

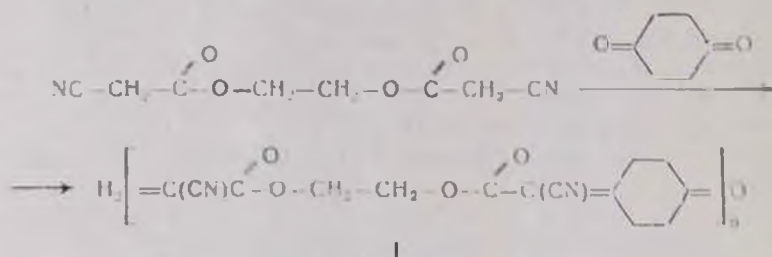
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Н. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

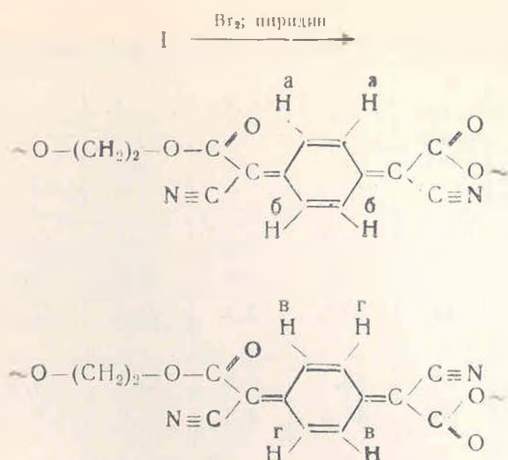
Поступило 10 XII 1994

Ранее нами были разработаны способы получения электроакцепторных полимеров поликонденсацией 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинона с бисанионами и электронодонорных полимеров из эпоксида полихлоропрена и аминов [1]. Были получены высокомолекулярные соединения поликонденсацией карбонилсодержащих мономеров с соединениями, содержащими подвижный атом водорода [2—4]. Исходя из интересных электрических и химических свойств низкомолекулярных 7,7,8,8-тетразамещенных хинодиметанов [5] в продолжение исследований по электроактивным полимерам нами разрабатываются способы получения полимеров, содержащих в основной цепи хинодиметановые группы поликонденсацией 1,4-циклогександиона с дифункциональными соединениями, имеющими активные метиленовые группы. В данной работе исследована реакция 1,4-циклогександиона с 1,2-дипинацетоксипропаном в присутствии пиридина.



Образование полимера I установлено на основании данных ИК-спектроскопии. В спектре имеются поглощения при 2250—2270 (ср.) ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1740—1746 (с.), ($-\text{C}=\text{O}$), 1675 (ср.) ($\text{C}=\text{C}$), 1249—1280 (ср.) ($=\text{C}-\text{O}-$), 2900 (сл.), 2948—2965 (ср.) и 1450—1460 (ср.) ($-\text{CH}_2-$) см⁻¹. С увеличением продолжительности реакции молекулярная масса полученного полимера увеличивается (характеристическая вязкость при 25° в ДМФА равна 0,037 и 0,11 дл/г, см. эксперим. часть).

Для получения полимера с хиноидными единицами было проведено дегидрирование полученного полимера в ацетонитриле аналогично дегидрированию 1,4-циклогександинилден-бис малонитрила [6]:



Образование хинодиметановых структур подтверждается спектроскопическими данными: в ИК спектре появляется новое поглощение хиноидной структуры при $1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. В ПМР спектре в дейтерированном ацетонитриле имеется четыре дублета при 8,7; 8,00 м. д., $J_{AB} = 6\text{ Гц}$; 8,48; 7,96 м. д., $J_{BG} = 7\text{ Гц}$. Эти сдвиги соответствуют а, б, в и г хиноидным протонам, соответственно. Интересно отметить, что в ДМФА и, в особенности, в ДМСО спин-спиновое взаимодействие не проявляется и спектры характеризуются тремя сигналами при 7,32; 7,82 и 8,38 в ДМФА и при 6,66; 7,20 и 7,62 м. д. в ДМСО.

Характеристическая вязкость полученного полимера 0,05 дл/г в ДМА при 25° , удельное объемное сопротивление при $25^\circ\text{--}4,5 \cdot 10^9\text{ Ом}\cdot\text{см}$, энергия активации электропроводимости 0,45 эВ. Энергия активации электропроводимости рассчитана по формуле $\rho = \rho_0 e^{\Delta E/2kT}$. Известно, что алифатические нитрилы полимеризуются под действием кислот Льюиса и оснований, при этом полимеризация происходит за счет нитрильных групп и присоединения с участием α -водорода к нитрильной группе [7—10].

С целью получения высокомолекулярных соединений, содержащих электронодонорные ($-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}-\text{NH}_2$) и электроноакцепторные ($-\text{C}\equiv\text{N}$), группы, исследована полимеризация γ,γ -дицианпимелонитрила под действием хлорида цинка, тетрахлорида олова, трихлорида железа и дихлорида меди при $160\text{--}178^\circ$. Получаются нерастворимые, неплавкие, коричнево-черные полимеры. Из трех катализаторов (ZnCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2) самым активным является хлорид цинка. Из тетрахлорида олова и пентахлорида сурьмы более активен последний (табл.). Полимеры содержат неспаренные электроны $g=2,00169$, удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_{\text{уд.}} = 2,5 \cdot 10^7\text{ Ом}\cdot\text{см}$, энергия активации электропроводимости равна 1,97 эВ (катализатор ZnCl_2).

Получение 1,2-ди(цианацетокси)этана при 160°, продолжительность реакции 12 ч

Катализатор		% пр. превраще- ния	Найд. нэ, %			Вычислено, %		
форм-ла	количе- ство, мол. %		C	H	N	C	H	N
FeCl ₃	10	80	51,9	6,6	24,5	53,4	4,9	
ZnCl ₂	10	100	53,0	5,8	30,4	58,8	4,4	30,0
CuCl ₂	10	43	50,2	3,7	23,5	51,1	3,7	26,3
ZrCl ₄	10 ¹	95						
SnCl ₄	5	60	52,2	4,9	25,1	53,2	3,9	27,6
SbCl ₅	5	90	49,8	3,8	25,8	50,7	4,2	26,1

а) Температура реакции 178°, продолжительность реакции 8 ч.

Экспериментальная часть

1,2-Ди(цианацетокси)этан получен из этиленгликоля и этилового эфира циануксусной кислоты, использована фракция, кипящая при $T_{кип.г} = 190-192^\circ$ /0,4 кПа [11].

1,4-Циклогексацион, получен из диэтилового эфира янтарной кислоты [12].

γ-γ-Дицианпимелонитрил получен по [13], перекристаллизован из ацетона, высушен над P₂O₅ в вакуум-эксикаторе, $T_{пл.} = 88-89^\circ$.

Катализаторы очищены следующим образом: тетрагидрид олова и пентагидрид сурьмы кипятили в течение часа с P₂O₅ и перегоняли в вакууме в маленькие ампулы для дозирования [14], безводный хлорид цинка марки «ч.д.а.» использовали после плавления. Трихлорид железа получали из железа и хлора [15]. Дихлорид меди марки «ч.д.а.» высушивали по прописи [16], с использованием абсолютного этанола.

Поли(1,8-дициан-2,7-диоксо-3,6-диоксо-1,8-октандицилиден-1,4-циклогександицилиден). а) Смесь 3,2 г (0,016 моля) 1,2 ди(цианацетокси)этана, 1,32 г (0,016 моля) 1,4-циклогексациона, 0,16 г пиридина и 15 мл абс. этанола кипятили с обратным холодильником 23,5 ч. После удаления спирта под вакуумом реакционную смесь нагревали на масляной бане при 120° под давлением 2 кПа 5 ч. Содержимое колбы растворяли в кипящем ДМФА и осаждали полимер смесью гексана с эфиром. Выход 4,3 г (100%). Найдено, %: C 61,7; H 4,6; N 10,2. C₁₄H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: C 61,8; H 4,4; N 10,3. $[\eta] = 0,11$ дл г в ДМФА при 25°.

б) Реакцию проводили со смесью: 0,0024 моля 1,2 ди(цианацетокси)этана, 0,267 г (0,0024 моля) 1,4-циклогексациона, 0,025 г пиридина и 25 мл спирта аналогично предыдущему опыту с той разницей, что кипятили с обратным холодильником 20 ч, а под вакуумом 2 ч. Выход 0,58 г (90%). Найдено, %: C 61,6; H 4,5; N 10,1. $[\eta] = 0,037$ дл г в ДМФА при 25°.

Полученные полимеры не растворяются в хлороформе, этилацетате, ацетонитриле.

Поли(1,8-дициан-2,7-диоксо-3,6-диоксооктин-1,8-дилиден-2,5-циклогексадион-1,4-дилиден). К смеси 4 мл ацетонитрила и 0,32 г (1,2 моля) полимера I прибавляли 0,4 г (2,5 моля) брома и, перемешивая, охлаждали до 0—10°. Затем, продолжая перемешивание, прибавляли смесь 0,65 мл ацетонитрила и 0,4 мл пиридина с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 10°. Смесь держали 30 мин в ледяной воде. Затем в течение часа температуру поднимали до 20°, добавляя к содержимому колбы холодную воду; раствор докантировали, а осадок промыли холодной водой. Полимер переосаждали дважды из ацетонитрильного раствора водой, сушили при 50—70°/2 кПа. Выход 0,21 г (66%). Найдено, %: С 62,4; Н 3,5; N 10,3. $C_{14}H_8N_2O_4$. Вычислено, %: С 62,7; Н 3,0; N 10,4. $[\eta] = 0,051$ дл г в ДМФА при 25°.

Поли-γ,γ-дицианпимелонитрил. Смесь γ,γ-дицианпимелонитрила и катализатора в атмосфере азота нагревали при 160° 12 ч, полученную твердую массу измельчили и промыли эфиром.

ИК спектры снимали на приборе «UR—20», ПМР спектры—на приборе „Tesla BS-490“. Электропроводность измеряли на приборе «Тераомметр Е6—137».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дурсарян А. А., Аракелян Р. А., Дургирян Н. А., Шагинян К. С. ВМС. 1990, т. А32, № 7, с. 1425.
2. Купп Н. — *Angew. Chem.*, 1959, v. 71, № 3, p. 93.
3. Каргин В. А., Кабанов В. А., Зубов В. П., Пилисов И. М., Куροкина Г. И. — ДАН СССР, 1962, т. 40, № 1, с. 123.
4. Кудринцев Г. А., Васильева-Соколова Е. А., Мизель И. С. — ВМС, 1963, т. № 1, с. 169.
5. Хидекей М. А., Жилиева Е. И. — ЖВХО, 1978, т. 23, № 5, с. 566.
6. Asker D. S., Hertler W. R. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 84, № 17, p. 3370.
7. Каргин В. А., Кабанов В. А., Зубов В. П., Зезин А. П. — ДАН СССР, 1961, т. 139, № 1, с. 396.
8. Oikawa E., Mori K., Saito C. — *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1966, v. 39, p. 1182.
9. Зильберман Е. И., Геллер К. Л., Сергеева М. Е. — ВМС, 1963, т. В10, № 1, с. 44.
10. Дургарян А. А., Бегинян Р. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1983, № 2, с. 102.
11. Beilslein, Bd. 2 E-3, s. 1632.
12. *Organic Syntheses*—John Wiley and Sons inc., N. Y., London, Sydney, 1965, v. 45, p. 26.
13. Adamcik T. A., Miklaschewicz E. F. — *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, № 2, p. 336.
14. Overberger G., Arond L. H., Taylor I. T. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 73, p. 1959.
15. Карякин О. В., Ангелов И. И. — Чистые химические вещества. 1974, М., Химия, с. 108, 241.