

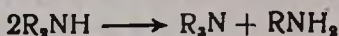
Պարզված է, որ ալյումինի օքսիդի վրա առանձին նստեցված ռոդիումական կատալիզատորներն ակտիվություն չեն ցուցաբերում դիբուտիլամինի ռիսպրոպորցիոնացման ռեակցիայի նկատմամբ: Ակտիվ չեն նաև չվերականգնված կատալիզատորները, որոնք ալյումինի օքսիդի վրա պարունակում են նստեցված $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ և H_2PtCl_6 :

Միայն ռոդիումի և պլատինի համատեղ նստեցման դեպքում Al_2O_3 -ի վրա ստացված կատալիզատորներն օժտված են ակտիվությամբ:

THE HETEROGENEOUS DISPROPORTION OF SECONDARY AMINES IN THE PRESENCE OF RHODIUM-PLATINUM CATALYSTS

V. A. ARUTYUNIAN

The heterogeneous disproportion reaction of dibutylamine in the presence of rhodium, platinum and rhodium-platinum catalysts has been studied. It has been shown that rhodium and platinum deposited separately on aluminum oxide do not exhibit activity in the disproportion reaction of dibutylamine



Catalysts previously not reduced and impregnated on aluminum oxide with $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and H_2PtCl_6 also do not display activity. Only those prepared by the deposition rhodium and platinum simultaneously on alumina reveal catalytic activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян, ЖОХ, 45, 1193 (1975).
2. Г. А. Чухаджян, В. П. Куколев, Р. А. Меликян, М. М. Чобанян, Н. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 30, 301 (1977).
3. Г. А. Чухаджян, В. М. Куколев, Н. А. Геворкян, Р. А. Меликян, Арм. хим. ж., 30, 831 (1977).
4. G. G. Eberhart, M. E. Tardos, L. Vaska, Chem. Commun, 5, 290 (1975).
5. Г. К. Боресков, А. Л. Карнаухов, ЖФХ, 26, 1814 (1962).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 356—370 (1983 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.744 : 678.01 : 53

ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНЫ

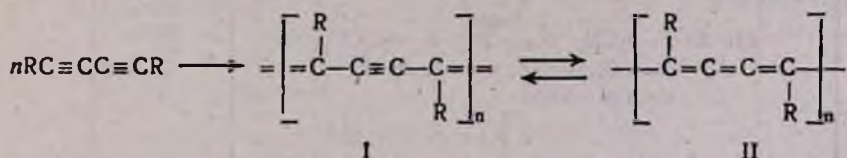
Г. В. ВИНОГРАДОВ и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 8 IX 1982

Большой интерес, проявляемый в последние годы к полимерам ацетиленового ряда, в основном связан с развитием области органических полимеров—преобразователей энергии полупроводниковых, высокопроводящих, сверхпроводящих, оптических материалов и органических металлов [1—4].

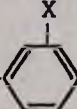
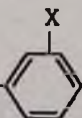
Синтез стереорегулярных полимеров ацетиленового ряда позволил, получить материалы с регулируемой удельной проводимостью от 10^{-1} до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, высокой подвижностью и другими электрофизическими свойствами. Сегодня на основе этих полимеров сконструированы солнечные элементы [5, 6], аккумуляторы [7], оптические преобразователи и другие приборы. Из обширного класса производных ацетилена мы ограничимся описанием полимеризации диацетиленовых мономеров. Из-за характерной особенности полимеров агрегироваться при кристаллизации не удастся получить совершенные кристаллы или монокристаллы даже при высокой стереорегулярности макромолекул. Кристаллические полимеры—это сильно комплексованные морфологические структуры, в которых часть цепей остается аморфной и образует субстрат, в котором находятся кристаллические области макромолекул. Исходя из этих особенностей кристаллических полимеров считалось, что получить монокристаллы полимеров невозможно. В конце 50-х годов начали появляться работы по твердофазной полимеризации и поликонденсации [8, 31, 32]. Твердофазная полимеризация диоксана, β -пропиолактона, дистирилпиразина достаточно исследована. Однако это направление исследований получило новое развитие после опубликования ряда работ по полимеризации некоторых производных диацетиленов в кристаллической фазе [9—12]. Было показано, что некоторые кристаллические диацетиленовые мономеры типа $\text{RC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}$ при облучении или нагревании способны к твердофазной полимеризации с полным сохранением кристаллической структуры мономера. Предварительные исследования предполагали образование аценовой структуры из-за раскрытия одной π -связи в каждой ацетиленовой группе [13, 14]. Систематические исследования по топохимической полимеризации диацетиленов проводились Вегнером [15, 19, 20, 53]. Полимеризация проводилась в кристаллической фазе с сохранением кристаллографического порядка мономерного кристалла. При этом удалось получить макроскопические, лишенные дефектов полимерные монокристаллы с системой сопряженных связей. Топохимическая полимеризация диацетиленов приводит к образованию винилацетиленовой (I) или бутатриеновой (II) структуры.

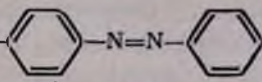
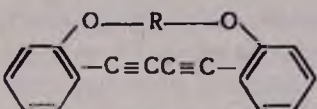
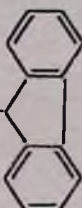
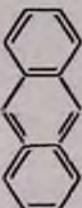
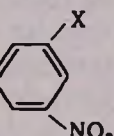
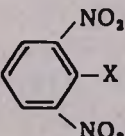


Для протекания полимеризации необходимо, во-первых, иметь такую кристаллическую структуру мономера, чтобы при полимеризации не происходило существенных изменений его молекулярной структуры; во-вторых, чтобы структура мономера жестко фиксировалась наличием заместителей, способных к образованию водородных или сильных межмолекулярных связей. Этим объясняется тот факт, что некоторые диацетилены почти не полимеризуются. Лишенная диффузии твердофазная полимеризация заключается в специфических вращениях сегмента мономера в узлах кристаллической решетки и приводит к образованию поли-

меров с протяженными кристаллическими цепями. Более подробно характер топохимической полимеризации описан в обзорах [15, 102]. В результате полимеризации бесцветного мономера появляется окраска, цвет и интенсивность которой зависят от длины цепей, их конформации, природы мономера и для некоторых полимеров обратимо меняется от температуры [39, 41, 54]. Спектры ЭПР полученных полимеров характеризуются отсутствием сверхтонкой структуры, концентрация спинов в пределах 10^{15} — 10^{16} *сп/г* зависит от образца и его геометрии. Как правило, полимеры диацетиленов устойчивы на воздухе, термическая деструкция их начинается в основном выше 250°. Наиболее термостойким из исследованного ряда диацетиленов является полимер 1,6-бис(*N*-карбазолил)-2,4-гексадина (№ 11, табл.), устойчивый на воздухе до 400°. Для растворимых полидиацетиленов (ПДА) типа 6,7 и 9 (табл.) с концевыми карбоксильными группами методом гелпроникающей хроматографии определяли молекулярно-массовое распределение [90]. Среднечисловая ММ равна $4,9 \cdot 10^5$ *г/моль*, что соответствует среднечисловой степени полимеризации $\sim 10^3$. Показатели полидисперсности $M_w/M_n \sim 5$. Средняя степень полимеризации для поли-TS, исследованной до конверсии 12%, когда сохраняется растворимость полимера, составляет ~ 20 . В настоящее время описано более 200 диацетиленовых мономеров, способных к твердофазной полимеризации; некоторые из них приведены в таблице.

Таблица

Диацетиленовые мономеры			
№	Структура $R_1C \equiv CC \equiv CR_2$	Принятые обозначения	Литература
1	2	3	4
1	$R_1=R_2=(CH_2)_nOH$ где n : $a=1$, $b=2$	$a-HD$	33, 161
2	$R_1=R_2=-CH_2OSO_2-$  где X : $a=p-CH_3$, $b=o-CH_3$, $v=m-OCH_3$, $г=n-Cl$, $д=n-F$, $е=n-J$, $з=H$, $и=n-N=NPh$	$a-TS$ (TSHD) $б-MBS$ $д-PFBS$ $и-AS$	16, 19—21
3	$R_1R_2=CH_2OCONH-$  где X : $a=H$, $б=m-CH_3$, $г=m-OCH_3$	$a-UDDU$ $б-HDTU$ $г-HDMPU$	20, 25, 39, 53, 64, 99
4	$R_1=R_2=CH_2OCONHY$ где Y : $a=CH_3$, $б=C_2H_5$, $в=C_3H_7$, $г=C_4H_9$, $д=$ 	$a-EU$	26, 83
5	$R_1=R_2=(CH_2)_nOCONH-$  где n : $a=3$, $в=4$	$a-DDU$ $в-TCDU$	64, 113

1	2	3	4
6	$R_1=R_2=(CH_2)_3OCONHCH_2COOZ$ где Z: а=H, б=(CH ₂) ₃ CH ₃	а—ZCMU б—BCM U	30, 107
7	$R_1=R_2=(CH_2)_nOCONHCH_2COO(CH_2)_mCH_3$ где а: n=2, m=1; б: n=3, m=3; в: n=3, m=2; г: n=4, m=1	nBCM U nACMU а—ECMU г—ETCD	25, 64, 83, 99
8	$R_1=R_2=(CH_2)_nOCONH-$  где n: а=1, б=2, в=3, г=4	AU	25
9	$R_1=C_nH_{2n+1}$ $R_2=(CH_2)_mCOOH$ где n=1÷2, m=0÷9 а: n=8, m=0; б: n=12, m=8: в: n=12, m=0	AA	28, 29, 102, 103
10	 где: R=CO(CH ₂) _n CO; а: n=3, б: n=5	а—BRG	22, 30, 111
11	$R_1=R_2=CH_2-$ 	DCHC	23, 72
12	$R_1=R_2=CH_2-$ 	DAU	23, 72
13	$R_1=R_2=CH_2O-$  а=CF ₃ , б=CH ₃ , в=H		17, 27
14	$R_1=R_2=CH_2O-$  где X: а=H, б=F; в: R ₃ =(CH ₂) ₃ CONHCH(CH ₃)C ₆ H ₅ г: R ₃ =CH ₂ Cl, д: R ₃ =CH ₂ OH		17, 27
15	$R_1=C_{10}H_{21}$ $R_2=(CH_2)_8OH$		102

1. Закономерности полимеризации диацетиленов

Кинетические закономерности полимеризации различных диацетиленовых мономеров (ДА) в основном имеют общий характер. Полимеризация инициируется термически, с помощью рентгеновского или УФ облучения, при приложении давления, под действием галогенов, двуокиси азота, озона и других активных газов. Наблюдаются высокий температурный коэффициент скорости полимеризации и автокаталитический или асимптотический характер процесса. Если полимеризация идет автокаталитически, то наблюдается довольно длительный индукционный период (до 60 дней при комнатной температуре для TS), при этом конверсия достигает 10%, после чего скорость возрастает в 200—400 раз [34, 41, 75]. Реакция обычно прерывается с достижением 100% конверсии. Диапазон изменения энергий активации термической полимеризации различных ДА довольно узок и составляет 80—105 кДж/моль [46]. Например, при полимеризации TS энергия активации 94,3 кДж/моль отлично описывает кинетику полимеризации в диапазоне от 291 до 364°K, для которого скорость полимеризации отличается в 2400 раз [34]. Полимеризация, инициированная УФ или рентгеновским облучением, происходит с энергией активации ~ 10 кДж/моль. Энергия активации имеет постоянное значение в широком диапазоне конверсий (до 95%), при этом реакция имеет первый порядок по мономеру [125]. Предэкспоненциальный множитель в константе скорости полимеризации относительно невелик и равен $3 \div 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ [34]. Способность кристалла мономера к полимеризации определяется его предисторией, в частности, условиями кристаллизации [53, 95] и чистотой [46]. При полимеризации некоторых ДА наблюдаются отклонения от закономерностей, перечисленных выше. Так, например, иногда реакция прекращается при конверсии 50÷70% или осуществляется без индукционного периода [67, 69, 99, 138].

Теория, объясняющая период твердофазной полимеризации ДА, была развита Богмэном [44]. Качественно предложенная им схема полимеризации выглядит следующим образом. На стадии индукционного периода полимеризации происходит образование олигомерных молекул с длиной цепи в несколько десятков мономерных единиц [38, 91, 119]. Из-за того, что при переходе от кристалла мономера к кристаллу полимера происходит уменьшение расстояния между мономерными единицами на 5÷8%, образующиеся олигомерные молекулы и мономерная матрица находятся в напряженном состоянии: связи в олигомерных молекулах растянуты относительно своего равновесного положения, а в мономерной матрице, напротив, сжаты. Устранение этих напряжений сопровождается быстрой полимеризацией. В этот момент весь кристалл довольно быстро уменьшает свой размер в направлении растущих цепей (ось «в» кристаллической решетки), и создаются благоприятные энергетические условия для дальнейшей полимеризации. Действительно, была обнаружена связь между контракцией вдоль оси «в» и конверсией [105]. С помощью дилатометрических исследований процесса термической полимеризации TS установлено [132], что наибольшее из-

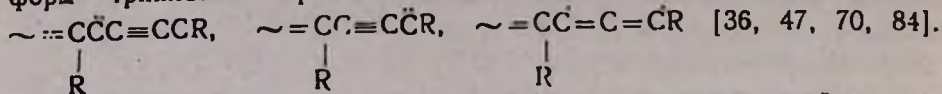
ыснение линейных размеров в ходе полимеризации происходит вдоль кристаллографического направления «а». Мономерные молекулы реагируют при неизменных условиях относительно кристаллографических направлений «а» и «с». Эти результаты полностью согласуются с теорией [44]. Кинетика полимеризации детально изучена в [44, 140].

В широком диапазоне температур теплота полимеризации порядка 150 кДж/моль [34, 120]. Из соотношений Дьюара рассчитаны теплоты полимеризации: для бутатриеновой структуры (II) полимерной цепи $\Delta H = -132$ кДж/моль и для винилацетиленовой (I) структуры $\Delta H = -123$ кДж/моль [46]. Экзотермический тепловой эффект связывают с актом присоединения мономера к реакционноспособному концу полимерной цепи.

При термической или фотоиницированной полимеризации TS иницирующей частицей предполагается карбен. Наблюдать серию триплетных состояний бирадикального типа удалось в работе [47]. Предполагается, что электроны локализованы преимущественно на концах коротких олигомерных цепей: бикарбеновой $RCC \equiv CCR = CRC \equiv CCR$ (III) и бирадикальной $RC \equiv C - C \equiv C R C R = C \equiv C = CR$ (IV). С энергетической точки зрения образование IV выгоднее, чем III, и ряд других экспериментальных результатов делает предпочтительным структуру IV [34, 46, 88, 129]. Энергии образования III и IV по соотношениям Дьюара дают соответственно 235 и 85 кДж/моль [46]. Однако при термической полимеризации во время автокаталитической стадии обнаружены сигналы ЭПР, приписанные структуре III [47—48, 63]. Возможно, что сначала образуется бирадикал IV, который затем изомеризуется в III [129].

За время полимеризации ДА происходят значительные изменения в спектре поглощения ЭПР. На начальной стадии полимеризации, во время индукционного периода, наблюдается до 8 линий, многие из которых обладают анизотропными свойствами при изменении взаимной ориентации внешнего магнитного поля и кристалла [47]. По мере завершения полимеризации число линий и суммарная парамагнитная восприимчивость уменьшаются, пока при 100% конверсии мономера не останется слабый одиночный сигнал, характерный для всех полимеров с системой сопряженных связей (ПСС) [63]. Подобное поведение спектра поглощения ЭПР при полимеризации объясняют тем, что на начальной стадии полимеризации основной вклад в поглощение дают активные частицы на концах растущих цепей, а по завершении полимеризации сигнал ЭПР определяется парамагнитными частицами, связанными с цепью полимера. В соответствии с таким разделением исследование параметров спектра ЭПР на начальной стадии полимеризации может дать информацию о кинетике полимеризации, строении активного центра, ведущего цепь, тогда как конформационное строение цепи полимера может быть исследовано при изучении спектра ЭПР на завершающей стадии полимеризации. Методом ЭПР была исследована полимеризация TS [36, 47, 50, 63, 86, 129], BRG [84], HD [61] и TCDU [88, 97, 131] при различных видах иницирования. При изучении термической полимеризации ДА типа 1,2 и 10 установлено, что наблю-

даемый сигнал является суперпозицией сигналов от трех мезомерных форм триплетных радикалов, возможно, с различным весом:

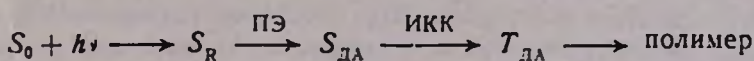


При полимеризации TS, инициированной с помощью γ -лучей, напротив, наблюдаются в основном сигналы с $S = 1/2$, которые приписаны радикальной структуре $\sim \text{RC} = \text{C} = \text{C} = \dot{\text{C}} \text{R}$ [97]. В связи с этим была исследована с помощью ЭПР полимеризация мономера 5, полимер которого, как предполагается, имеет бутатрисеновую структуру цепи [88, 131]. При γ -инициированной полимеризации предполагают, что инициирующей частицей является бирадикал строения $\text{R} \dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} = \text{C} = \text{C} \text{R} - \text{R} \dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} = \text{C} = \text{C} \text{R}$ [88]. Напротив, при УФ инициировании полимеризацию объясняют карбеновым инициированием [131]. Несмотря на различное строение цепи ПДА у поли-TS и поли-TCDU, процессы инициирования у этих двух полимеров очень схожи.

Параметры сигнала ЭПР в полностью полимеризованном образце очень похожи на известные характеристики сигнала ЭПР в ПСС [47, 50, 63, 67, 98]. Процесс инициирования и структура конечного продукта не связаны между собой и тип структуры определяется в основном энергетическими факторами, электронной структурой и энергией напряжения кристалла. Практически же только заместители определяют порядок чередования связей в полимерной цепи. Несмотря на большое количество работ есть ряд нерешенных вопросов в кинетике и механизме полимеризации. В частности, не ясен детальный механизм стадии инициирования и природа молекулярного возбуждения при термической полимеризации. Действительно, энергия активации термической полимеризации $\Delta E_A \approx 1,0$ эВ [68], тогда как энергия низшего известного триплетного состояния ДА $\approx 3,1$ эВ [85]. Ситуация с пониманием даже несколько усложнилась, когда было установлено, что некоторые ДА фотополимеризуются при фотосенсибилизации феназином в сокристаллизованном состоянии [103—104]. По сравнению с ДА феназин имеет более низкую энергию возбужденного состояния [104] и должен скорее ингибировать, а не инициировать фотополимеризацию. Не до конца ясно и влияние напряжения кристалла на кинетику полимеризации. Два изоморфных кристалла мономера 2 (TS и MBS), имеющие очень близкую молекулярную структуру и отличающиеся лишь на кислородный мостик, полимеризуются совершенно различным образом: 2в полимеризуется асимптотически [124, 135], а 2а—с ярко выраженной автокаталитической стадией. По многим данным, напряжение в решетке 2в больше, чем у 2а, следовательно, при полимеризации 2в автокаталитическая стадия должна была бы быть более ярко выражена. Непонятны также причины, приводящие к тому, что кинетические закономерности подчиняются первому порядку по мономеру до столь высоких конверсий [127].

УФ и радиационная полимеризация осуществляются вне зависимости от того, возбуждается ли электронное состояние ДА или электронное возбуждение первоначально локализовано на заместителе [80].

В работе [68] предложена схема расположения электронных уровней замещенного ДА. Авторы предлагают следующую схему образования активных центров:



где S и T — спиновое состояние ДА и заместителя (R), соответственно; ПЭ — перенос энергии, ИКК — интеркомбинационная конверсия. Предполагается, что $T_{\text{ДА}}$ лежит ниже T_R . Позднее это предположение подтвердилось [85] и было установлено, что $T_{\text{ДА}} \approx 3,1 + 3,2$ эВ. Можно считать, что фотополимеризоваться будут те мономеры, для которых $T_R > 3,1$ эВ, при соблюдении, конечно, топологического соответствия [85]. Кинетика УФ и радиационной полимеризации разработана в [68].

При полимеризации в условиях гидростатического давления [89, 105] так же, как и в нормальных условиях, энергия активации не меняется, реакция сохраняет первый порядок по мономеру вплоть до 90% конверсии. Однако с ростом давления уменьшается индукционный период, который исчезает при $R \geq 3$ кбар, а константа скорости полимеризации при увеличении давления возрастает экспоненциально. Увеличение константы скорости первого порядка связывают в основном с составляющей гидростатического давления, действующей перпендикулярно направлению растущих цепей.

Из растворимых ПДА с концевыми карбоксильными группами (для $S \geq 20$) можно получить тонкие пленки с различной плотностью (монослой или мультислой).

ПДА в основном описываются теоретическими методами расчета, разработанными для ПСС [150]. Расчеты сильно усложняются при учете внутри- и межмолекулярных взаимодействий как цепей, так и заместителей. Некоторые несоответствия расчетов электронной структуры ПДА с реальной возникают из-за того, что не учитываются межцепные взаимодействия. Основные вопросы, которые надо понять из расчетов: природа щели в спектре одноэлектронных возбуждений, различие в величинах щелей для ПДА с различными заместителями, природа наиболее длинноволнового и наиболее интенсивного оптического поглощения, относительная устойчивость структур I и II полимерной цепи и расчет барьера между ними. Для этого присматриваются как метод свободного электрона в потенциальном ящике так и метод неэмпирических расчетов в базисе СТО-ЗГ. В настоящее время не существует теоретических методов, позволяющих одновременно и самосогласованно рассчитывать обе составляющие энергий — электронную и молекулярную. Видимо, поэтому результаты теоретических расчетов весьма неудовлетворительны. Результаты по расчетам электронной структуры имеются в работах [40—43, 45, 65, 66, 71, 81, 82, 90, 94, 108].

2. Оптические свойства полидиацетиленов

Интенсивное поглощение ПДА для энергии фотонов 2 эВ определяется наличием системы сопряжения в этих полимерах, и в этом смысле ПДА очень схожи с полиенами [81]. Однако в отличие от ПСС в ПДА структура спектров четко выражена: имеется узкий интенсивный пик поглощения в области ≈ 2 эВ и быстрый спад поглощения в более длинноволновую область (у ПСС часто наблюдается интенсивный длинноволновой хвост поглощения). Анизотропия кристаллической структуры ПДА определяет анизотропию практически всех физических свойств, в том числе и оптических. Степень дихроизма монокристаллов ПДА велика. Для поли-TS свет, поляризованный приблизительно параллельно кристаллографическим осям, имеет коэффициенты поглощения $9 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^5$, 5 см^{-1} [139]. Для других ПДА получены аналогичные результаты [35, 41, 116].

Один из основных вопросов в исследовании оптических свойств ПДА—природа наиболее длинноволнового пика оптического поглощения. Первоначальная точка зрения состояла в том, что это—собственное межзонное поглощение, тем более, что форма линии поглощения была характерной для одномерной сингулярности Ван Хофа [50, 51, 55, 73, 77]. Однако, в первую очередь, отсутствие фотопроводимости в этой спектральной области, а также наличие боковых фононных полос, привели к выводу, что длинноволновое поглощение экситонное. Поверхностные экситонные состояния в поли-TS наблюдались экспериментально [144]. Спектроскопия модуляции электрического поля позволила определить границу поглощения с образованием экситонов 1,935 эВ [143].

Особенностью спектров поглощения полностью и частично полимеризованного TS является то, что при низких температурах число линий в спектрах поглощения и отражения [37, 49—51, 55, 114, 148], а также в пьезомодулированных спектрах поглощения [49] удваивается по отношению к числу линий при комнатной температуре. Подобное расщепление наблюдается вплоть до самых низких конверсий (1%) [52] и даже для чистого мономера [119]. Наблюдается расщепление линий на дублеты и в спектрах комбинационного рассеяния [52]. Величина расщепления монотонно возрастает с понижением температуры от нуля до ~ 30 мэВ при гелиевых температурах. Расщепление отсутствует для других ПДА. По данным рентгеноструктурного анализа, при температуре 195°K происходит изменение структуры кристалла полимера, являющееся фазовым переходом 2-го рода [117, 136, 145]. При этом элементарная ячейка поли-TS удваивается вдоль кристаллографического направления «а». Однако это объяснение не согласуется с тем, что фазовый переход происходит довольно резко, в интервале нескольких градусов, а величина расщепления монотонно возрастает с понижением температуры. Возможно, что расщепление оптического поглощения связано с искажением цепей или их взаимодействием [149].

Явления термохромизма и сольватохромизма наблюдаются почти в основном для диуретановых производных ДА. Обратимо термохромны по-

лимеры группы 5 [41, 54, 115], группы 6 [39, 64, 99] и другие. Например, полимер ETCD (76) ниже температуры цветового перехода имеет в отраженном свете зеленую окраску, выше температуры перехода обратимо переходит в красный цвет [64]. Изменения в спектрах отражения начинаются при 115° и прекращаются при 130°C. В дальнейшем при нагревании до 180° никаких изменений в спектрах не происходит. Сдвиг максимума в спектрах полимера 7в происходит в коротковолновую область и составляет $\sim 2750 \text{ см}^{-1}$. При понижении температуры обратное изменение цвета происходит при $\sim 70^\circ$ и сильно отличается от температуры прямого перехода. Столь сильный гистерезис является свидетельством фазового перехода 1-го рода. Наблюдаемый термохромный переход многократно обратим. Если образец полимеризован частично (конверсия 5%), изменения цвета с температурой происходят плавно, например, при росте температуры от -180° до температуры плавления, порядок следования цветов: темно-синий $\rightarrow$ синий $\rightarrow$ фиолетовый $\rightarrow$ красный. Для образца ПДА, не содержащего мономера, также наблюдаются термохромные переходы: золотисто-зеленый $\rightarrow$ красный $\rightarrow$ желтый, при этом с помощью дифференциально-сканирующего калориметра обнаружено два эндотермических пика при температурах, соответствующих изменению цвета [106]. Однако в отличие от частично полимеризованного образца изменения цвета происходят резко, в интервале $\sim 5^\circ$. Первый эндотермичный пик связан с плавлением полимера, который остается все же ориентированным за счет водородных связей. Второй пик связан с нарушением водородных связей и полным плавлением [107]. Обычно для диуретановых замещенных ПДА сдвиг максимумов в спектрах отражения составляет $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, и с повышением температуры положение максимума изменяется от 15500 до 18500 см^{-1} [39, 41, 87]. Иногда величина сдвига максимума составляет даже 5000 см^{-1} [109]. Термохромный переход наблюдается также и для полимера DCH [137]. Однако для него сдвиг максимума происходит в длинноволновую область (от 18460 до 15100 см^{-1}).

Для растворов полимеров типа 6, 7 и 9 в зависимости от внешних условий, таких как температура, растворитель или pH среды, получены многочисленные цветовые переходы, которые названы «деревом превращений» [130]. Общее число переходов с изменением цвета около 15. В ряду растворимых ПДА наиболее хорошо изучены цветовые переходы для полимеров ZCMU. Установлено, что они хорошо растворимы в полярных растворителях [99, 100], при этом их растворимость определяется не малой молекулярной массой, достигающей $5 \cdot 10^5$ для полимера 7, а наличием объемных гибких заместителей с полярными группами [88]. Сольватохромизм для этих полимеров изучался при изменении объемного соотношения растворитель-осадитель, например, хлороформ-гексан [83, 87, 99, 100, 109, 122]. Цвет раствора в чистом хлороформе желтый. При добавлении гексана вплоть до 75 об. % от хлороформа цвет не изменяется. При дальнейшем уменьшении относительного содержания хлороформа в области 0,75 происходит резкое изменение цвета до синего, и выпадает синий осадок (можно применять технику титрования). Максимум спектра поглощения сдвигается при этом

для полимера 7а от ~ 21300 (желтый раствор) до ~ 15900 см^{-1} (синий раствор) [100]. Сдвиг максимума составляет 5400 см^{-1} . Положение максимума поглощения для синего раствора (15900 см^{-1}) является пределом поглощения для полиена и ПДА бесконечной длины [81]. Аналогичные изменения цвета наблюдаются для полимеров 5а и 5в при изменении соотношения растворитель—осадитель [113], а также для водорастворимых ПДА при изменении рН раствора [121]. Существующее объяснение термохромизма и сольватохромизма заключается в следующем. Электронная структура макромолекул с сопряженными связями чрезвычайно чувствительна к конформации остова и внешним напряжениям, накладываемым на остов за счет внутри- или межмолекулярных взаимодействий. Если первая причина приводит к нарушению планарности системы сопряжения, то вторая—к изменению равновесных расстояний между углеродными атомами в цепи сопряжения и углов. Обе эти причины приводят к изменениям в электронной структуре и, как следствие, к наблюдаемым изменениям цвета. Деформации остова макромолекулы и вызывают изменения цвета [133]. Поскольку изменения конформации макромолекул могут происходить резко и носить характер фазовых переходов, постольку и цветовые изменения, следующие за ними, будут иметь такой же характер. Полностью полимеризованные образцы ПДА так же, как и длинные полиены не имеют флуоресценции. Исключением являются радиационно-полимеризованный полимер [93] и ПДА с наличием дефектов [70, 73, 74]. Причины отсутствия флуоресценции на полностью полимеризованных образцах не ясны, но они могут быть следующими: 1) высокая эффективность поглощения квантов излучаемого света (реабсорбция света) ввиду того, что глубина проникновения света составляет всего ~ 100 Å; 2) безизлучательные процессы при дезактивации возбуждения; 3) передача возбуждения на низколежащие энергетические состояния, с которых происходит излучение, но которые экспериментально еще не обнаружены. Частично полимеризованные образцы имеют флуоресценцию. Излучение может быть вызвано захваченными (застывшими) триплетами в основном состоянии на конце полимерной цепи.

Нелинейные оптические свойства ПДА объясняются тем, что наблюдаемое поглощение не есть чисто двухфотонный процесс, а скорее, оно двухступенчатое: поглощение первого фотона создает дефект цепи сопряжения, поглощение второго фотона связано с переходом, начальным или конечным состоянием которого является вновь образованный дефект [76]. Более подробно нелинейные оптические свойства ПДА рассмотрены в работах [56, 92, 110, 112, 118, 141].

3. Электрофизические свойства полидиацетиленов

По абсолютному значению электропроводности (ЭП) ПДА относятся к диэлектрикам. Величина ЭП для полимеров, полученных из различных исходных мономеров, изменяется от 10^{-16} до 10^{-10} $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [57—60, 72]. Энергия активации ЭП для поли-TS составляет вдоль полимерной цепи $\Delta E = 2,14$ эВ и перпендикулярна цепи $E = 1,96$ эВ, одна-

ко значение ЭП вдоль цепи выше, $\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} = 6 : 1$ [57]. Согласно кинетическому анализу носителей, темновая проводимость обусловлена ионизацией примесей [96]. Действительно, темновой ток определяется качеством кристалла, временем выдержки под вакуумом перед измерением и меняется от образца к образцу. Изменения в значениях ЭП могут составлять несколько порядков [111]. Позднее было установлено, что как ЭП, подчиняющаяся закону Ома, так и ЭП, ограниченная пространственным зарядом, определяются локализованными уровнями, находящимися на расстоянии $0,80 \pm 0,02$ эВ от края зоны, с концентрацией меньше одного центра на метр длины полимера [126]. Уровень с энергией 0,80 эВ является донором для омической ЭП и служит ловушкой для инжектированных носителей. При всех режимах исследований выполняется закон $I \sim \exp(\Delta E/KT)$, где $E = 0,80$ эВ. Знак носителя определить не удалось. По аналогии с известными результатами по легированию полиацетилена, образцы ПДА также подвергали обработке парами галогенов [123]. При этом ЭП увеличивалась на 6—7 порядков, и по величине возрастания ЭП эффект оказался ниже, чем для полиацетилена ($\sigma = 10^{+2}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$), в случае ПДА образец остается все же изолятором.

Абсолютное значение фототока для ПДА сильно зависит от природы мономера и может изменяться на несколько порядков [41, 102]. Выход фотоносителей обоих знаков одинаков [51]. Для фототока наблюдается линейная зависимость от интенсивности света. Для фотопроводимости (ФП) наблюдается анизотропия: при $\lambda = 750$ нм свет, поляризованный параллельно цепи, действует приблизительно в 10 раз эффективнее, чем свет, поляризованный перпендикулярно цепи [60]. Подвижность носителей высока для полимеров и изменяется в диапазоне $1-5$ см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [61, 62, 78, 79, 101]. В более поздних работах сообщается о наблюдении необычайно высокой подвижности, составляющей величину 10^2 [134], $2,8 \cdot 10^3$ [146], $6 \cdot 10^3$ [147] и даже $2 \cdot 10^5$ см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$. В других работах эти данные подвергаются сомнению [142]. Для подвижности наблюдается анизотропия $\mu_{\parallel} : \mu_{\perp} = 10^2 + 10^3$ [60—62, 126].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sasabe Hiryunl, J. Soc. Fiber, Sci. and Technol. Jap., 36, 13 (1980).
2. M. Hatzakis, J. Electrochem. Soc., 127, 102 (1980).
3. J. H. Krieger, Chem. Eng. News, 55, № 27, 14 (1977).
4. M. J. Kletter, T. Woezner, Y. W. Park, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 10, 426 (1980).
5. M. Ozaki, D. Pcebles, B. R. Weinberger, C. K. Ching, S. C. Gay, A. G. Heeger, Appl. phys. Lett., 35, 83 (1977).
6. N. S. Chen, A. J. Heeger, Z. Kiss, A. G. Macfarland, Appl. phys. Lett., 36, № 1, 96 (1981).
7. Chem. Eng. News, 59, 39 (1981).
8. Н. М. Эмануэль, В. А. Росинский, Бучаченко, Усп. хим., 51, 3, 361 (1982).
9. A. Sehortte, Seifen, 54, 544 (1952); 55, 95 (1953).
10. A. Seher, Ann., 589, 222 (1954).
11. F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 82 (1957).
12. F. Bohlmann, US pat. № 3083125 (1960), РЖХ 8С161N (1965).

13. H. Morawetz, Phys. and Chem. of the Organic Solid State, Intersey Publ., N. Y., vol. 11, 1965, p. 864.
14. Y. Tabata, Advance in Macromolecular Chemistry, Academic press, London—New York, 1968, vol. 1, p. 297.
15. G. Wegner, Macromol. Chem., Suppl.; 4, 155 (1981).
16. K. C. Yee, J. Org. Chem., 44, 2571 (1979).
17. P. S. Kalyanarman et al., Makromol. Chem., 180, 1393 (1979).
18. D. Bloor, F. H. Preston, D. J. Ando, Chem. Phys. Lett., 38, 33 (1976).
19. G. Wegner, Makromol. Chem., 145, 85 (1971).
20. G. Wegner, Macromol. Chem., 154, 35 (1972).
21. D. Bloor et al., J. Mater. Sci., 10, 1678 (1975).
22. R. H. Baughmann, K. C. Yee, J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed. 12, 2467 (1974).
23. V. Enkelmann et al., Chem. Phys. Lett., 52, 314 (1977).
24. B. Tleke et al., Angew. Chem. Int. Ed., 15, 764 (1976).
25. G. N. Patel et al., JACS, 102, 461 (1980).
26. R. H. Baughman et al., US pat., № 3.994867 (1976); US pat. № 2.816.149; 2.941.014 (1942); 3.065.283 (1962).
27. A. F. Garito, G. J. Narner, Makromol. Chem., 181, 1605 (1980).
28. B. Tleke, D. Bloor, Makromol. Chem., 180, 2275 (1979).
29. B. Tleke, G. Liesser, G. Wegner, J. Pol. Sci., 17, 1631 (1979).
30. C. N. Patel, US pat., № 3.999.946 (1976).
31. A. B. Волохина, Г. И. Кудрявцев, ДАН СССР, 127, 2121 (1959).
32. В. И. Гольдацкий, Усп. хим., 44, 2121 (1975).
33. W. Reppe, Ann., 596, 51 (1955).
34. R. R. Chance et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 1307 (1978).
35. R. J. Hood et al., Chem. Phys. Lett., 54, 295 (1978).
36. R. Huber, D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 53, 35 (1978).
37. H. Muller, C. J. Eckhardt, J. Chem. Phys., 67, 5385 (1977).
38. R. R. Chance, J. M. Sowa, J. Am. Chem. Soc., 99, 6703 (1977).
39. R. R. Chance et al., J. Chem. Phys., 67, 3616 (1977).
40. D. S. Boudreaux, R. R. Chance, Chem. Phys. Lett., 51, 273 (1977).
41. H. Muller et al., Ibid, 50, 22 (1970).
42. M. R. Philpott, Ibid., 50, 18 (1977).
43. D. E. Parry, Ibid., 46, 605 (1977).
44. R. H. Baughman, J. Chem. Phys., 68, 3110 (1978).
45. D. R. Yarkony, Chem. Phys., 33, 171 (1978).
46. G. N. Patel et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 6644 (1978).
47. P. Eichele, M. Schwoerer, Chem. Phys. Lett., 42, 342 (1976).
48. G. C. Stevens, D. Bloor, Ibid., 49, 37 (1976).
49. C. J. Eckhardt et al., J. Chem. Phys., 65, 4311 (1976).
50. D. Bloor et al., Chem. Phys. Lett., 24, 407 (1974).
51. B. Reimer et al., Phys. Stat. Solidi, B73, 709 (1976).
52. D. N. Batchelder, D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 38, 37 (1976).
53. G. Wegner, Z. Naturf., B24, 824 (1969).
54. Z. Iqbal et al., J. Chem. Phys., 66, 5520 (1977).
55. D. Bloor et al., Chem. Phys. Lett., 38, 33 (1976).
56. G. Sauteret et al., Phys. Rev. Lett., 36, 956 (1976).
57. W. S. Chermann, G. Wegner, Makromol. Chem., 175, 667 (1974).
58. R. R. Chance, R. H. Baughmann, J. Chem. Phys., 64, 3889 (1976).
59. R. R. Chance et al., J. Chem. Phys., 13, 181 (1976).
60. B. Reimer, H. Bassler, Phys. Stat. Solidi, A32, 435 (1975).
61. K. Lochner et al., Chem. Phys. Lett., 41, 388 (1976).
62. B. Reimer, H. Bassler, Ibid., 43, 81 (1976).
63. G. C. Stevens, D. Bloor, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 13, 2411 (1975).
64. G. J. Estarhos et al., J. Am. Chem. Soc., 98, 481 (1976).
65. E. G. Wilson, J. Phys., Chem., 8, 727 (1975).
66. D. E. Darry, Chem. Phys. Lett., 33, 341 (1976).

67. D. Bloor, G. C. Stevens, J. Polym. Phys. Ed., 15, 703 (1977).
68. R. R. Chance, G. N. Patel, Ibid., 16, 859 (1978).
69. D. Day, J. B. Lando, Ibid., 16, 109 (1978).
70. H. Elchle, M. Schworer, Phys. Stat. Solidi, A43, 465 (1977).
71. M. Kertesz et al., Chem. Phys., 27, 273 (1978).
72. K. C. Yee, R. R. Chance, J. Pol. Sci., 16, 431 (1978).
73. D. Bloor et al., Chem. Phys. Lett., 45, 411 (1976).
74. D. Bloor et al., Phys. Stat. Solidi, A40, 279 (1977).
75. H. R. McChle et al., J. Pol. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 335 (1978).
76. M. Lequime, J. P. Hermann, Chem. Phys., 26, 431 (1977).
77. D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 42, 174 (1976).
78. B. Reimer, H. Bassler, Phys. Stat. Solidi, 85B, 145 (1978).
79. D. S. Boudreaux, Chem. Phys. Lett., 38, 341 (1976).
80. K. Takeda, G. Wagner, Makromol. Chem., 160, 349 (1972).
81. R. H. Baughman, R. R. Chance, J. Pol. Sci.: Polym. Phys. Ed., 14, 2037 (1976).
82. M. H. Whangbo et al., Proc. Roy. Soc., A366, 23 (1979).
83. G. N. Patel et al., J. Pol. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 607 (1978).
84. C. Bubeck et al., Chem. Phys. Lett., 63, 574 (1979).
85. M. Bertault et al., Ibid., 62, 161 (1979).
86. C. Bubeck et al., Chem. Phys., 32, 231 (1978).
87. R. R. Chance et al., J. Chem. Phys., 71, 206 (1979).
88. Y. Hori, L. D. Kispert, J. Am. Chem. Soc., 101, 3173 (1979).
89. K. Lochner et al., Phys. Stat. Solidi, A50, 95 (1978).
90. G. N. Patel, E. K. Walsh, J. Pol. Sci., Polym. Lett. Ed., 17, 203 (1979).
91. G. N. Patel, J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 1591 (1979).
92. G. P. Agrawal et al., Phys. Rev., B17, 776 (1978).
93. D. Bloor, Chem. Phys. Lett., 45, 411 (1977).
94. M. Kertesz, Ibid., 56, 18 (1978).
95. K. C. Yee, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 19, № 2, 165 (1978).
96. W. Spannring, H. Bassler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 433 (1979).
97. Y. Hori, L. D. Kispert, J. Chem. Phys., 69, 3826 (1978).
98. G. C. Stevens, D. Bloor, Phys. Stat. Solidi, A45, 483 (1978).
99. G. N. Patel, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 19, 154 (1978).
100. G. N. Patel et al., Ibid., 160 (1978).
101. R. H. Baughman, "Contemporary Topics in Polymer Science", Vol. 2, New York, 1977, 205.
102. G. Wagner, "Proceedings of the NATO-ARI on Molecular Metals" New York, 1979.
103. B. Tleke, G. Wagner, Makromol. Chem., 179, 2573 (1978).
104. F. Brounschweig, H. Bassler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 177 (1980).
105. K. Lochner et al., Ibid., 83, 899 (1979).
106. Y. P. Khanna, G. N. Patel, Amer. Chem. Soc., Polym. Preps., 20, 457 (1979).
107. G. N. Patel, Ibid., № 2, 452 (1979).
108. F. Jagodic et al., Mainz, v. 3, p. 1483.
109. G. N. Patel et al., J. Chem. Phys., 70, 4387 (1979).
110. M. L. Shand et al., Chem. Phys. Lett., 64, 448 (1979).
111. R. H. Baughmann, R. R. Chance, Annals of the N. Y. Acad. Sci., 313, 705 (1978).
112. M. L. Shand, R. R. Chance, J. Chem. Phys., 69, 4482 (1978).
113. R. R. Chance, Makromol., 13, 396 (1980).
114. R. R. Chance et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1651 (1980).
115. H. Muller, C. J. Eckhard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 45, 313 (1978).
116. H. Eckhardt et al., J. Chem. Phys., 70, 5498 (1979).
117. D. Bloor et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 52, 83 (1979).
118. Ж. Дюкент, Нелинейная спектроскопия, М., 1979, стр. 369.
119. V. Enkelmann et al., Makromol. Chem., 180, 1787 (1979).
120. G. N. Pabel et al., J. Pol. Sci., 18, 1383 (1980).
121. H. R. Bhattacharjee et al., J. Chem. Phys., 73, 1487 (1980).

122. G. N. Patel, Y. P. Khanna, J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 2209 (1980).
123. D. Bloor et al., "Molecular metals", N. Y. 243 (1979).
124. D. Bloor et al., Ibid., № 4, 249 (1979).
125. A. F. Garito et al., Ibid., 4, 255 (1979).
126. A. S. Siddiqui, E. G. Wilson, J. Phys., C12, 4237 (1979).
127. D. Bloor et al., J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 779 (1980).
128. K. Balasubramanian, D. R. Silbey, Chem. Phys. Lett., 70, 374 (1980).
129. C. Bubeck et al., Chem. Phys., 48, 269 (1980).
130. J. H. Krieger, Chem. Eng., 4, 24 (1980).
131. H. Gross et al., Chem. Phys., 45, 15 (1980).
132. K. Luchner, H. Bassler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 880 (1980).
133. D. Bloor, C. L. Hubble, Chem. Phys. Lett., 56, 89 (1978).
134. K. J. Donovan, E. G. Wilson, J. Phys., C12, 4857 (1979).
135. J. D. Ando et al., Makromol. Chem., 181, 453 (1980).
136. D. Bloor, R. J. Kennedy, Chem. Phys., 47, 1 (1980).
137. R. J. Kennedy et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., 1, 357 (1980).
138. B. Tleke, D. Bloor, Makromol. Chem., 182, 133 (1981).
139. D. Bloor, A. C. S. Symposia, 1981, № 162, 81 (in press).
140. R. H. Baughmann, R. R. Chance, J. Chem. Phys., 73, 4113 (1980).
141. R. R. Chance et al., Phys. Rev., B22, 3540 (1978).
142. A. S. Siddiqui, J. Phys., C13, L 1079 (1980).
143. К. Хугал, Караку то Кора, 33, 349 (1980).
144. H. R. Philippot, J. D. Swalen, J. Chem. Phys., 69, 2912 (1978).
145. I. Engelu, M. Helssner, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 2227 (1980).
146. L. Sebastiao, G. Welser, Phys. Rev. Lett., 46, 1156 (1981).
147. W. Spannring, H. Bassler, Chem. Phys. Lett., 84, 54 (1981).
148. G. N. Patel et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 19, 511 (1981).
149. Структурные исследования макромолекул спектроскопич. методом, «Химия», М., 1980, стр. 85
150. «Химия полисопряженных систем», Изд. «Химия», М., 1972.
151. G. N. Patel, Radiat. Phys. Chem., 14, 729 (1979).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 370—373 (1983 г.)

УДК 547.586+547.223

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XXII. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНИЛБРОМ- И ФЕНИЛДИБРОМУКСУСНЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ β,β -ДИ- И α,β,β -ТРИБРОМСТИРОЛОВ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и А. О. ГУКАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 II 1981

Показано, что окисление β,β -дибром- и α,β,β -трибромстиролов уксусноокислым раствором надуксусной кислоты в отличие от алифатических аналогов протекает очень медленно и приводит к образованию фенилбром- и фенилдибромуксусных кислот с выходами 75 и 58%, соответственно. При этом продуктов присоединения брома по двойной связи исходного олефина не образуется.

Библ. ссылок 16.

Окисление ди-, три- и перхлор-[1], а также смешанных бромхлор-виниловых соединений [2] надкислотами, сопровождающееся перегруппировкой с образованием α -хлор-, α,α -дихлор- и α -бромкарбоновых