ноксида в 10 мл бензола оставляют на четверо суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат. Получают 1,6 г (70%) смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, плавящейся при 150—155° (из гексана). Найдено, %: С 76,49; Н 6,54; Р 8,79; N 5,0. С₂₁Н₂₀NOP. Вычислено, %: С 75,67; Н 6,00; Р 9,30; N 4,20. Спектр ЯМР Р³¹, б, м. д.: 31,101 с, 32,643 с (соотношение 85:15). Масс-спектр: М⁺ 333.

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с диэтилфосфиноксидом. Аналогично предыдущему из 1,7 г 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена р 1,4 г диэтилфосфиноксида в течение трех дней получают 3 г (98%) смеси продуктов присоединения в виде некристаллизирующегося масла. Найдено, %: С 64,58; Н, 8,66; Р 13,34. С₁₃Н₂₀NOP. Вычислено, %: С 65,82; Н 8,43; Р 13,08. Масс-опектр: М+ 237.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никогосян Л. Л., Нерсесян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 402—404 (1989 г.)

УДК 541.64:547.82

25

No.

ОБ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОПОЛИАРИЛЕНОВ

Р. С. АСАТРЯН н Н. Ш. МАИЛЯН Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван Поступило 2 X 1987

Для разработки теоретических основ электрической проводимости в органических полимерах интенсивно применяются методы квантовой химии твердого тела [1—6]. Теоретические расчеты, наряду с оптическими и электрофизическими исследованиями модельных систем (CH)_x, (C₆H₄)_x и др., показали определенную роль структуры и конформации полимерной цепи в результирующей проводимости системы полимер—допант [7, 8]. В ряду синтезированных к настоящему времени электроактивных полимеров особое место занимают полиарилены, обладающие рядом преимуществ по сравнению с наиболее исследованным полимером—полиацетиленом [5—8]. Зонные расчеты подобных систем позволяют получить электронные характеристики полимеров и, таким образом, могут служить ориентиром в целенаправленном пожске потенциальных проводников и полупроводников.

Исходя из этого в настоящей работе исследована электронная структура модельных гетерополиариленов: полипарафенилена (ППФ) и его N-гетероаналогов—линейных полимеров пиридина, пиримидина, пиразина, пиридазина, несимметричного триазина и тетразина, полученных заменой скелетных СН-групп в ППФ на изоэлектронные атомы азота (табл.). Зонная структура этих систем рассчитана в приб-

18.00

.лижении сильной связи в формализме расширенного метода Хюккелч (EHCO) [3]. Для орбитальных экспонент и диагональных элементов гамильтониана применялись параметры, приведенные в [9]. Решеточные суммы включали второе ближайшее окружение. Для элементарного звена была выбрана эквидистантная геометрическая модель кольца $R_{C-C} = R_{C-N} = 1,39$ Å, межкольцевые расстояния были приняты равными 1,50 Å, а $R_{C-H} = 1,08$ Å. В качестве потенциальных характеристик электроактивности полимеров были выбраны величина зонной щели (E_a), ширина валентной π -зоны (Δz^{π}) и изменение потенциала ионизации по сравнению с реперной системой ППФ (ΔI).

Таблица

по сравнению с ППФ					
Ne	Полимер	$E_{g'}^{\pi}$ 3B	Е, эВ	Δε ^π , <i>эΒ</i>	∆J, 3B
1	~~	=	0,96]3] 1,0 [4] (1,4-1,8 [5])*	3,13 [4]	0,94
2		-	2,23 [4] 2,12 (3,5 [7])	3,29 [4] 3,30	0
3	-<->-	-	1,72—1,93**	3,35	0,25
4	= <=	-	0,18	4,20	0,63
5	-<	1,50	2,06	2.89	-0,44
6	- <n< td=""><td>2,23</td><td>2,28</td><td>3,09</td><td>0,67</td></n<>	2,23	2,28	3,09	0,67
7	-<	0,54	0,95	3,92	-0,12
8	- <n< td=""><td>0,88</td><td>1,74</td><td>2,93</td><td>0,21</td></n<>	0,88	1,74	2,93	0,21
9	$-\langle \stackrel{N=N}{\underset{N=N}{}} \rangle -$	0,38	1,51	2,78	-0,23

Рассчитанные методом ЕНСО значения энергетической щеля E_g, ширины валентной π-зоны Δε^π и изменения потенциалов ионизации по сравнению с ППФ

* В скобках приведены экспериментальные значения.

** В зависимости от симметрии димерной элементарной ячейки [6].

В таблице приведены результаты расчетов вышеуказанных систем, а также данные аналогичных расчетов транс-(CH)x и ППФ. приведенных в [3, 4]. Во всех ди-, три- и тетраазотсодержащих полимерах валентная зона состоит преимущественно из о-электронов неподеленной пары гетероатома, что согласуется с составом ВЗМО мономеров. рассчитанных неэмпирически [10] и модифицированным РМХ методом [11]. Зонная щель в структурах 2, 3, 6, 8 локализована при К = 0. В структуре 7 дно зоны проводимости локализовано при К = л/4а, а в структурах 5 и 9-при К = л/а. Гетерополимеры, как вилно из данных таблицы, имеют сопоставимые с полнацетиленом а ППФ величины зонной щели. В ряде случаев (структуры 7-9) величины Е, значительно ниже, чем у (СН)х. В гетерополимерах, с другой стороны, возможна частичная локализация электрона, что приводит к сужению валентной зоны. По данным о $\Delta \mathcal{E}^{\dagger}$, структуры 5, 8, 9 действительно уступают транс-(CH) х. Однако в полимерах пиридина и пиримидина они сопоставимы, а в полипиразине даже шире, чем в ППФ. Таким образом, по данным E_g и $\Delta \mathcal{E}^{*}$, наибольшей электроактивностью будет обладать структура 7. Судя по величине АІ, полипиридин наиболее приспособлен также к процессу допирования.

Образование хиноидальной структуры 4 резко сужает зонную щель и увеличивает ширину валентной зоны. По-видимому, данная структура, как и при ППФ-подобной релаксации, реализуется при допнровании, что свидетельствует в пользу биполярного механизма проводимости [12].

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Овчинников А. А., Мисуркик И. А. Сб. Методы квантовой хнини/под ред. Н. Д. Соколова и В. И. Ошерова, Черноголовка. 1979. с. 52.
- 2. Recent Adv. in Quant Theory of Polym., Lect. Notes in Phys., 1980, Nº 13.
- 3. Whangbo M. H., Hoffmann R., Woodward R. B. Proc. Roy. Soc., 1977, v. A366, p. 73.
- 4. Dos Santos H. C., De Mele C. P. Solid State Commun., 1984, v. 50, p. 398.
- Bredas J. L., Chance R, R., Baughman R. H. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 3573.
- 6. Асатрян Р. С., Маилян Н. Ш., Матевосян Р. О. Теор. п эксперим. химия, 1988, т. 24, № 4. с. 471.
- Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R. R., Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W. - Chem. Rev., 1982, v. 82, p. 209.
- Chien J. C. W. Polyacetilene-Chemistry, physics and material science, Academic, New York, 1984.
- 9. Whangbo M.-H., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6093.
- 10. Von Niessen W., Kramer W. P., Dierksen G. H. F. Chem. Phys., 1979, v. 41, p. 113.
- 11. Spanget-Larsen J. -- J. El. Spectra, 1947, v. 3, p. 366.
- 12. Chance R. R., Bredas J. L., Silbey R. Phys. Rev., 1984, v. B29, p. 4431.