена [96]. Полимер последнего растворим в органических растворителях, имеет строение замещенного *транс*-полиена, в то время как *n*-ДЭБ образует шитые полимеры, содержащие терминальные ацетиленовые группы.

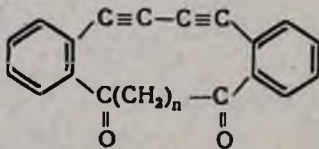


Найдено, что начальная скорость полимеризации дифенилдиацетиленов под действием каталитической системы WCl_6-SnPh_4 увеличивается с ростом температуры от 0 до 90° и максимальна в среде *о*-дихлорбензола [97]. Политолан, приготовленный на W-катализаторе, аморфен и имеет преимущественно *транс*-структуру, в то время как полимер, полученный на Mo-катализаторе, кристаллический и имеет *цис*-структуру.

Растворимые и стабильные на воздухе полимеры толана и его производных (*п,п'*-диметилдифенилацетилен, *п,п'*-дихлордифенилацетилен) получены полимеризацией указанных мономеров под влиянием фторидов B, Si, As, Sb, P или комплексов типа $Ph_3P^+AsF_6^-$, $Ph_3J^+BF_4^-$, $Ph_3J^+AsF_6^-$, $Ph_3J^+AsF_6^-$, $Ph_3S^+AsF_6^-$, $Ph_3Se^+BF_4^-$, взятых в количестве 0,0001—10 молей на 1 моль мономера [98]. Так, толан под действием AsF_5 при -78° с 45% выходом образует полимер со степенью полимеризации, равной 15 состава $C_{1,00}H_{0,764}As_{0,021}F_{0,007}$. Удельная электропроводность полимерного комплекса $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В отличие от каталитической, твердофазная полимеризация дифенилдиацетилена под давлением 20 кбар при $20-210^\circ$ приводит к продукту 1,4-раскрытия, содержащему кумулированные двойные связи [99]. С увеличением давления снижается предельная температура, при которой инициируется полимеризационный процесс. Полимеризация разрушает кристаллическую решетку мономера, и образующийся полимер аморфен. Обнаружено сильное замедление скоростей термической и радиационной твердофазной полимеризации производного дифенилдиацетилена—1,4-бис(*м*-ацетиламинофенил)бутадиина, связанное с разрушением мономерного кристалла [100].

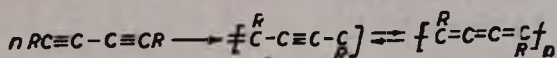
Однако циклические производные дифенилдиацетилена структуры



где $n=3, 5$

способны к топохимической полимеризации [101, 102], являющейся бездиффузионным твердофазным переходом монокристалла мономера в монокристалл полимера в результате поворота мономерных молекул или даже групп молекул в кристаллической решетке с сохранением симметрии мономерных единиц в монокристаллах полимера. Полимеризация фактически является реакцией 1,4-*транс*-присоединения, приво-

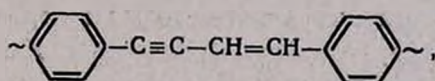
дающей к образованию винилацетиленовой или бутатриеновой структуры.



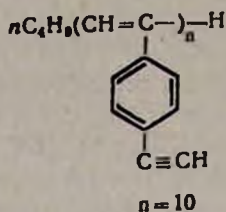
Иницирующей частицей предполагается карбен. Следует отметить, что топохимическая полимеризация диацетиленовых мономеров выделилась в самостоятельную область, и в последние годы появились обзоры, посвященные данной проблеме [33, 103, 104].

Вегнером с сотр. показано, что 1,4-диэтинилнафталин и 2,3-дихлор-1,4-диэтинилнафталин легко фотополимеризуются в твердой фазе, в отличие от изомерных 1,8- и 1,5-диэтинилнафталинов и других арил-ацетиленовых соединений— α -этинилнафталина, 1,3,5-триэтинилбензола, 1',4-диэтинилбензола и этинилбензолов [105]. Предполагается, что реакция фотополимеризации контролируется диффузионными факторами, которые наиболее благоприятны в α -модификации 1,4-диэтинилнафталина (т. пл. 63°). Образование высокоориентированной системы полимерных цепей, образующих кристаллическую фазу, наблюдается только в начале процесса фотополимеризации. При высоких степенях конверсии система становится аморфной. 1,4-Диэтинилнафталин и 2,3-дихлор-1,4-диэтинилнафталин подвергаются и термической полимеризации. Термическая полимеризация последнего имеет место уже при ~20°, при более высоких же температурах полимеризация протекает со значительными скоростями, по этой причине не удается регистрировать температуру плавления мономера. В отличие от фотополимеризации в процессе термической полимеризации образуются нерастворимые полимеры, причем фотополимеризация указанных мономеров протекает и в растворах, но с меньшей скоростью, чем в кристаллическом состоянии. Авторы предполагают, что иницирование происходит под воздействием света, причем рост полимерных цепей является темновой реакцией, развивающейся по радикальному механизму с относительно низкой вероятностью обрыва.

Полимеры и сополимеры на основе *n*-ДЭБ находят практическое применение в составе композиционных материалов, проявляющих термостойкость, механическую прочность, а в ряде случаев и высокую электрическую проводимость. Разработаны каталитические процессы полимеризации *n*-ДЭБ, которые дают возможность получить растворимые форполимеры, пригодные для формовки изделий. Сообщается о синтезе поли-*n*-ДЭБ с $[\eta] = 0,25$ дл/г с выходом 95% полимеризацией мономера под действием $Ni(acac)_2 - Ph_3P$ в амидном растворителе [106], в то время как полимеризация *n*-ДЭБ в пиридине под действием пиридинового комплекса ацетилацетоната никеля приводит к нерастворимому и неплавкому полимеру, устойчивому на воздухе до 250° [107]. Предполагается, что элементарное звено полимера содержит винилацетиленовые группы



исходя из факта образования 1,4-дифенилбутадиена в результате превращения ФА в идентичных условиях. Методом селективной полимеризации *n*-ДЭБ по одной этинильной группе в присутствии BuLi получен олигомер, имеющий формулу

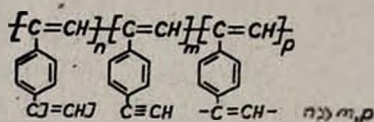


Получены ацетилениды серебра и меди, обладающие фоточувствительностью, а также π -комплексы олигомера с карбонилем кобальта, имеющие сложное строение [108]. Полимеры *n*-ДЭБ, полученные на каталитических системах $\text{Ni}(\text{асас})_2-(\text{Ph}_3\text{P})_2$ и BuLi, были использованы для получения углеродных материалов с повышенной электропроводностью [109].

n-ДЭБ при 10—130° и 6—8 ч нагревания с йодом при молярном соотношении компонентов 1:1 образует растворимые в бензоле и хлороформе полимеры желтого или светло-коричневого цвета, содержащие 60—80% йода. При соотношениях *n*-ДЭБ: $\text{I}_2 \leq 0.7$ полимер образуется в виде твердого нерастворимого блока, причем образование нерастворимых полимеров наблюдается и при продолжительности нагревания более 8 ч. В ИК спектре растворимых полимеров присутствует интенсивная полоса поглощения C—I связи в области 595 см^{-1} , в спектре ПМР—мультиплет сигналов протонов *пара*-дизамещенного ароматического кольца и сопряженных $-\text{C}=\text{CH}-$, $-\text{C}\text{I}=\text{CHJ}-$ групп в области 7,10—7,65 м. д., а также слабый сигнал протонов $-\text{C}\equiv\text{CH}$ групп в области 3,04 м. д. По данным элементного и спектрального анализов, растворимый полимер *n*-ДЭБ имеет строение:

$$\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{CH}- \\ | \end{array}, \begin{array}{c} | \\ -\text{C}\text{I}=\text{CHJ}- \\ | \end{array}$$

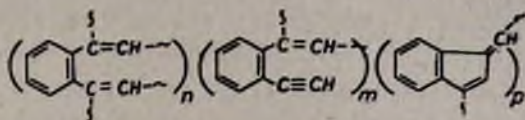
7,10 — 7,65 м. д., а также слабый сигнал протонов $-\text{C}\equiv\text{CH}$ групп в области 3,04 м. д. По данным элементного и спектрального анализов, растворимый полимер *n*-ДЭБ имеет строение:



При термообработке (130—200°) полимер переходит в нерастворимое состояние, содержание йода в нем снижается до 27%, исчезают полосы поглощения, характерные для C—I и $\text{C}\equiv\text{CH}$ связей. В ИК спектре появляется фоновое поглощение, начиная от 1000 см^{-1} , что, вероятно, связано с электрон-колебательным взаимодействием в образующемся полимерном комплексе.

Исследование полимеризации *o*-ДЭБ показало, что при координационной полимеризации мономера на катализаторах Циглера-Натта 30—50% вторых этинильных групп не участвует в полимеризации, при радикальной полимеризации остается 70% этих групп, а при катионной полимеризации реагирует только одна группа. Как полагают авторы,

полимер содержит, вероятно, и метиленинденовые циклические структурные единицы, образующиеся в результате внутримолекулярной циклизации [110].



Осуществлена сополимеризация *м*- и *п*-ДЭБ в среде бензола под действием $\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$; показано, что *п*-ДЭБ является более реакционноспособным мономером [111]. Сообщается о получении волокнообразующих материалов сополимеризацией *п*-ДЭБ с ФА на $\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ [112]. Полимеры и сополимеры *п*-ДЭБ с *м*-ДЭБ, ФА и дифенилдиацетиленом с молекулярной массой 900—12000, содержащие 5—20% ацетиленовых групп и полученные на $\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, используют для получения композиций с карбонильными соединениями, в частности, с бензофеноном. Прочность на изгиб отвержденной композиции составляет 1020 кг/см^2 , модуль упругости— $1,43 \cdot 10^5 \text{ кг/г}$ [113]. Получен высокотермостойкий материал, пригодный в ракетостроении, в деталях возвращаемых космических аппаратов на основе сополимеров *п*-ДЭБ с этинилпиреном и сополимеров ДЭБ с ФА и *м*-толилацетиленом [114]. Осуществлена сополимеризация *п*-ДЭБ с 3-метил-1-пентин-3-олом в присутствии комплекса $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ [115]. По данным электронной микроскопии, гомополимеры и сополимеры имеют глобулярную структуру с большей упорядоченностью в случае сополимера, отличающегося термической стабильностью, вплоть до 250° . Сообщается о сополимеризации ацетилена с *п*-ДЭБ и 1,3,5-триэтинилбензолом с образованием нерастворимого продукта на каталитических системах, включающих гидриды алюминия, магния или LiAlH_4 , тетрабутилат титана и карбонилы железа, никеля, марганца, кобальта или молибдена [116].

Ацетиленовые производные конденсированных ароматических углеводородов относительно легко полимеризуются термически, причем 9-этинилантрацен полимеризуется уже при комнатной температуре [1], при этом образуются полимеры нерегулярной структуры с низкой молекулярной массой [115].

Стереоспецифическая полимеризация α - и β -этинилнафталинов осуществлена на катализаторах Циглера-Натта. Симионеску и сотр. исследовали полимеризацию α - и β -этинилнафталинов на гомогенной каталитической системе $\text{M}(\text{диметилглиоксимат})_2\text{L}-\text{AlR}_2\text{R}'$, где $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$; $\text{L}=\text{Py}$ или NH_3 , $\text{R}=\text{Et}$, *изо*-Bu, $\text{R}'=\text{Et}$, *изо*-Bu, оказавшейся стереоспецифичной в отношении *цис*-полимеризации мономеров [11, 117]. Образующиеся *цис*-полиэтинилнафталины [11, 118] существуют в виде двух стереоизомерных структур—*цис*-трансoidной и *цис*-cisoидной, переходящих одна в другую при определенных условиях. Эффективность катализа зависит от температуры реакционной смеси во время добавления мономера и в меньшей степени от температуры полимеризации. При полимеризации β -этинилнафталина на каталитической системе $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3-\text{TiCl}_4$ максимальные значения выхода по-

лимера и молекулярной массы, составляющие соответственно 44,1% и $\bar{M}_n$ 2091, достигнуты при соотношении $Al/Ti=2,8$ [119, 120]. Полимер частично кристаллический и термостабилен вплоть до 470°. Замечено образование небольших количеств 1,3,5-трис(нафтил)бензола.

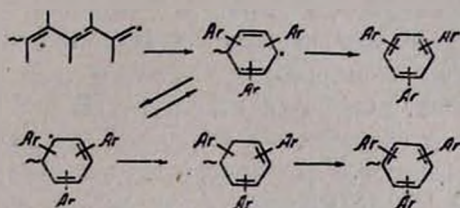
9-Этинилантацен в присутствии гомогенных каталитических систем Циглера-Натта образует нерастворимый полимер *цис*-цисоидной структуры [121], устойчивый до 270—330°; экзотермический пик на кривой ДТА, обусловленный *цис-транс*-изомеризацией, наблюдается при 370°. Близкие результаты получены и при полимеризации 3-этинилфенантрена и N-этинилкарбазола [2, 122].

Полимеры 9-этинилантацена, α - и β -этинилнафталинов с почти количественными выходами получены на катализаторах типа $MX_b(LJ_3)_a$, где M—переходный металл (Rh, Pt, Pd, Co, Ni), X=Cl, Br, I, NO_3 , SCN, L=P, As, Sb; Y=Ph, Bu, a=2 или 3, b=1 или 2 [123]. На примере α -этинилнафталина показано, что наиболее эффективен катализатор на основе никеля, причем эффективность катализа и молекулярная масса полимеров уменьшаются в ряду анионов: $Br > I > SCN > Cl$. Удельная электропроводность полиэтинилнафталина составляет $10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на 3—4 порядка ниже, чем в случае полимеров, полученных на циглеровском катализаторе [11], и может быть объяснена образованием *транс*-структуры, неспособной образовать плотную упаковку. 9-Этинилантацен образует две полимерные фракции: нерастворимую и растворимую в бензоле, но не растворимую в метаноле с молекулярной массой менее 1500. Обе фракции термически устойчивы до 300°. Найдено, что все использованные катализаторы приводят к *цис*-цисоидному поли-9-этинилантацену, который при 260—290° претерпевает *цис-транс*-изомеризацию.

Масудой и Хигашимурой получены полимеры α - и β -этинилнафталинов и их производных с молекулярной массой 10000 и выходом 80—90% на хлоридах вольфрама и молибдена [124], модифицированных кислородсодержащими сокатализаторами (вода, спирты, диоксан), а также тетрафенилоловом. Полимер β -этинилнафталина, полученный на W-катализаторе, растворим в бензоле, имеет *транс*-трансидную структуру, в то время как при использовании Mo-катализатора образующиеся полимеры практически не растворимы в бензоле, кристаллически и построены преимущественно из *цис*-звеньев. Их термическая обработка приводит к *цис-транс*-изомеризации, увеличивающей растворимость исходного полимера [125].

Из всего ряда гетероарилацетиленов наиболее подробно исследована полимеризация 2-метил-5-этинилпиридина, полученного на основе промышленно-доступного мономера—2-метил-5-винилпиридина. Энергия активации термической полимеризации 2-метил-5-этинилпиридина ($E_a = 20,9 \text{ ккал/моль}$) ниже таковой ФА ($E_a = 26,5 \text{ ккал/моль}$) [126]. Исследование ММР продуктов термической (160°) [127] и иницированной азобутиронитрилом [128] полимеризации 3-метил-5-этинилпиридина показало, что в первом случае образуются димеры (пиколилзамещенные хиолин и изохиолин), циклический тример (трипиколилбензол), гексамер и фракции с $\bar{M}_n$ 1500 и 1800, во втором—трипиколил-

бензол и фракция с $\bar{M}_n$ 1550, причем при термическом иницировании образуется гораздо больше циклического тримера. Авторы предполагают наличие в основной цепи 1,3- и 1,4-гексадиеновых циклов, способных к ароматизации и образующихся по реакции Дильса-Альдера между мономером и растущей полимерной цепью или путем внутримолекулярной циклизации полиенового радикала в циклогексадиеновый. Отщепление последнего приводит к циклотримеру [129, 130].

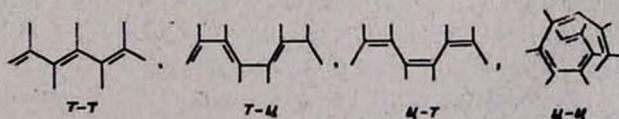


Низкие значения молекулярных масс полимеров, по мнению авторов, являются результатом передачи цепи на мономер [131]. Попытки полимеризовать этинилпиридины на металлокомплексных катализаторах, в частности, катализаторах Циглера-Натта, до настоящего времени не привели к положительным результатам, вероятно, из-за дезактивации катализатора пиридиновым циклом. Анионная полимеризация 2-метил-5-этинилпиридина в ТГФ в присутствии металлического натрия приводит к циклическим тримерам 1,3,5- и 1,2,4-замещения и линейным олигомерам. Предполагается, что имеет место обрыв цепи на растворителе или мономере [132]. Полиэтинилпиридины предлагаются в качестве антиоксидантов для полиэфиракрилатов [133], они являются ингибиторами при иницированном окислении кумола [134].

Сообщается о полимеризации 1-метилбензилимидозолилацетилену при 250° в присутствии $ZnCl_2$ с образованием растворимого в ДМФА, ДМСО и минеральных кислотах полигетероарилацетилену. Полимер стабилен до 400°, полная деструкция происходит выше 800° [135].

4. Структура и электрофизические свойства полиарилацетиленов и проводящих комплексов на их основе

Электрические характеристики полиакрилацетиленов и проводящих комплексов на их основе во многом зависят от конфигурации элементарных звеньев полимера и конформации полимерных цепей. Для полиарилацетиленов теоретически возможны 4 линейные структуры; *транс-транс*оидная, *транс-цис*оидная, *цис-транс*оидная и *цис-цис*оидная.



Преимущественно *цис*-полимеры арилацетиленов образуются на катализаторах Циглера-Натта в условиях, когда сам процесс и последующая отмывка полимера от катализатора, являющаяся экзотермическим

процессом, проводятся при пониженных температурах. При полимеризации ФА обычно образуются две фракции: нерастворимая фракция ПФА *цис*-цисоидной структуры красного цвета с высокой степенью кристалличности (60—80%) и полимер *цис*-трансoidной структуры, растворимый в бензоле и во многих других растворителях, желтого цвета с низкой степенью кристалличности (5—10%) [2]. Показано, что в ряде случаев структура ПФА зависит не только от условий синтеза, но и от молекулярной массы [66]. Так, наиболее высокомолекулярная фракция ПФА ($\bar{M}_n = 13000$), полученного на MoCl_5 при 70° , содержит преимущественно *цис*-трансoidный полимер. В более низкомолекулярных фракциях относительное его количество уменьшается за счет увеличения количества *транс*-цисоидных структур. Преимущественно *транс*-цисоидный полимер образуется при катионной, в том числе комплексно-катионной полимеризации ФА в присутствии каталитической системы $\text{HgO} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [2, 80]. Для *цис*-трансoidного полимера характерно присутствие сигналов в областях: $\delta = 5,82$ (олефиновый протон) и $\delta = 6,70$ м. д. (ароматические протоны). В случае *транс*-цисоидного полимера ФА, а также *цис*-полимеров с содержанием *цис*-изомера менее 70% олефиновые протоны проявляются в более слабых полях и, перекрываясь с ароматическими протонами, образуют один широкий сигнал в области 6,2—7,2 м. д. Наличие размытого сигнала метиновых протонов в области 2,2—4,4 м. д. может свидетельствовать о присутствии циклогексадиеновых структур в полимере [2].

Для *цис*-конфигурации характерно присутствие в ИК спектрах полос поглощения в областях 740, 890, 634 см^{-1} , для *транс*-конфигурации—в областях 915, 1265 см^{-1} . Поглощение в области 740 см^{-1} (внеплоскостные колебания C—H в тризамещенном этилене) в ИК спектре ПФА, полученного в присутствии $\text{HgO} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, проявляется в виде плеча на полосе 760 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания монозамещенного бензольного кольца), что указывает на присутствие и *цис*-структур. Последнее подтверждается относительно высокой степенью кристалличности полимера—30%, однако при термообработке выше 120° полимер полностью становится аморфным, причем появление в спектре ПМР после термообработки или длительного стояния сигнала при 7,6 м. д. (3,4,6-протоны в 1,3,5-замещенном бензоле) свидетельствует о частной деструкции полимера с образованием 1,3,5-трифенилбензола.

Предполагается, что раскрытие тройной связи в арилацетиленях происходит в *цис*-положении, а *транс*-полимер является следствием *цис*-*транс*-изомеризации, которая инициируется теплом экзотермической реакции полимеризации или разрушения катализатора [2]. Изучена кинетика *цис*-*транс*-изомеризации *цис*-трансoidного ПФА [2]. Найдено, что скорость изомеризации падает с уменьшением содержания *цис*-звеньев в полимере. Так, если ПФА содержит 85% *цис*-конфигурации, то скорость изомеризации при 20° составляет 14,5% в день, в случае полимера, содержащего 34% *цис*-звеньев, скорость изомеризации всего 3,9% в день. Скорость изомеризации значительно возрастает с увеличением температуры. Так, при 70° в полимере, содержащем 96% *цис*-кон-

фигурации, в течение 1,5 ч изомеризуется 40% *цис*-звеньев. Энергия активации изомеризации образца, содержащего 88% *цис*-конфигурации, составляет 17,0 ккал/моль, уменьшается до 13,1 ккал/моль для образца, содержащего 96% *цис*-звеньев, и возрастает до 30 ккал/моль для полимера, содержащего 70% *цис*-звеньев.

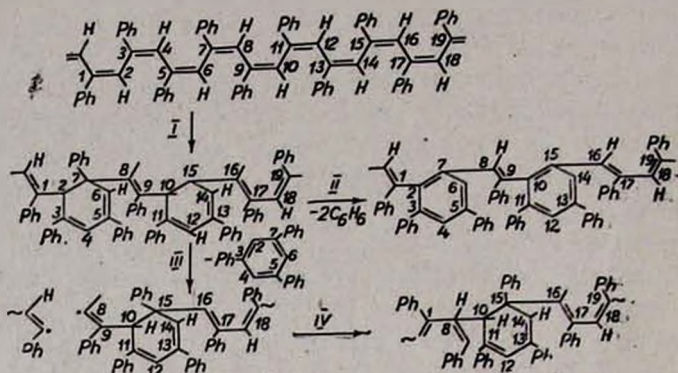
Сообщается, что полярные растворители, в частности пиридин, промотируют *цис-транс*-изомеризацию [137].

Термическая изомеризация сопровождается также циклизацией с образованием 1,3- или 1,4-циклогексадиеновых звеньев и их ароматизацией в полифениленовые структуры [2, 129]. Термогравиметрический анализ полимеров ФА и его производных, а также гель-хроматография термообработанных образцов указывают, что *цис-транс*-изомеризация и циклизация имеют место вблизи 130°, разрыв полимерных цепей происходит выше 150°, экзотермический пик на кривой ДТА выше 180° связан с ароматизацией. При этом обнаруживаются низкомолекулярные продукты: бензол и его производные [138]. Тепловые эффекты необратимы, в случае *транс*-полимеров первые два экзотермических пика почти не обнаруживаются.

Исследование структуры полимеров дйтерофенилацетилен (ПДФА) ($C_6D_5C\equiv CH$, ДФА), полученных термически и на различных катализаторах, указывает на то, что в них содержится значительное количество циклических звеньев [2]. Так, по данным ЯМР, в ПДФА, полученном термической полимеризацией, содержится 50% ароматических звеньев, остальное—циклогексадиеновые звенья и циклические тримеры. ПДФА, полученный на $MoCl_5$ при 60° в течение 1 ч, содержит 52% циклогексадиеновых звеньев. В то же время сообщается [139], что превращение ФА в присутствии соединений графита формул $C_{30}MoCl_5$ и $C_{10}FeCl_3$ при $\leq 50^\circ$ приводит к полимеру, в котором содержание *цис*-звеньев превышает 80%, что, по мнению авторов, свидетельствует о стерических препятствиях для протекания изомеризации и циклизации на графитовом катализаторе. *цис*-Цисоидный ПДФА, полученный на циглеровском катализаторе, после термообработки при 140° содержит 45,2% циклогексадиеновых звеньев. На образование циклических структур указывают данные ЯМР полимера пентафторфенилацетилен (δ 3—5 м. д.—метиновые протоны; 6—8 м. д.—олефиновые протоны) и озонлиза поли-2-метил-5-этинилпиридина, полученных терморадикальной полимеризацией. Степень ненасыщенности полимеров составляет всего $70\pm 5\%$ (для полиеновой цепи эта величина должна равняться 100%) [129].

Предложена схема термического превращения *цис*-ПФА [2]: I стадия представляет собой термическую циклизацию с образованием 1,3-циклогексадиеновых структур, сопровождаемую миграцией π -связи, приводящей к изменению конфигурации элементарного звена без разрыва двойной связи. Именно такого рода *цис-транс*-изомеризацией авторы объясняют низкие значения энергии активации изомеризации. Схема объясняет также ароматизацию циклогексадиеновых структур в фениленовые (II), разрывы полимерных цепей с образованием трифенилбензола (III). Однако не исключено, что *цис-транс*-изомеризация—

сложный каталитический процесс, протекающий через образование комплекса с переносом заряда (КПЗ). На такую возможность указывает факт обратимой изомеризации ПФА в растворе при введении сильных акцепторов (тетрацианэтилен, хлор-, броманилы, 7,7,8,8-тетрацианхинодиметан), способных образовать КПЗ с ПФА [140, 141].

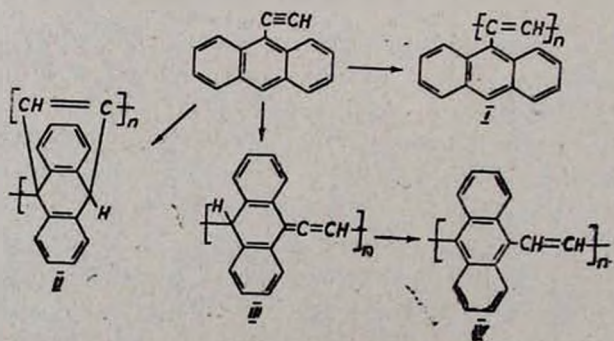


Обнаружено, что концентрация неспаренных спинов в *цис*-цисоидном ПФА с ростом температуры от 40 до 60° возрастает в 10—100 раз и достигает максимального значения при 120°, а кристалличность необратимо и резко падает при этой температуре [142, 143].

Таким образом, сложной микроструктурой ПФА, зависящей от условий синтеза, хранения и обработки, можно объяснить разницу в электрической проводимости для этих полимеров, достигающей 8—10 порядков.

Найдено, что в ряду полимеров арилацетиленов (ФА, α - и β -этинилнафталин, N-этинилкарбазол, 9-этинилантрацен и 3-этинилфенантрен) энтальпия изомеризации увеличивается с ростом заместителя, причем наибольший тепловой эффект в случае поли-N-этинилкарбазола отнесен за счет жесткости его макроцепей [120]. Экзотермические пики на кривой ДТА полидифенилбутадины, наблюдаемые при 600—700°, связывают с внутримолекулярной циклизацией, образованием трехмерных и графитоподобных структур, обладающих высокой термоокислительной стабильностью [144].

В отличие от других полиарилацетиленов в случае поли-9-этинилантрацена возможны следующие структуры [2, 145]:



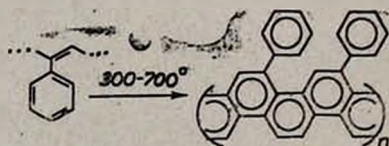
Структура II образуется по реакции Дильса-Альдера полициклоприсоединением ацетиленовой группы мономерной молекулы к положениям 9,10 другой мономерной молекулы. Структуры III и IV образуются при полимеризации с одновременной изомеризацией с участием центрального ядра антрильной группы. В ИК спектрах поли-9-этинилантрацена, полученного радикальной или катионной полимеризацией, наряду с полосами поглощения, характерными структуре I (деформационные колебания $\delta_{\text{C-H}}$ ароматического кольца 9-замещенной антрильной группы в областях 730, 840, 880 см^{-1} , валентные колебания $\nu_{\text{C=C}}$ полиеновой цепи и ароматического кольца в области 1620 см^{-1}), дополнительно обнаруживаются две полосы 750 и 1590 см^{-1} . Первую полосу авторы приписывают внеплоскостным деформационным колебаниям Q—H ароматического кольца в дигидроантрацене (структуры II и III) или 9,10-дизамещенной антраценовой структуре IV, а вторую — $\nu_{\text{C=C}}$ фенильного кольца в дигидроантраценовых структурах II, III. Сделан вывод, что из-за побочных реакций катионная и радикальная полимеризации приводят к сложным структурам, содержащим наряду с I структуры II, III и, возможно, IV, а чисто полиеновая структура I образуется при ионно-координационной полимеризации на катализаторах Циглера-Натта и комплексах переходных металлов с электронодонорными лигандами. Независимо от способа полимеризации, структура I является спиралевидной (*цис-цисоидной*), в которой отталкивания между антрильными группами минимальны, последним объясняется высокая температура *цис-транс*-изомеризации 270—430°. Наблюдаемый гипохромизм в УФ спектрах поли-9-этинилантрацена, по сравнению с модельным соединением—9-винилантраценом, по мнению авторов, подтверждает *цис-цисоидную* структуру.

В случае этинилнафталина, в зависимости от природы металлокомплексного катализатора, образуется преимущественно *цис-транс*оидная или *транс-цисоидная* структура [91]. *цис-Цисоидная* структура образуется в результате изомеризации *цис-транс*оидной структуры. Полученные полимеры устойчивы в атмосфере азота и на воздухе выше 300°. Для *цис-цисоидного* нерастворимого и кристаллического полимера этинилнафталина зарегистрирован переход в аморфный и растворимый *транс*-полимер при 220°.

В литературе имеется очень мало сведений о кристаллической структуре и морфологии полиарилацетиленов. Предполагается, что упаковка в кристаллические матрицы больше зависит от структуры основной цепи, чем от природы заместителей, исходя из того, что дифракционные линии полиарилацетиленов характеризуются тождественной периодичностью [24]. Кристаллический *цис-цисоидный* ПФА имеет ромбическую сингонию с $d = 10,8 \text{ \AA}$ и периодами идентичности по осям b и c , близкими к соответствующим периодам идентичности для 1,3,5-трифенилбензола [146]. На всех дифракционных картинах полимеров ПФА наблюдается выраженное аморфное гало при $2\theta = 19,00^\circ$ ($d = 4,67 \text{ \AA}$), *цис*-полимеры характеризуются наличием ряда кристаллических максимумов: $2\theta = 8,25^\circ$ ($d = 10,80 \text{ \AA}$), $2\theta = 39,50^\circ$ ($d = 2,92 \text{ \AA}$), $2\theta = 35,60^\circ$ ($d = 2,52 \text{ \AA}$), $2\theta = 51,60^\circ$ ($d = 1,77 \text{ \AA}$) [24, 26]. В случае *транс*-ПФА

присутствует только аморфное гало с $2\theta = 19,00^\circ$ [26]. На дифрактограмме частично кристаллического полимера ФА, полученного в присутствии $\text{HgO}-\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, обнаруживаются два аморфных гало при $2\theta = 9,00^\circ$ ($d = 2,96 \text{ \AA}$) и $2\theta = 19,00^\circ$ ($d = 4,67 \text{ \AA}$) и рефлексы при $2\theta = 30,08^\circ$ ($d = 2,96 \text{ \AA}$), $2\theta = 31,05^\circ$ ($d = 2,87 \text{ \AA}$), $2\theta = 32,41^\circ$ ($d = 2,76 \text{ \AA}$), $2\theta = 37,16^\circ$ ($d = 2,42 \text{ \AA}$) [147]. Все кристаллические полиарилацетилены независимо от природы ароматических заместителей образуют только глобулярные структуры [24, 115]. *цис*-Цисоидные высококристаллические полиарилацетилены характеризуются глобулярными структурами в виде сложных агрегатов, в отличие от полимеров с меньшей кристалличностью, которые на электронно-микроскопических снимках представляют собой простые глобулы.

Благодаря доступности и высокой реакционной способности многих арилацетиленовых мономеров ведутся интенсивные исследования электрофизических свойств полиарилацетиленов и проводящих комплексов на их основе. Удельная электрическая проводимость ПФА, наиболее изученного представителя из класса полиарилацетиленов, в зависимости от условий синтеза колеблется в широких пределах и для нелегированных образцов составляет $10^{-11}-10^{-19} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. ПФА, полученный термической полимеризацией, является типичным диэлектриком с $\sigma_{20} 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [148], а наибольшая проводимость в ряду полимеров ацетиленовых производных конденсированных ароматических углеводородов, полученных терморадикальной полимеризацией, замечена у поли-9-этинилантрацена $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [24]. Термолизом полимера ФА при $330-700^\circ$ в вакууме получены кристаллические образцы, удельная электропроводность при этом возрастает на 13 порядков [149]. Пиролизом ПФА, полиэтинилпиридина при $500-900^\circ$ и напылением на шлифованные кристаллические пластинки получены поликристаллические пленки с $\sigma_{20} 10^{-3}-10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [150]. Резкое повышение электропроводности в вышеприведенных случаях связано с карбонизацией и графитизацией, при этом имеет место полное вырождение исходной структуры [151].



Исследование свойств ПФА регулярной структуры показало, что проводимость нелегированных полимеров с *цис*-трансoidной и *транс*-цисoidной структурами превышает проводимость *цис*-цисoidного полимера более, чем на один порядок [152]. Было найдено, что проводимость *цис*-цисoidных полимеров ФА можно объяснить скачковым механизмом, причем тип проводимости (классический или квантовый) зависит как от частоты, так и температуры. При температурах $< 284 \text{ К}$ и высоких частотах 10^4-10^5 Гц работает квантовый механизм (единичные скачки), при повышении температуры до 347 К и уменьшении час-

тоты до 10 Гц наблюдается постепенный переход к классическому механизму (многочисленные скачки). Адсорбция кислорода понижает как проводимость, так и диэлектрическую постоянную лишь в случае *цис*-*цис*-изомера. Предполагается, что кислород затрудняет перенос заряда (поляризацию) в полимере. В случае *цис*-*цис*-изомера полиэтилнифталина в области частот 10—10⁵ Гц и температур 190—373 К работает квантовый скачковый механизм, вне этой области—два параллельных механизма—зонный и скачковый [153]. В *транс*-*цис*-изомере полиэтилнифталина квантовый скачковый механизм работает во всей области частот и температур. Аналогичная картина наблюдается и для изомерных структур поли-3-этинилфенантрена [154].

В работе [155] обсуждаются спектры термостимулированного деполяризационного тока (ТДТ) в изомерах поли-3-этинилфенантрена и поли-9-этинилантрацена. Спектры ТДТ *транс*-*цис*-изомеров обоих полимеров содержат два частично перекрывающихся пика— β_1 и β_2 , а спектры *цис*-*цис*- и *цис*-*транс*-изомеров—только один высокий и широкий ρ -пик. Полагают, что β -процессы обусловлены совместной подвижностью заместителей и участков основной цепи, причем в β_2 -процессе кинетическая единица содержит более длинный участок основной цепи, чем в β_1 -процессе.

Из сравнения энергий активации электропроводности (1,67 эВ) и энергии активации, определенной спектрально, для пленок сополимера ДЭБ и 2-метилпентинола установлено, что скачковая модель проводимости лучше объясняет электрофизические свойства сополимера, чем модель туннелирования [156]. Найдено, что в электрических полях напряженностью 6·10⁵ В/см выполняется закон Ома, в более сильных полях показатель степени в уравнении $I = V^n$, где V —константа, составляет 1,15. Полагают, что отклонение от закона Ома связано с образованием пространственных зарядов. Показано, что с ростом молекулярной массы полидифенилдиацилена от 1500 до 4000 подвижность носителей заряда в тонких пленках возрастает, достигая величины 8·10⁻⁵ см²/В·с; у хлорированных, бромированных и йодированных ПФА она повышается от 7,2·10⁻⁵ до 1·10⁻³ см²/В·с [157]. Низкую подвижность носителей заряда в пленках политола (2·10⁻⁴ см²/В·с) объясняют присутствием большого количества мелких ловушек, концентрация которых в высокотемпературных полимерных возгонках значительно уменьшается, что приводит к повышению подвижности заряда до 0,3 см²/В·с [158].

Для улучшения проводимости, включая и фотопроводимость, полиарилацетилены легируют различными электроноакцепторами. Исследование спектров ЭПР ПФА, полученного на VO(acac)₂—AlEt₃ и его КПЗ с акцепторами: треххлористой сурьмой, йодом, хлоранилом, тетрацианэтиленом и другими, при соотношениях акцептор (А): донор (Д) 0,2÷0,1, показало, что концентрация ПМЦ для нелегированных образцов, составляющая 1,3·10¹⁹ спин/г, при легировании хлоранилом снижается до 4,2·10¹⁸ спин/г и далее, с увеличением концентрации хлоранила практически не изменяется. Йод повышает концентрацию ПМЦ до 4,3·10¹⁹ спин/г $A/D=0,6$, а остальные акцепторы снижают этот па-

раметр. Спектры ЭПР вышеприведенных КПЗ представляют собой, как и в случае исходного полимера, одиночные узкие линии ($\Delta H = 5-10 \text{ гс}$) без сверхтонкой структуры [159]. В спектрах ЭПР полимеров *п*-нитрофенилацетилена и нерастворимой фракции *п*-хлорфенилацетилена, полученных на циглеровском катализаторе, наблюдается СТС, обусловленная, как полагают авторы [160], взаимодействием электронов с магнитными моментами ядер N и Cl. Повышение электропроводности на $12-14$ порядков, а также заметное повышение фоточувствительности полимера [161] при введении в бензольное кольцо сильного электроноакцептора—нитрогруппы, по-видимому, можно объяснить образованием «внутренних» КПЗ.

Показано, что комплексобразование политолана и поли-2-метил-5-этинилпиридина с 7,7,8,8-тетрацианхинодиметаном (TCNQ) и хлоранилом в хлороформе и дихлорэтано включает две стадии: быстрое взаимодействие акцептора с фракциями полимера с развитой системой сопряжения и медленное с фракциями, имеющими менее развитую систему сопряжения [162]. В электронных спектрах исследованных комплексов полларилацетиленов с TCNQ присутствуют три максимума поглощения, причем один ($\lambda_1 = 440, 485 \text{ нм}$) связывают с образованием *п*-или *п*-комплекса, два других ($\lambda_2 = 750, \lambda_3 = 850 \text{ нм}$) отнесены к образованию анион-радикалов. Комплексы полимеров ФА, полученных на WCl_6 и MoCl_5 с органическими (2,3-дихлор-5,6-дициан-*п*-бензохинон (DDQ), TCNQ) электронными акцепторами, обнаруживают новое поглощение с $\lambda_{\text{max}} = 940 \text{ нм}$, а в случае применения в качестве акцепторов брома, трифторметансульфокислоты и SbCl_5 максимумы поглощения находятся соответственно при 860, 800, 700 нм, причем ни один из акцепторов и полимер не имеют поглощения, превышающего 670 нм. Комплексы ПФА (WCl_6) как с DDQ, так и с бромом имеют наибольшее поглощение, когда содержание акцептора составляет 25 мол. %. Это говорит о том, что каждое третье элементарное звено полимера взаимодействует с одной молекулой акцептора. Электропроводность материала увеличивается с увеличением содержания акцептора и достигает максимума $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ вблизи концентрации TCNQ и DDQ 75 мол. % [163]. В случае ПФА, полученного на MoCl_5 и отличающегося большим содержанием *цис*-структуры, в интервале концентраций акцептора 0÷25 мол. % имеет место более резкое повышение проводимости. В случае более слабого акцептора—хлоранила или неорганических акцепторов—не наблюдается заметного увеличения электропроводности, а бром даже несколько понижает проводимость материала. Полимер β -этинилнафталина ведет себя аналогично ПФА. Композиция указанного полимера с TCNQ также имеет максимальное значение $\sigma_{20} = 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при концентрациях акцептора 75 мол. %. С другой стороны, для полимеров 1-фенил-1-пропина не наблюдается подобной экстремальной зависимости ($\tau = 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что, вероятно, связано с меньшим сопряжением двойных связей из-за присутствия двух заместителей в элементарном звене, на что указывает и белый цвет полимера 1-фенил-1-пропина. В отличие от последнего полимер 1-ферроценил-1-пропина, по-

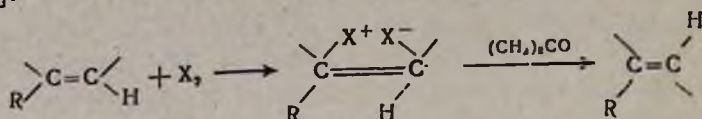
лученный на каталитической системе $\text{WCl}_6\text{—SnPh}_4$, имеет коричневую окраску и относительно высокую исходную проводимость $5 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [164]. Для выяснения влияния системы сопряжения в качестве донорного полимера был использован полистирол [163]. Электрическая проводимость последнего повышается с увеличением количества DDQ и TCNQ в композиции, но максимума не наблюдается, как и в случае поли-1-фенил-1-пропина. Однако значительное увеличение электропроводности до $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ указывает на то, что существует взаимодействие между акцептором и фенильными кольцами полимеров. Авторы считают, что полученные проводящие комплексы ПФА являются полупроводниками *n*-типа, в то время как комплексы полиацетилена, легированные акцепторами—полупроводники *p*-типа.

При полимеризации ФА под действием кислотных катализаторов, как правило, образуются допированные полимеры. Полимерный комплекс состава $(\text{C}_6\text{H}_6)_{0,7-0,9} - (\text{BF}_3)_{0,3-0,1}$ получен при полимеризации ФА в присутствии каталитической системы $\text{HgO—BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [80, 165]. При нанесении раствора полимера на различные подложки образуются пленки с σ_{20} , достигающей $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, цвет которых меняется от желтого до темно-коричневого в зависимости от концентрации допанта. При удалении допанта промывкой полимера водной щелочью удельная проводимость снижается на 7 порядков. Легирование ПФА AsF_5 повышает удельную проводимость до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [56], в то время как легированием полимера *n*-ДЭБ ($\sigma_{20} = 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) AsF_5 и H_2SO_4 получены материалы почти с металлической проводимостью [15].

Исследование проводимости прессованных порошков комплексов растворимого *цис*-полимера ФА и нерастворимого *цис*-цисоидного ПФА с AsF_5 , полученных допированием в хлороформе, показало, что кривые зависимости $\sigma_{20} = f(C_{\text{AsF}_5})$ образцов выходят на одинаковые плато, соответствующее $\sigma_{20} = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, однако при низких концентрациях допанта удельная проводимость *цис*-цисоидного полимера несколько выше [167]. Близкий ход кривых зависимости проводимости от концентрации допанта может быть объяснен обратимой *цис*-*транс*-изомеризацией ПФА в комплексе с сильным акцептором, на что указывает переход в растворимое состояние *цис*-цисоидного полимера при концентрациях допанта превышающих 10 мол. %. При легировании пленок ПФА AsF_5 из газовой фазы удалось достичь величины удельного сопротивления $50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, однако образцы портились при стоянии, как считают авторы, из-за неоднородности допирования. Показано, что пленки ПФА- AsF_5 , полученного легированием в растворе, образуют стабильные барьеры Шоттки, являясь полупроводниками *p*-типа. Значительные фототоки наблюдались в области $\lambda = 400\text{—}800 \text{ нм}$ с пиком при $\lambda = 500 \text{ нм}$, соответствующим величине энергетической щели 2,3 эВ.

Ряд работ посвящен исследованию комплексов ПФА с йодом [168—172]. В комплексах, полученных допированием ПФА в хлороформе йодом, в области молярных отношений йод/полимер 1:5 допант присутствует в виде иона I_5^- . Образование ассоциированного иона I_5^- при взаимодействии I_2 с I_3^- , по мнению авторов работы [168], подтверждается

длинноволновым сдвигом полосы $\nu_1(I_2)$ в дальних ИК и рамановских спектрах из области 209 см^{-1} в область 166 см^{-1} , появлением обычно запрещенных полос $\nu(I_3^-)$ в области 143 и $\nu_1(I_2)$ в области 166 см^{-1} в рамановских и дальних ИК спектрах, соответственно. Однако в Раман-спектре комплекса присутствует достаточно интенсивная полоса $\nu_1(I_3^-)$ в области 112 см^{-1} , что может свидетельствовать и о наличии ионов I_3^- . Легирование ПФА галогенами сопровождается *цис-транс*-изомеризацией [3].



В работе [170] показано, что *цис*-ПФА, полученный в присутствии $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$, связывает при комнатной температуре в течение нескольких часов 50 мол. % йода и брома. Аморфный *транс*-ПФА, полученный термической изомеризацией *цис*-полимера при 130° , связывает менее 5% по весу йода и 66% брома. В последнем случае удельная электропроводность возрастает на 4 порядка. Однако допирование *транс*-ПФА йодом имеет место, если полимер нагревается в парах йода при 100° . Различное поведение йода и брома авторы пытаются объяснить большей электроотрицательностью брома, способствующей переносу электрона от *транс*-изомера к галогену при комнатной температуре, в то время как тот же процесс в случае менее электроотрицательного йода требует более высоких температур. Однако при повышенных температурах взаимодействие полиарилацетиленов с йодом имеет более сложный характер. Изучена также проводимость КПЗ полимеров ФА, полученных на MoCl_5 и WCl_6 , с йодом [172]. Проводимость при комнатной температуре возрастает на 7 порядков, достигая значения $10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при молярном соотношении $\text{A/D} = 1:1$, концентрационная зависимость описывается выражением $\sigma = \sigma_{20} \exp[\gamma C(1-C) - \gamma/4]$, где C — молярная концентрация йода. Как кристаллический, так и аморфный *цис*-ПФА соответствуют этому выражению. *транс*-Полимер легируется хуже, чем *цис*-полимер. Изменение молекулярной массы не влияло на легирование йодом или проводимость полимерного комплекса. В отличие от комплексов полиацетилена с йодом, оказалось возможным удалить весь йод из комплексов ПФА отмывкой растворителем или в динамическом вакууме. Коэффициент диффузии йода, определенный по скорости потери массы, оказался равным $D \simeq 10^{-11}\text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Масса йода, остающаяся в образцах как функция времени (1) определяется следующим выражением:

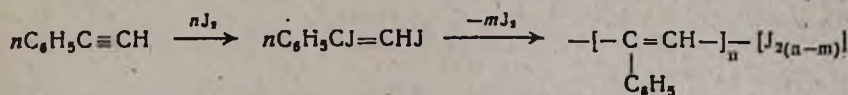
$$M(t) = \frac{8C_0}{\pi} \int d^3R f \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi Dt}{R^2}\right],$$

где C_0 — начальная концентрация йода, $f(R)$ — известное распределение радиусов частиц.

Замечено, что из-за диффузии йода электропроводность полимерного комплекса падает до исходных значений уже после 250 ч стояния.

Авторы принимают ионную модель проводимости, в которой перенос заряда от полимера к йоду является термически активированным процессом с энергией активации, которая резко падает с увеличением количества йода и в которой подвижность йода лишь слабо зависит от концентрации. Более низкая проводимость кристаллических образцов при малых концентрациях йода в пределах этой модели объясняется высокой энергией активации переноса заряда, в то время как в аморфных полимерах присутствуют быстро ионизирующиеся дефекты, способствующие более мобильному переносу заряда.

В отличие от полимеров ФА, допированных йодом при комнатной температуре из газовой фазы, полимерные комплексы, полученные нагреванием ФА с йодом при 100° и молярном соотношении мономер : йод 1-(0,5÷1), устойчивы и содержат до 30% по весу йода после вакуум-откачки при 100—120°. В ИК спектрах наблюдаются лишь слабые полосы поглощения С-І связи в области 560 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что основная часть йода находится в комплексно связанном виде, причем спектр идентичен ИКС транс-трансoidного ПФА. Показано, что полимер образуется в результате поликонденсации первоначально образующегося дийодпроизводного ФА с отщеплением йода.



Образование нерастворимых фракций полимера объясняется дегидрополиконденсацией с участием фенильных колец, что подтверждается образованием нерастворимых полимерных комплексов нагреванием ПФА и полистирола с эквимольными количествами йода при 100°. Удельная электропроводность КПЗ полистирольного комплекса на 7 порядков выше таковой полистирола. Аналогичные полимерные комплексы синтезированы и на основе п-ДЭБ.

Нагреванием поли-2-хлор-1-фенилацетилена [34, 35] с йодом при 60—80° получен растворимый полимерный комплекс, образующий пленки с $\tau_{90} = 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ и пределом прочности на растяжение 350 кг/см² [173].

Показано, что заметное увеличение диэлектрической постоянной ПФА, политолана и полидифенилдиацетилена, легированных йодом при высоких давлениях 2,5·10³ МПа, связано с образованием пространственного заряда на границе йод-полимер [174].

Исследована также фотопроводимость полиарилацетиленовых комплексов. Эрлихом и сотр. замечена относительно высокая фоточувствительность в длинноволновой области у комплексов ПФА с DDQ и йодом [169, 170]. Предполагается, что фотопроводимость обусловлена переходом электронов из мелких электронных ловушек в зону проводимости, а роль допирующего агента сводится к образованию КПЗ, создающих новую серию электронных ловушек. Отмечено возрастание фототоков в полимерных пленках толана, легированных хлоранилом, в 10—10³ раз по сравнению с величиной фототока в пленках политолана или хлоранила [175].

Очевидно, что для получения материалов с заданными свойствами на основе полиарилацетиленов, необходимы целенаправленный синтез полимеров регулярной структуры, более детальное исследование физических свойств полимеров с точно известной микроструктурой и создание композиционных материалов введением в полимер контролируемых количеств добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чаусер М. Г., Родионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. — Усп. хим., 1976, т. 45, № 4, с. 695.
2. Simlonescu C. I., Percec V. — J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1980, vol. 67, p. 43.
3. Simlonescu C. I., Percec V. — Progr. Polym. Sci., 1982, vol. 8, № 162, p. 133.
4. Chen N. S., Heeger A. J., Kliss Z., MacDiarmid A. G. — Appl. phys. Lett., 1981, vol. 36, № 1, p. 96.
5. Etemad S., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. — Annu. Rev. Phys. Chem., 1982, vol. 33, p. 443; РЖХ, 1983, 11С91.
6. Авт. свид. 207723 (1968), СССР/Розенштейн Л. Д., Сидаравичюс Д. И., Черкашин М. И., Кисляница П. П., Берлин А. А. — Бюлл. изобр. 1968, № 2.
7. Авт. свид. 207724 (1968), СССР/Розенштейн Л. Д., Сидаравичюс Д. И., Черкашин М. И., Чаусер М. Г., Берлин А. А. — Бюлл. изобр. 1968, № 2.
8. Авт. свид. 414561 (1974), СССР/Акямов И. А., Мешков А. М., Повхан Т. И., Ермакова В. Д., Черкашин М. И. — Бюлл. изобр. 1974, № 5.
9. Ямакита Х., Хаякава К. — Заявка № 56—145905. Япония, опубл. 13. 11. 81, РЖХ, 1983, 3С313П.
10. Масуда Т., Хиэашикура Т. — Заявка 57—31911, Япония, опубл. 20. 02. 82, РЖХ, 1983, 12С263П.
11. Симионеску Х., Думитреску С., Перчек В., Негулеску И. — Пат. СРР № 585598 от 30. 03. 76; РЖХ, 1978, 4С197П.
12. Авт. свид. 437779 (1974), СССР/Мисин В. М., Черкашин А. А., Кисляница П. П., Черкашин М. И. — Бюлл. изобр. 1974, № 28.
13. Авт. свид. 415274 (1974), СССР/Мисин В. М., Черкашин М. И. — Бюлл. изобр. 1974, № 6.
14. Below N. — U. S. Pat. № 4324830 от 13. 04. 82, РЖХ, 1983, 3Т128П.
15. Capistran J. D., Gagnon D. R., Antoun S., Lenz R. W., Karasz F. E. — Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1984, vol. 25, № 2, p. 282.
16. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. — Химия полисопряженных систем. М., Химия, 1972, с. 223.
17. Паушкин Я. М., Бурова Л. М., Амелехина Л. Н., Алексеев С. Н. — ДАН СССР, 1968, т. 180, № 2, с. 367.
18. Докунина Е. С., Головина О. А., Сахаров М. М., Асеева Р. М. — Квант. и кат., 1966, № 7, с. 660.
19. Терентьев А. П., Роде В. В., Рухадзе Е. Г. — ВМС, 1960, т. 2, с. 1557.
20. Кольцова Л. С., Кузавев А. И., Чаусер М. Г., Черкашин М. И., РЖХ, 1980, 9С275. Деп. № 450—80, ВИНТИ.
21. Chlang A. C., Waters P., Aldridge A. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982, vol. 20, № 7, p. 1807.
22. Nguyen H. X., Amdur S., Ehrlich P. — Proper. Amer. Chem. Soc. Polym., 1977, vol. 18, № 1, p. 200.
23. Daruwalla D., Srivastava C. M., Ehrlich P. — J. Macromolec. Sci., 1975, vol. A9, № 3, p. 327.
24. Симионеску Хр., Думитреску Св., Негулеску И., Перчек В., Григораш М., Диакону И., Лянке М., Гораши Л. — ВМС, 1974, т. 16А, с. 790.
25. Noguchi H., Kambara S. — J. Polym. Sci., 1963, vol. B1, № 10, p. 553.
26. Simlonescu C. I., Percec V., Dumitrescu Sv. — J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1977, vol. 15, p. 2497.

27. Shen Zhiquan, Farona M. F., Jang Mujil — Inorg. Chem. Acta, 1984, № 1—3, p. 94.
28. Shen Zhiquan, Farona M. F. — Polym. Bull., 1983, vol. 10, № 1—2, p. 8.
29. Shen Zhiquan, Farona M. F. — J. Polym. Sci.—Polym. Chem. Ed., 1984, vol. 22, № 5, p. 1009.
30. Thanedur Sh., Farona M. F. — Polym. Bull., 1982, vol. 8, № 9—10, p. 429.
31. Турсунов Х. Т., Лалаян С. С., Фушман Э. А., Шупик А. Н., Дьячковский Ф. С., Трсухисва Г. М., Юсупбеков А. Х., Абдурашидов Т. Р. — Тезисы VII Всесоюзной конференции по химии ацетилена, Ереван, 1984, с. 207.
32. Clark M., Farona M. F. — Polym. Bull., 1982, vol. 7, № 9—10, p. 445.
33. Симионеску Хр., Думитреску Св., Ликсандру Т., Дэринге М., Симионеску Б., Выце М., Сахили В. И., Вайнберг Ж. — ВМС, 1974, т. 116А, № 7, с. 1464.
- 33а. Wegner G. — Macromol. Chem., Suppl., 1981, vol. 4, p. 155.
34. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 465.
35. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 8, с. 1326.
36. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. — ВМС, 1972, т. 14Б, с. 886.
37. Sergeev V. A., Shitikov V. K., Chernomordik Yu. A., Korshak V. V. — Appl. Polym. Symp., 1975, № 26, p. 237.
38. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Буланова Н. В., Муковнина Г. В., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Коршак В. В. — ВМС, 1981, т. 23Б, № 7, с. 541.
39. Горькова Н. С., Дьячковский Ф. С., Матковский П. Е. — ВМС, 1978, т. 20Б, № 10, с. 774.
40. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С. — Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 3, с. 518.
41. Woon P. S., Farona M. F. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, vol. 12, № 8, p. 1749.
42. Сванадзе Л. М., Самедова Т. Г., Мушина Е. А., Гольдинг И. Р., Кренцель Б. А., Сироткин Н. Н., Артемов А. К., Бондаренко Г. Н., Сладков А. М., Давыдов Б. Э. — ВМС, 1979, т. 21Б, № 6, с. 455.
43. Сванадзе Л. М., Мушина Е. А., Сладков А. М., Сироткин Н. И., Артемов А. К., Гольдинг И. Р., Самедова Т. Г., Бондаренко Г. Н., Давыдов Б. Э. — ВМС, 1977, т. 19Б, № 1, с. 51.
44. Masuda T., Yamamoto K., Higashimura T. — Polymer, 1982, vol. 23, № 11, p. 1663.
45. Ho Hui Thoi, Ivyn K. J., Rooney J. J. — J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1982, vol. 78, p. 2227.
46. Katz T. J., Lee S. J. — J. Am. Chem. Soc., 1980, vol. 102, № 27, p. 422.
47. Katz T. J., Lee S. J., Nair M., Savage E. B. — J. Am. Chem. Soc., 1980, vol. 102, № 27, p. 7940, p. 7942.
48. Томура Т., Масуда Т. — Заявка 57—36106. Япония, опубл. 26. 02. 82, РЖХ, 1983, 14С309П.
49. Masuda T., Kiwane J., Higashimura T. J. — Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, vol. 20, № 4, с. 1043.
50. Симионеску Хр., Думитреску Св., Перчек В., Негулеску И. — Пат. СРР, № 585580 от 16.05.75. РЖХ им, 1977, 22С294П.
51. Судзуки Т., Окада А., Заявка 59—89310. Япония, опубл. 23. 05. 84, РЖХ, 1985, 6С333П7.
52. Кавахара Х., Оцука Г. Заявка 59—32629. Япония, опубл. 23.05. 84, РЖХ, 1984, 8С389П.
53. Авт. свид. 804646 (1981), СССР/Помогайло А. Д., Княшкина Ж. С., Ключев М. В., Дьячковский Ф. С. — Бюлл. изобр. 1981, № 6.
54. Ключев М. В., Помогайло А. Д., Хидекель М. Д. — Материалы симпозиума «Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы», Ташкент, 1980, ч. I, с. 131, РЖХ, 1980, 22Б1218.
55. Masuda T., Hasegawa K., Higashimura T. — Macromolecules, 1974, vol. 7, № 6, p. 728.
56. Masuda T. — Kagaku Chemistry, 1982, vol. 37, № 8, p. 570, РЖХ, 1983, 14С308.
- 56а. Масуда Т., Хигашикура Т. Заявка 54—41989. Япония, опубл. 3. 04. 79, РЖХ, 1980, 2С269П.

57. Masuda T., Thieu K.-Q., Higashimura T. — *Polymer. J.*, 1978, vol. 10, № 3, p. 269.
58. Hasegawa K., Masuda T., Higashimura T. — *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1977, vol. 15, № 5, p. 1117.
59. Masuda T., Thieu K.-Q., Sasaki M., Higashimura T. — *Macromolecules*, 1976, vol. 9, № 4, p. 661.
60. Томира Т., Масуда Т. Японск. пат. № 51—37312 от 14. 10. 76. РЖХ, 1977, 9С176П.
61. Sasaki N., Masuda T., Higashimura P. — *Macromolecules*, 1976, vol. 9, № 4, p. 664.
62. Hasegawa K., Masuda T., Higashimura T. — *Macromolecules*, 1975, vol. 8, № 3, p. 255.
63. Masuda T., Higashimura T. — *Macromolecules*, 1979, vol. 12, № 1, p. 9.
64. Navarro F. R., Parona M. F. — *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, vol. 14, № 9, p. 2335.
65. Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Давыдов Б. Э., Зализная Н. Ф. — Тезисы докладов IV Международного симпозиума по гомогенному катализу, Ленинград, 1984, т. 3, с. 130.
66. Кияшкина Ж. С., Помогайло А. Д., Кузаев А. И., Логодзинская Г. В., Дьячковский Ф. С. — ВМС, 1979, т. А21, № 8, с. 1796.
67. Voronkov M. G. et al. — *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, vol. 18, № 1, p. 53.
68. Kiyashkina Zh. S., Pomogaylo A. D., Kuzaev A. I., Lagodzinskaya G. V., Dyachkovskii F. S. — *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1980, vol. 68, p. 13.
69. Карклинь Л. Н., Помогайло А. Д. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1984, № 2, с. 218.
70. Юсупбеков А. Х., Абдурашидова Ш. Т., Арисланов С. С., Дьячковский Ф. С. — ДАН СССР, 1983, т. 268, № 1, с. 33.
71. Юсупбеков А. Х., Арисланов С. С., Ибадуллаев С., Кузаев А. И., Дьячковский Ф. С. — ДАН СССР, 1983, т. 268, № 2, с. 34.
72. Юсупбеков А. Х., Абдурашидова Ж. Т., Арисланов С. С. — Сб. — научн. трудов Ташкентского политехнического ин-та, 1981, № 326, с. 117; РЖХ, 1982, 10С290.
73. Арисланов С. С., Помогайло А. Д., Юсупбеков А. Х., Кузаев А. И., Абдурашидов Т. Р., Ивлева Н. Н. — Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. (Черноголовка), 1982, № 9, с. 107; РЖХ, 1983, 2С281.
74. Авт. свид. 887576 (1981), СССР/Веретенникова Л. С., Любовская Р. Н., Помогайло А. Д., Кияшкина Ж. С., Хидекель М. Л. — Бюлл. изобр. 1981, № 45.
75. Masuda T., Yamagata M., Higashimura T. — *Macromolecules*, 1984, vol. 17, № 2, p. 126.
76. Хигашимура Т., Масуда Т., Заявка 59—93705, Япония, опубл. 30. 05. 84; РЖХ, 1985, 7С280П.
77. Веддинген Г., Заявка 3134529, ФРГ, опубл. 17. 03. 83., РЖХ, 1984, 3С398.
78. Furukawa J., Kobayashi E., Wakui T. — *Polymer. J.*, 1980, vol. 12, № 1, p. 17.
79. Katz T., Hacker S., Kendrick R., Vannoni C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, № 7, p. 2182.
80. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Давтян М. М. — Тезисы докладов IV Международного симпозиума по гомогенному катализу, Ленинград, 1984, т. 3, с. 153.
81. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 1, с. 48.
82. Masuda T., Mouri T., Higashimura T. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1980, vol. 53, № 4, p. 1152.
83. Каудзуо С., Кабаяси М., Икэда С. Заявка 57—5707, Япония, опубл. 12. 01. 82; РЖХ, 1983, 2С362П.
84. Naafman H., Muench V., Penzlen K., Naegels D. — Pat. FRG 3200073, 12.01.82
85. Зализная Н. Ф., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Кубасова Н. А. — ВМС, 1981, т. Б23, № 1, с. 33.
86. Берлин А. А., Каданцева А. И., Иванов А. А. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 128.

87. *Janausovo A., Benes M. J., Janic M., Peska S.* — *Nuova chim.*, 1973, vol. 49, № 3, p. 55.
88. *Farafanov V., Grovu M., Simlonescu C.* — *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, vol. 15, № 8, p. 2041.
89. *Simlonescu C., Grovu M.* — *Polym. Bull.*, 1981, vol. 6, № 3—4, p. 217.
90. *Simlonescu C., Grovu M.* — *Angew. makromol. Chem.*, 1983, vol. 111, s. 149.
91. *Simlonescu C., Grovu M.* — *Angew. makromol. Chem.*, 1983, vol. 115, s. 47.
92. *Jakubowski C., Subramanian R. V.* — *Polym. Bull.*, 1979, vol. 11, p. 785.
93. *Simlonescu C., Farafanov V., Grovu M.* — *Revue Roumanie Chimie*, 1979, vol. 24, № 2, p. 379.
94. *Hwang J. S., Tsontis C. P. E.* — *Polymer*, 1981, vol. 22, № 11, p. 1462.
95. *Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Ростомян И. М., Арустамян С. С.* — *Арм. хим. ж.*, 1976, т. 29, № 4, с. 312.
96. *Глаголев Н. Н., Мисин В. М., Ханджоко В. Н., Черкашин М. И.* — Тезисы докладов XIII Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам, Агверан, 1984, с. 30.
97. *Masuda T., Kawai H., Ohtori T., Higashimura T.* — *Polym. J.*, 1979, № 10, p. 813.
98. *Сога К., Кобаяси Ю., Икэда С.*, Заявка 57—123203, Япония, опубл. 31. 07. 82. РЖХ, 1983, 17С408П7.
99. *Hara K., Maekawa J.* — *Rev. Phys. Chem. Japan*, 1975, spec issue, p. 699.
100. *Южакова О. А., Булгаровская И. В., Возженников В. М., Козлова И. В., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.* — *ВМС*, 1983, т. 25, № 9, с. 1966.
101. *Baughman R. H., Jes K. C.* — *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, vol. 12, p. 2467.
102. *Patel C. N.* — *U. S. Pat.* № 3399946, 1976.
103. *Виноградов Г. В., Маткисян А. А.* — *Арм. хим. ж.*, 1983, т. 36, № 6, с. 356.
104. *Виноградов Г. В.* — *Усп. хим.*, 1984, т. 53, вып. 1, с. 135.
105. *Rohde O., Wegner G.* — *Macromolec. Chem.*, 1978, vol. 179, № 8, p. 2013.
106. Авт. свид. 833994 (1981), СССР/Кириленко Ю. К., Мойса В. А., Пляшкевич Л. А., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И., Чаусер М. Г., Черкашин М. И. — *Бюлл. изобр.* 1981, № 20.
107. *Акопян Л. А., Овакимян Э. В., Мацоян С. Г.* — *ВМС*, 1974, т. Б16, № 9, с. 662.
108. *Глаголев Н. Н., Мисин В. М., Черкашин М. И.* — Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, Ереван, 1984, с. 211.
109. *Черкашин М. И., Мисин В. М., Казаков М. Е., Кириленко Ю. К., Станко В. И., Валецкий П. М.* — Тезисы докладов XIII Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам, Агверан, 1984, с. 87.
110. *Aso Ch., Kanitake T., Saito K.* — *Macromolec. Chem.*, 1972, vol. 151, p. 5.
111. *Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Истомин Л. В., Романова Т. А., Левитес Л. М., Кудрявцев Г. И.* — *ВМС*, 1982, т. Б24, № 1, с. 45.
112. *Кириленко Ю. К., Мойса В. А., Батикьян Б. А., Хуроев И. Ф., Черкашин М. И., Кудрявцев Г. И.* — *Хим. волокна*, 1983, № 2, с. 25.
113. *Cessna Lawrence C. J.* — *U. S. Pat.* № 3926897, 1975, РЖХ, 1976, 18С343П.
114. *Chalk A. J., Gilbert A. R.* — *U. S. Pat.* № 4108942, 22.08.78, РЖХ, 1979, 11С202П.
115. *Bulacovschi V., Simlonescu C.* — *Acta Chim. Acad. Sci. hung.*, 1975, vol. 85, p. 221, РЖХ, 1975, 22С197.
116. *Naafmann H., Kochler G., Simak P.* — Заявка № 3221075, ФРГ от 8.12.83, РЖХ, 1984, 17С361П.
117. *Simlonescu C., Dumitrescu Sv., Percec V., Negulescu I., Diaconu I.* — *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1973, vol. 42, p. 201.
118. *Simlonescu C., Dumitrescu Sv., Percec V.* — *Polym. J.*, 1976, vol. 8, № 2, p. 139.
119. *Simlonescu C., Dumitrescu Sv., Grigoras M., Negulescu I.* — *J. Macromolec. Sci.*, 1979, vol. A13, № 2, p. 203.
120. *Wiley R. H., Lee J. I.* — *J. Macromolec. Sci.*, 1971, vol. A5, № 3, p. 507.
121. *Dumitrescu Sv., Grigoras M., Simlonescu C.* — *Eur. Polym. J.*, 1983, vol. 19, № 12, p. 1137.

122. Simionescu C., Dumitrescu Sv., Percac V., Grigoras M. — Revue Roumaine Chimie, 1977, vol. 22, № 7, p. 1105.
123. Simionescu C. et al. — Пат. СРР № 63810, 1978, РЖХ, 1979, 24С381П; Пат. СРР № 63693, 1978, РЖХ, 1979, 10С234П.
124. Хигасимура Т., Масуда Т., Заявка 54—112986, Япония, опубл. 04. 09. 79. РЖХ, 1980, 14С265П.
125. Masuda T., Higashimura T. — Polym. J., 1979, II, № 10, p. 805.
126. Банцырев Г. И., Щербакова И. М., Черкашин М. И., Калихман И. Д., Чигирь А. Н., Берлин А. А. — Изв. АН СССР, сер. хим. 1970, № 8, с. 1762.
127. Родионов Ю. М., Чаусер М. Г., Черкашин М. И. — № 3096—75. Деп. ВИНТИ, 28. 10. 75, РЖХ, 1976, 2С221Деп.
128. Родионов Ю. М., Чаусер М. Г., Черкашин М. И. — Сб. «Карбоцепные полимеры», М., Наука, 1977, с. 19. РЖХ, 1978, 3С173.
129. Чаусер М. Г., Родионов Ю. М., Черкашин М. И. — ДАН СССР, 1976, т. 230, № 5, с. 1122.
130. Чаусер М. Г., Родионов Ю. М., Черкашин М. И., № 3035—75. Деп. ВИНТИ, 28. 10. 1975. РЖХ, 1976, 2С212Деп.
131. Кольцова Л. С., Кузаев А. И., Чаусер М. Г., Черкашин М. И. — ВМС, 1980, т. Б22, № 3, с. 163.
132. Чигирь А. Н., Черкашин М. И., Берлин А. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 11, с. 199.
133. Авт. свид. 319625 (1971), СССР/Зеленецкая Т. В., Асеева Р. М., Шерле А. И., Берлин А. А. — Бюлл. изобр. 1971, № 33.
134. Берлин А. А., Асеева Р. М., Иванов А. А., Котов А. В. — ВМС, 1974, т. Б16, № 7, с. 514.
135. Мячина Г. Ф., Ермакова Т. Г., Бродская Э. И., Калихман И. Д., Лопырев В. А. — ВМС, 1984, т. Б26, № 8, с. 628.
136. Masuda T., Ohtori T., Higashimura T. — Amer. chem. Soc., Polym. Prepr., 1979, vol. 20, № 1, p. 731.
137. Kern R. J. — J. Polym. Sci., 1969, A-1, vol. 7, № 2, p. 621.
138. Sukor P., Rubner H. — J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 909.
139. Simionescu C., Ungurenasu C., Blascu V., Dragan G., Negulescu I. — IUPAC Macro'83, Bucharest, Abstr. sec. 1, p. 580, РЖХ, 1984, 16С280.
140. Орлов Н. Г., Овчинников М. М., Кутафина Н. С., Черкашин М. И. Сб. Доклады IV Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, Алма-Ата, 1972, с. 97.
141. Орлов Н. Г., Кутафина Н. С., Голубенко Л. Н., Черкашин М. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 2, с. 291.
142. Ehrlich F. — J. Macromolec. Sci. Phys., 1968, vol. B2, № 2, p. 153.
143. Holob G. M., Ehrlich, Allendoerfer R. D. — Macromolecules, 1972, vol. 5, № 5, p. 569.
144. Чаусер М. Г., Сельская О. Г., Жудкова Т. Н., Черкашин М. И., Берлин А. А. — ВМС, 1972, т. А14, № 9, с. 1949.
145. Dumitrescu Sv., Grigoras M., Simionescu C. — Eur. Polym., 1983, vol. 19, № 12, p. 1137.
146. Кушнерев М. Л., Банцырев Г. И., Черкашин М. И., Берлин А. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 10, с. 2291.
147. Грисорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с. 181.
148. Okamoto I., Gordon A., Mousovelis F., Helmann H., Brenner W. — Chem. and Ind., 1961, № 49, p. 2004.
149. Берлин А. А., Черкашин М. И., Кислица П. П., Кушнерев М. Я. — ВМС, 1967, т. А9, № 1, с. 45.
150. Лигонский Б. И., Шамараев Г. М., Дулов А. А., Берлин А. А. — ВМС, 1976, т. Б18, № 1, с. 58.
151. Gibson M. W. — Polymer, 1984, vol. 25, № 1, p. 3.
152. Diaconu I., Dumitrescu Sv., Simionescu C. — Europ. Polym. J., 1980, vol. 16, p. 511.

153. Diaconu I., Dumitrescu Sv., Simlonescu C. — Polym. Bull., 1981, № 4, p. 535.
154. Diaconu I., Dumitrescu Sv. — Mater. plast. 1983, vol. 20, № 2, p. 106, РЖХ. 1984. 2С147.
155. Simlonescu C., Diaconu I., Dumitrescu Sv. — IUPAC Macro'83. Bucharest, Abstr sec. 4, p. 613, РЖХ, 1984, 19С113.
156. Simlonescu C., Dumitrescu Sv., Diaconu I., Goras L. — Revue Roumanie Chemie. 1975, vol. 20, № 7, p. 939.
157. Меркулов Е. И., Ванников А. В., Чаусер М. Г., Чигирь А. Н., Черкашин М. И., Бах Н. А., Берлин А. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 6, с. 1399.
158. Меркулов Е. И., Ванников А. В., Михайлов И. Д. — Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 9, с. 2679.
159. Simlonescu C., Dumitrescu Sv., Daranga M. — Bull. Inst. politehn. Iasi, 1973, sec. 2, vol. 19, № 1—2, p. 91, РЖХ, 1974, 9С274.
160. Simlonescu C., Dumitrescu Sv., Daranga M., Grovu M., Vastiliu S., Diaconu I. — Revue Roumanie Chimie, 1975, vol. 20, № 8, p. 1157.
161. Сидаравичус И., Черкашин М. И., Задонцев Б. Г., Чаусер М. Г., Чигирь А. Н., Кисилица П. П., Щербаков И. М., Мешков А. М., Акимов И. А., Берлин А. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 3, с. 527.
162. Орлов И. Г., Маркова Н. А., Кутафина Н. С., Заиков Г. Е., Берлин А. А., Черкашин М. И. — Сб. «Химия ацетилен», М., Наука, 1972, с. 247.
163. Kiwane J., Masuda T., Higashimura T. — Polym. J., 1980, vol. 12, № 6, p. 387.
164. Tamura K., Masuda T., Higashimura T. — Polym. J., 1985, vol. 17, № 6, p. 815.
165. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Манукян А. Л., Матнишян А. Л. — Тезисы докладов XIII Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам, Агверан, 1984, с. 23.
166. Gourley K. D., Lilya C. P., Reynolds J. R., Chlen J. C. V. — Macromolecules, 1984, vol. 17, № 5, p. 1025.
167. Kang E. T., Bhatt A. P., Villaroel E., Anderson W. A., Ehrlich P. — J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1982, vol. 20, p. 143.
168. Ferraro J. R., Martin K., Furlani A., Russo M. V. — Applied spectroscopy, 1984, vol. 38, № 2, p. 267.
169. Kang E. T., Ehrlich P. E., Bhatt A. P., Anderson W. A. — Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1983, vol. 24, № 2, p. 73.
170. Kang E. T., Ehrlich P. E., Bhatt A. P., Anderson W. A. — Macromolecules, 1984, vol. 17, № 5, p. 1020.
171. Holob G. M., Ehrlich P. E. — J. Polym. Sci.—Polym. Phys. Ed., 1977, vol. 15, p. 627.
172. Sukor P., Krugler J. I., Rubner M. F. — Macromolec. Chem., 1981, vol. 182, p. 165.
173. Судзуки М., Такада К., Хаяси Х. Заявка 58—34807. Япония, опубл. 01. 03. 83, РЖХ, 1984, 22С347П.
174. Zhorin V. A., Bozhenko S. I., Berlin Yu. A., Entkoloptan N. S. — J. Appl. Polym Sci., 1983, vol. 28, № 8, p. 2467.
175. Тамеев А. Р., Журавлева Т. С., Ванников А. В., Сергеев В. А., Вдовина Л. И. — Тезисы докладов XIII Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам, Агверан, 1984, с. 34.