

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ  
ԿԵՆՏՐՈՆ

**ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ ՆԱՐԻՆԵ ԱՆՃԵԼՈՅԻ**

**ՆՈՐ ԷԼԵԿՏՐԱԱԿՏԻՎ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՆՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Բ.00.06 – «Բարձրամոլեկուլային միացություններ» մասնագիտությամբ  
քիմիական գիտությունների դոկտորի գիտական աստիճանի հայցման  
ատենախոսության

**Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր**

ԵՐԵՎԱՆ–2013 թ.

---

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
НАУЧНО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР  
ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ДУРГАРЯН НАРИНЕ АНЖЕЛОВНА**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ И  
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук  
по специальности 02.00.06 – “Высокомолекулярные соединения”

**Ереван-2013**

**Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանի քիմիայի ֆակուլտետի գիտական խորհրդում**

**Գիտական խորհրդատու՝**

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.

**Ա. Հ. Դուրգարյան**

**Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝**

տեխն. գիտ. դոկտոր  
քիմ. գիտ. դոկտոր  
քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.

**Է.Ս. Ոսկանյան  
Ս.Գ. Գրիգորյան  
Ռ.Ս. Հարությունյան**

**Առաջատար կազմակերպություն՝**

**Հայաստանի պետական ճարտարագիտական համալսարան**

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2013 թ. մարտի 28-ին ժամը 14<sup>00</sup> -ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և ղեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ՀՀ ԲՈՀ-ի օրգանական քիմիայի 010 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող. 26)

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առարված է 2013թ փետրվարի 28-ին

Մասնագիտական խորհրդի գիտնական  
քարտուղար, ք.գ.թ.

**Գ.Ս. Մակարյան**

---

Тема диссертации утверждена на ученом совете химического факультета  
Ереванского государственного университета

**Научный консультант:**

доктор хим. наук, профессор

**А.А. Дургарян**

**Официальные оппоненты:**

доктор техн. Наук  
доктор хим. наук  
доктор хим. наук, профессор

**Э.С. Восканян  
С.Г. Григорян  
Р.С. Арутюнян**

**Ведущая организация:**

**Армянский государственный инженерный университет**

Защита диссертации состоится 28-го марта 2013 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета ВАК 010 по органической химии, действующего в НТЦ ОФХ НАН РА (0014, г. Ереван, пр. Азатуян 26)  
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Афтореферат разослан 28-го февраля 2013 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета, к. х.н.

**Г.М. Макарян**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Известно, что одним из сильнейших по действию и наиболее распространенным химическим загрязнением является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами, так как они обладают способностью к многообразным химическим, физико-химическим и биологическим воздействиям. Водорастворимые и нерастворимые полимеры, содержащие кетотииольные, ацетилацетоновые, кетосульфонатные, amino-, азо- и триазеновые группы обладая хорошими комплексообразующими и ионообменными свойствами, могут применяться для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. Оформилось и успешно развивается новое направление их практического использования: метод удерживания ионов металлов в виде комплексов с полимерными реагентами при мембранной фильтрации, новый метод разделения и концентрирования ионов металлов. В последние годы установлено, что применение водорастворимых комплексообразующих полимеров перспективно в химическом анализе. Полимеры с ацетилацетоновыми группами применяются также и в органическом синтезе, аналитической химии для определения некоторых ионов металлов, в качестве катализаторов, и для синтеза металлоорганических полимеров путем координации дикетонных групп с ионами металлов. Некоторые комплексообразующие полианионы, обладают также и противоопухолевой, иммуностимулирующей, интерферогенной активностью. Поликетотииолы, могут применяться для изготовления контактных линз. Полисульфофоскислоты – полиэлектролиты, которые являются предметом постоянного исследования в связи с их важной ролью в живой природе и в технике. Их широко применяют как диспергирующие агенты, умягчители воды, коагулянты и флокулянты, при шлихтовке, крашении и окончательной отделке волокон. Допирование ими полианилина приводит не только к увеличению электропроводности, но и к образованию хороших пленок. Электроактивные и комплексообразующие полимеры благодаря их уникальным свойствам применяются и будут применяться в разных областях новых технологий таких как микроэлектроника, копировальные аппараты, лазерные и цветные принтеры, органические электролюминесцентные устройства, био- и хемосенсорные приборы, искусственные мышцы и т.д. Интерес представляют как полисопряженные, так и неполисопряженные полимеры. В последнее время интенсивно исследуются их ион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда. Полимеры, содержащие в полимерной цепи как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы менее изучены и известно также, что такие полимеры, проявляют интересные фотоэлектрические свойства и, в основном, более высокую электропроводимость, чем композиции соответственных гомополимеров. Известны и интенсивно исследуются полимеры с электронодонорными свойствами - полиацетилен, полифенилен, поливинилкарбазол и т.д.. Полимеры же с электроноакцепторными свойствами мало известны и их электрические свойства почти не исследованы, несмотря на то, что они по сравнению с электронодонорными полимерами имеют то преимущество, что более устойчивы к окислителям, в особенности к кислороду воздуха. Полимеры, содержащие аминогруппы, хорошо исследованы в качестве электроактивных полимеров и некоторые из них получили практическое применение. Они интересны также тем, что проявляют фотопроводность, а после допирования приобретают и полупроводниковые свойства.

Полианилин занимает свое особое место среди электроактивных полисопряженных полимеров благодаря стабильности к воздействию окружающей среды, легкому и дешевому способу получения и своим уникальным свойствам и имеет широкий спектр возможных применений в качестве антикоррозионного средства, в аккумуляторных батареях, для разделения газов и трудноразделимых жидкостей, в качестве био- и хемосенсоров и т.д. Развитие технологических аспектов химии полианилина в основном идет по двум направлениям: разработка новых методов синтеза и расширение круга мономеров окислительной полимеризации. В ряду полисопряженных электроактивных полимеров относительно мало исследованы полимеры, содержащие ароматические азогруппы в основной цепи и в боковых группах. Такие полимеры вызывают определенный интерес в связи с возможностью их применения в оптических устройствах, в оптической вычислительной технике, для сохранения информации на полимерной пленке, конверсии длины световых волн, в качестве электрода для лучеиспускающего диода и др. Синтез электропроводящего полимера, сочетающего в основной полимерной цепи амина- и азогруппы актуален тем, что полученные полимеры, совмещая свойства полианилина и полиазоариленов, могут обладать новыми специфическими свойствами.

Известно, что неоднородность структуры полимеров приводит к ухудшению физических, в частности, электрических, свойств. Известно так же, что электрические свойства полимеров зависят от наличия заместителей в основной цепи и замещение как в цикле, так и у атома азота и в полипирроле и в полианилине в основном приводят к потере проводимости и термической стабильности. Однако такое воздействие не однозначно, ярким примером драматических изменений в электропроводности проводящих полимеров от замещения является поли(3-алкокситиофен). Неоднозначность этих изменений, а также и однозначное увеличение растворимости при замещениях в структуре сопряженного полимера толкает исследователей на изучение зависимости электропроводности от замещения.

Другая группа полимеров, которая мало исследована с точки зрения электрических свойств и новых возможностей применения, и промышленный синтез которой легко осуществим, по нашему мнению составляют сопряженные в основной цепи политриазениларилены. Они могут быть интересны в качестве электроактивных полимеров благодаря их своеобразной химической структуре, наличия таутомерных и *E,Z* изомерных форм, а так же комплексообразующих свойств.

**Цель работы.** Разработка способов синтеза новых электроактивных и комплексообразующих полимеров: а) на основе эпоксицианированного полихлоропрена; б) методом сополимеризации электроноакцепторных и электронодонорных мономеров; в) поликонденсацией хлоранила с бисанионами; г) окислительной полимеризацией 4-аминоазобензола; д) азосочетанием ароматических бисдiazониевых солей с *m*-фенилендиамином, *N*-ацетилдифениламином и ароматическими диаминами. Исследование полученных полимеров с целью выявления направления их применения.

**Научная новизна.** Разработаны новые методы синтеза новых комплексообразующих и электроактивных полимеров на основании промышленного полимера – полихлоропрена. Таким образом синтезированы ацетилацетоновые, малонэфирные, меркаптановые, сульфокислотные и аминогрупп содержащие новые полимеры.

Впервые исследована сополимеризация *n*-диметиламинобензальдегида с акрилонитрилом и метилакрилатом, а также катионная полимеризация  $\gamma,\gamma$ -дицианопимелонитрила и получены полимеры содержащие электронодонорные и электроноакцепторные группы, которые имеют более высокую электропроводность, чем композиции соответственных гомополимеров. Предложены новые критерии, характеризующие тенденцию мономеров к чередованию, с использованием вероятностей реакции роста цепи. Сравнением новых критериев со старыми, выявлено преимущество новых.

Методом радикальной сополимеризации был получен новый тип сильноакцепторного полимера на основе малеинового ангидрида и 1,3-дихлорбутена-2 и установлено, что имеет место сильное донорно-акцепторное взаимодействие между полученным сополимером и диметилсульфоксидом, впоследствии сопровождающийся перегруппировкой Пуммерера. Разработан способ получения электроакцепторных полимеров взаимодействием дианионов (1,1,2,2-тетрацианэтандинид, *n*-фенилен-бис-(пропандинитрилдиид) и пропандинитрилдиид) с хлоранилом. Исследована электропроводность полученных полимеров и их композиций как с полимерами содержащими электронодонорные группы, так и с иодом. Удельные сопротивления изменяются в пределах  $10^6 - 10^{13} \text{ Ом} \times \text{см}^{-1}$ , энергия активации электропроводности 0,22-2,73 эВ.

Установлено, что при взаимодействии динатриевых производных диэтилового эфира  $\alpha,\beta$ -диацетилянтарной кислоты и ацетоуксусного эфира с хлоранилом протекает реакция Михаэля, либо с последующим отщеплением хлора либо лактонизацией. С целью получения полимера с хинонодиметановыми единицами, исследована реакция 1,4-циклогексадиона с 1,2-ди(цианацетокси)этаном в присутствии пиридина и проведено дегидрирование полученного полимера в ацетонитриле.

Исследована зависимость электропроводности от сопряженности основной цепи полимера сравнением электропроводностей сопряженных полимеров, полученных известными методами с несопряженными. Установлено, что на молекулярном уровне электропроводящие центры почти не отличаются друг от друга и более высокие значения электропроводности сопряженных полимеров, вероятно, обусловлены более компактной упаковкой макромолекул.

Впервые диазотированием *n*- и *m*-фенилендиаминов и последующим азосочетанием с *m*-фенилендиамином получены полимеры содержащие азо-, amino-, а также дигидробензтриазольные группы. Окислением полимера полученного из *n*-фенилендиамина получен новый полимер, содержащий бензтриазольные единицы в основной цепи. Впервые из дешевого *m*-фенилендиамина доступным способом получены полимеры, которые, будучи допированными иодом и перхлорной кислотой, проявляют полупроводниковые свойства со средней и низкой электропроводностью. Электропроводность увеличивается в случае иода до  $0.2 \text{ С} \times \text{м}^{-1}$ , перхлорной кислоты до  $7 \times 10^{-3} \text{ С} \times \text{м}^{-1}$ .

Впервые исследована химическая окислительная полимеризация 4-аминоазобензола под действием иода, пероксидисульфата калия, хлорида железа (III), бихромата калия, перманганата калия и его сополимеризация с дифениламино под действием пероксидисульфата калия: исследованы зависимости электропроводности, параметров спектров ЭПР от глубины допирования иодом. Полученные данные обобщены сравнением с известными в литературе данными. Впервые доказано, что у допированных иодом полимеров спины локализованы в основном на двух атомах азота азогрупп. Впервые синтезированы поли(азо-1,4-фениленимино-1,4-фенилен) и его *N*-ацетил производные и исследована зависимость электропроводности, параметров спектров ЭПР от степени ацетилирования аминогрупп поли(азо-1,4-фениленимино-1,4-фенилена) при допировании иодом. Найдено, что значения указанных параметров не зависят от степени ацетилирования амино групп.

Синтезированы полимеры, содержащие в полимерной цепи 1-триазен-1,3-диильные, 1,4-фениленовые или ди-1,4-фениленовые, а также азо-*n*-фениленовые и триазен-*n*-фениленовые группы. Впервые исследовано допирование полимеров, содержащих триазеновые группы. В результате допирования иодом и перхлорной кислотой полимеры приобретают полупроводниковые свойства. Важной особенностью исследованных полимеров является то, что они допируются соляной кислотой.

**Практическая ценность.** Результаты работы позволяют рекомендовать новые полимеры на основе производственного полимера – полихлоропрена в качестве комплексообразующих ионитов. Продукты взаимодействия эпоксида полихлоропрена с ацетилацетоном образуют комплексы с ионами металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в ДМФА и они поглощают ионы меди из водного раствора (СОЕ 3,6 мэкв/г). Взаимодействием эпоксидированного полихлоропрена и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диила) с сульфидом натрия получены политиолы, которые имеют самую высокую обменную емкость по иону ртути (II), равную 11,9 мэкв/г, а с сульфитом и бисульфитом натрия получены полисульфо-кислоты имеющие статическую обменную емкость равной 4,6 мэкв/г по КОН, а взаимодействием поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диила) с ди(2-аминоэтил)амином – имеющие статическую обменную емкость по HCl равной 4,5 – 5,1 мэкв/г и 9,8 мэкв/г, если полимер предварительно подвергнут набуханию в ДМФА. Установлено, что продукт взаимодействия натриевого производного диэтилового эфира малоновой кислоты с эпоксидами полихлоропрена гидролизуетсся с образованием поликарбоновых кислот, которые могут проявлять биологическую активность. Полисульфо-кислоты используются также в качестве допанта полианилина, с хорошими пленкообразующими свойствами. Являясь полиэлектролитами они могут быть применены как диспергирующие агенты, умягчители воды, коагулянты и флокулянты, при шликтовке, крашении и окончательной отделке волокон и т.д. Все полученные остальные полимеры как сопряженные, так и несопряженные, после допирования иодом, перхлорной, а в некоторых случаях и соляной кислотами, проявляют электропроводность в пределах  $10^{-7} - 10^{-1} \text{ С} \times \text{м}^{-1}$  и могут применяться в областях применения полупроводников.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации доложены на международных конференциях: “European Polymer Congress-2005”, Москва, 2005; “Frontiers in polymer science” Poly-2009, Майнц, 2009; “2<sup>nd</sup> International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials”, Тбилиси, 2010; “Conducting Polymers”, Прага, 2010.

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы изложено в 27-х статьях и 4-х тезисах докладов конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 246 страницах компьютерного набора. Составит из введения, литературного обзора, теоретической и экспериментальной частей, выводов, 27 таблиц и 84 рисунков, списка цитируемой литературы (480 библиографических ссылок).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

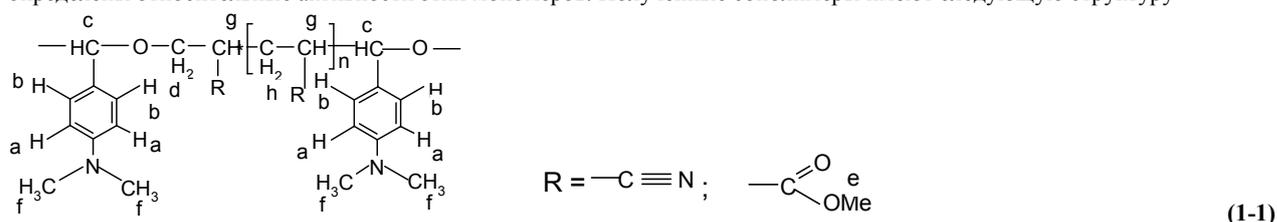
Представляемая работа посвящена синтезу и исследованию новых электроактивных и комплексообразующих полимеров, которые разделены на две группы – в основной цепи несопряженные и в основной цепи сопряженные. Исследованием комплексообразования, электропроводности, ЭПР характеристик полученных полимеров выявлены возможные области применения.

### 1. СИНТЕЗ НОВЫХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ НЕСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

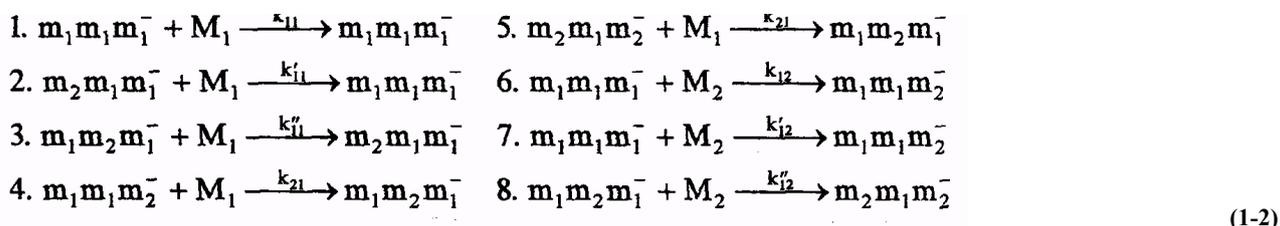
#### 1.1. Синтез и исследование некоторых полимеров, содержащих электроноакцепторные и электронодонорные группы

Полимеры, содержащие как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы, отличаются по электрическим и комплексообразующим свойствам от полимер-низкомолекулярных и полимер-полимерных систем и менее изучены. Такие полимеры, проявляют интересные фотоэлектрические свойства.

С целью получения сополимеров, содержащих донорные и акцепторные группы и исследования влияния заместителя в бензольном кольце бензальдегида на его относительную активность при анионной сополимеризации, исследована сополимеризация *n*-диметиламинобензальдегида (ДМАБ) с акрилонитрилом (АН) и метилакрилатом (МА) и определены относительные активности этих мономеров. Полученные сополимеры имеют следующую структуру



и характеристическую вязкость в пределах 0.03-0.04  $dl/g$ . Низкие мол. массы сополимеров, вероятно, обусловлены реакцией растущих анионов с полярными  $-C \equiv N$  группами. На основе данных зависимости состава сополимера от состава исходной смеси сделан вывод, что при сополимеризации МА с ДМАБ (мономер  $M_2$ ) в исследованных пределах составы сополимеров практически не зависят от состава исходных смесей (например - в присутствии *трет*-бутилата лития содержание альдегида в сополимере составляет в среднем  $27 \pm 5$  мол. %) и не описываются уравнением Майо и Льюиса. Такие закономерности зависимости состава сополимера от состава исходной смеси наблюдаются, когда мономер  $M_2$  не присоединяется к собственному активному центру и предыдущие единицы мономера  $M_2$  затрудняют его присоединение к активному центру мономера  $M_1$ . Исходя из этого, нами принята следующая схема реакции роста цепи:



Если соблюдается квазистационарность по числу активных центров, а скоростью расхода мономеров на другие реакции можно пренебречь по сравнению с их расходами на реакции роста цепи, получается следующее уравнение состава сополимера:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + \frac{S(r_1 S^2 + 2S + C)}{(S + C)(S + C_1)}$$

где  $r_1 = K_{11}/K_{12}$ ,  $C = K'_{12}/K_{11}$ ,  $C_1 = K''_{12}/K_{11}$ ,  $S = [M_1]/[M_2]$  (1-3)

Таким образом установлено, что при сополимеризации ДМАБ с АН и МА последние активнее ДМАБ, что объясняется увеличением электронной плотности у карбонильной группы, вследствие мезомерного эффекта *n*-диметиламино группы, а уменьшение активности ДМАБ относительно активного центра мономера  $M_1$ , которому предшествует единица ДМАБ объясняется пространственным фактором.

Известно, что в качестве критерия склонности мономеров к чередованию при сополимеризации в основном используют произведение  $\gamma_1 \gamma_2$ . Однако этот критерий имеет недостатки:

1. в тех случаях, когда одна из констант сополимеризации ( $\gamma_1$  или  $\gamma_2$ ) равна нулю, максимальная склонность мономеров к чередованию получается даже в том случае, когда один из мономеров очень активен, а другой настолько пассивен, что не может присоединяться к собственному активному центру;

2. применение в качестве критерия склонности мономеров к чередованию произведения  $\gamma_1 \gamma_2$  не дает возможности охарактеризовать поведение мономеров при реакции с отдельными активными центрами.

Нами предложены другие критерии, характеризующие тенденцию мономеров к чередованию. В качестве исходных величин использованы вероятности реакции роста цепи и критерии, выражающие распределение мономерных единиц в сополимере. Вероятности реакций данного активного центра с каждым из мономеров при определенной их

концентрации являются величинами, определяющими относительные скорости реакции данного активного центра с мономерами. Если вероятность реакции мономера  $M_1$  с активным центром  $m_1$ , образованного из мономера  $M_1$ , обозначим  $P_{11}$ , а вероятность реакции этого же активного центра с мономером  $M_2$  -  $P_{12}$ , тогда

$$P_{11} = \frac{r_1 s}{r_1 s + 1} \quad (1-4) \quad P_{12} = \frac{1}{r_1 s + 1}, \quad (1-5) \quad P_{22} = \frac{r_2 s}{r_2 + s} \quad (1-6) \quad P_{21} = \frac{s}{r_2 + s} \quad (1-7), \quad \text{где } s = [M_1]/[M_2].$$

Чем больше значения  $P_{12}$  и  $P_{21}$ , тем больше чередование мономерных звеньев в сополимере данного состава. Однако для количественной характеристики склонности мономеров к чередованию необходим стандарт для сравнения. В качестве такового можно выбрать распределение при идеальной сополимеризации т. е. необходимо определить, насколько при сополимеризации данной пары мономеров распределение мономерных единиц в сополимере данного состава отличается от распределения для случая идеальной сополимеризации ( $r_1=r_2=1$  или  $r_1=1/r_2$ ). В первом случае  $d[M_1]/d[M_2]=S_i$  (1-8) и  $(P_{12}^\circ + P_{21}^\circ)/2=0,5$ , поэтому в качестве одного из критериев использована разность вероятностей для изучаемой и идеальной полимеризации  $(P_{12}+P_{21})/2-0,5=d$ . Чем больше  $d$ , тем больше тенденция мономеров к чередованию. Когда  $d<0$ , тогда мономеры имеют тенденцию образовать блочный сополимер. Посредством критерия  $d$  можно характеризовать склонность пары мономеров к чередованию и дифференцировать те пары, у которых  $r_1$  или  $r_2$  равны нулю. Однако оценить поведение мономеров относительно двух активных центров по  $d$  невозможно. Это сделано путем сравнения значения  $P_{12}$  и  $P_{21}$  с соответствующими значениями  $P_{12}^\circ$  и  $P_{21}^\circ$  для идеальной сополимеризации, когда образуются сополимеры одинакового состава. т.е. разностью  $P_{12}-P_{12}^\circ=d_{12}$ . В случае активного центра  $M_2$   $P_{21} - P_{21}^\circ=d_{21}$ . Чем больше значения  $d_{12}$  и  $d_{21}$ , тем сильнее выражена склонность мономеров к чередованию при реакции мономеров с данным активным центром. Если  $d_{12}$  или  $d_{21}$ , равны нулю, это означает, что имеем идеальный случай. Когда  $d_{12}$  или  $d_{21}$  меньше нуля, тогда мономеры имеют тенденцию образовать блок-сополимер.

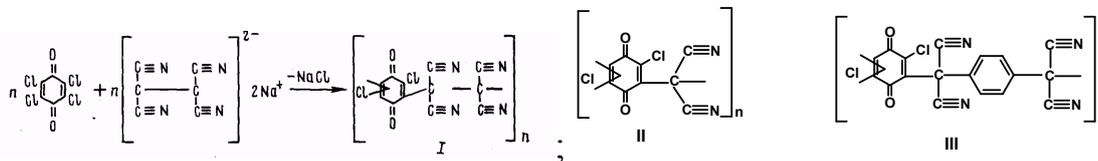
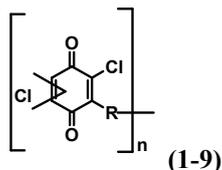
При сополимеризации акрилонитрила ( $M_1$ ) с малеиновым ангидридом или диэтилфумаратом произведение  $r_1 r_2=0$ , и можно говорить о максимуме склонности мономеров к чередованию. Однако по новым критериям склонность мономеров к чередованию выражена очень слабо, особенно в случае диэтилфумарата. Если обратить внимание на абсолютные значения разности полярностей диэтилфумарата ( $e=1,25$ ) и акрилонитрила ( $e=1,2$ ), то станет ясно, почему в случае диэтилфумарата склонность к чередованию выражена слабее. Склонность к чередованию при реакции активного центра акрилонитрила с диэтилфумаратом и малеиновым ангидридом выражена слабее ( $d_{12}=0,01$ ), чем при реакции активных центров этих же мономеров с акрилонитрилом ( $d_{21}=0,11$ ). Однако причиной этого является не фактор полярности, а то, что эти мономеры практически не присоединяются к собственным активным центрам. С этой точки зрения очень интересны данные по сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с указанными двумя мономерами. Поскольку разность полярностей большая, следовало ожидать максимальной склонности мономеров к чередованию. Это и следует из всех значений новых критериев.

**Таким образом, нами предложены новые критерии характеризующие склонность мономеров к чередованию. Сравнением новых критериев со старым, показано преимущество новых.**

## 1.2. Синтез электроакцепторных полимеров

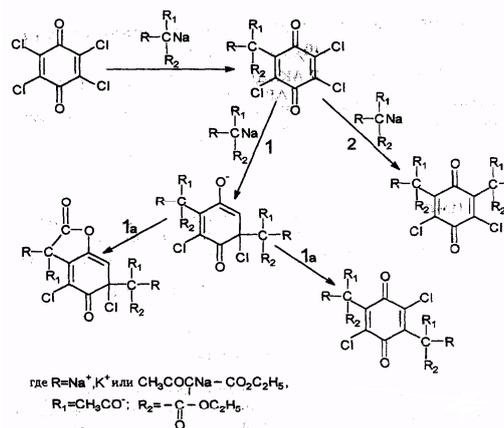
В последнее время интенсивно исследуются полимерные ион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда. В основном известны и интенсивно исследуются полимеры с электронодонорными свойствами например, полиацетилен, полифенилен, поливинилпиридин, поливинилкарбазол и т. д. Полимеры же с электроакцепторными свойствами мало известны и их электрические свойства почти не исследованы, несмотря на то, что они по сравнению с электронодонорными полимерами имеют то преимущество, что более устойчивы к окислителям, в особенности к кислороду воздуха.

С целью исследования полимеров с электроно-акцепторными свойствами, нами синтезированы полимеры общей формулы (1-9) путем взаимодействия тетрахлорбензохинона-1,4 (хлоранил) с дианионами. Дианионы получены взаимодействием как насыщенных (*n*-фенилен-бис-пропандинитрил), так и ненасыщенных соединений (тетрацианэтилен и 2,5-циклогексадиен-1,4-диилден-бис-пропандинитрил (7,7,8,8-тетрацианхинодиметана)) с металлическим натрием. Так, например, при взаимодействии 1,1,2,2-тетрацианэтандинда натрия с хлоранилом был получен поли[2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дион-3,6 (5)-диилтетрацианэтилен](схема 1-1).



Аналогично получены поли[2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дион-3,6(5)-диилдцианметилен] (полимер II), а с *n*-фенилен-бис-пропандинитриллидом - поли[2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дион-3,6(5)-диилдцианметилен-фенилендцианметилен] (полимер III).  $M_n$  полученных полимеров лежат в пределах  $(1,3-1,9) \times 10^3$ .

Нами исследованы реакции диэтилового эфира  $\alpha,\beta$ -диацетилянтарной кислоты (диацетоуксусного эфира) и ацетоуксусного эфира с хлоранилом. Данные  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют в пользу того, что при взаимодействии хлоранила с диэтиловыми производными параллельно возможным 2,5- и 2,6- замещениям, протекает также и лактонообразование (схема 1-2). На основе  $^1\text{H}$  ЯМР спектров полученного соединения рассчитано, количество лактонных групп 32 мол.% и 46 мол.% для полимеров полученных из диацето- и ацетоуксусных эфиров и хлоранила, соответственно. Это доказано также и определением ионного хлора в водном растворе КОН, после обработки им полимера в течении 15 ч. (Найдено % Cl -4,9; рассчитано % Cl -5,3). Реакции сложных эфиров с хлоранилом проведены в разных условиях и в зависимости от условий реакции характеристические вязкости изменяются от 0,03 до 0,12 дл/г.



Исходя из электрических и химических свойств низкомолекулярных 7,7,8,8-тетразамещенных хинодиметанов, в продолжение исследований по электроактивным полимерам, нами разработаны способы получения полимеров, содержащих в основной цепи хинодиметановые группы поликонденсацией 1,4-циклогексадиона с дифункциональными соединениями, имеющими активные метиленовые группы. В данной работе исследована реакция 1,4-циклогексадиона с 1,2-ди(циан-ацетокси)этаном в присутствии пиридина (схема 1-3). С увеличением продолжительности реакции молекулярная масса полученного полимера увеличивается ( $\eta = 0,037$  и  $0,11$  дл/г; в ДМФА, при 298К). Для получения полимера с хиноидными единицами было проведено дегидрирование полученного полимера в ацетонитриле (схема 1-4).

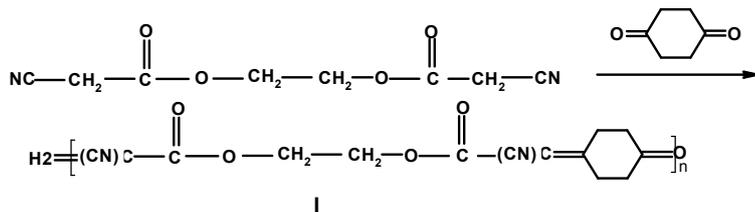
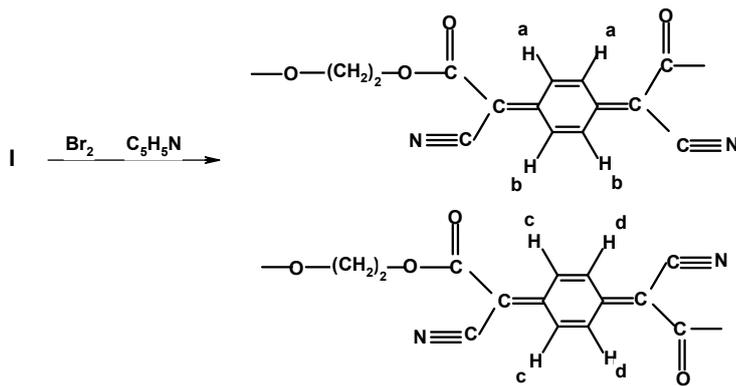
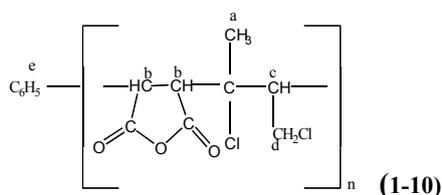


Схема 1-3



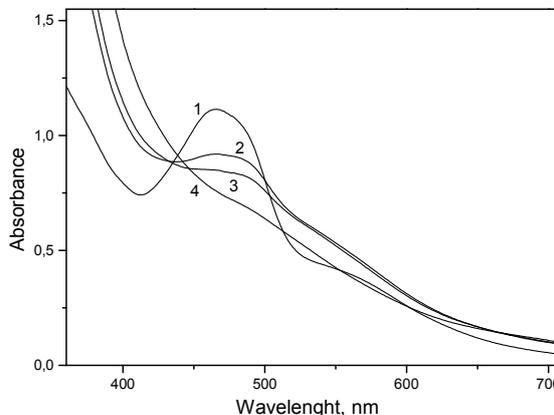
$\eta = 0,05$ , DMF, 25°.

Схема 1-4

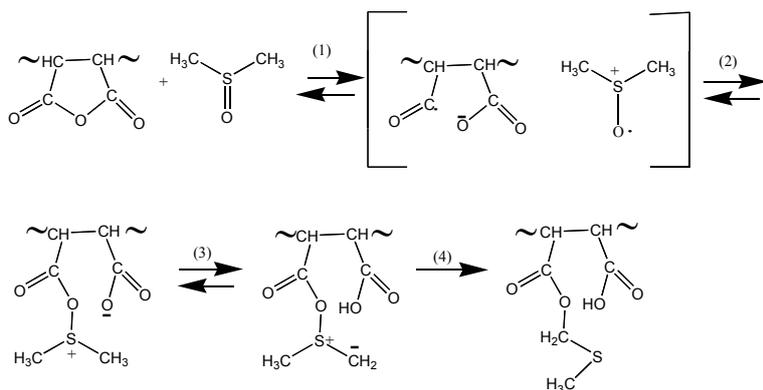


На основе малеинового ангидрида (МА) и 1,3-дихлорбутена-2 (ДХБ) методом радикальной сополимеризации был получен также новый тип сильно-акцепторного полимера ( $\eta=0,05 \text{ дл/г}$ , в ДМСО и  $0,03 \text{ дл/г}$ , в ацетоне, при  $298 \text{ K}$ ). Полученный сополимер имеет состав МА-ДХБ равный 1:1, (структура **(1-10)**), и интересен тем, что являясь сильным акцептором взаимодействует с электронодонорным растворителем ДМСО, которое в последствии приводит к преобразованию сополимера.

На рис. 1-1 показан мониторинг УФ-вид спектров МА-ДХБ сополимера в ДМСО во времени. Через несколько минут после растворения сополимера раствор становится красно-фиолетовым и появляется новое поглощение при  $464 \text{ нм}$ . Однако, со временем это поглощение перемещается в длинноволновую область и в конечном счете раствор обесцвечивается. Другими доказательствами образования комплекса с переносом заряда служат результаты ЭПР спектров: в спектре раствора сополимера в ДМСО проявляется синглет с  $g = 2,001 \pm 0,001$  и шириной линий  $\Delta B = 0,37 \text{ мТ}$ , в то время как, в спектре чистого сополимера, а так же в растворе ацетона, никакого сигнала не обнаруживается. На основе обсужденных результатов, а также ИК и ПМР данных, предложен механизм взаимодействия сополимер – ДМСО (схема 1-5).

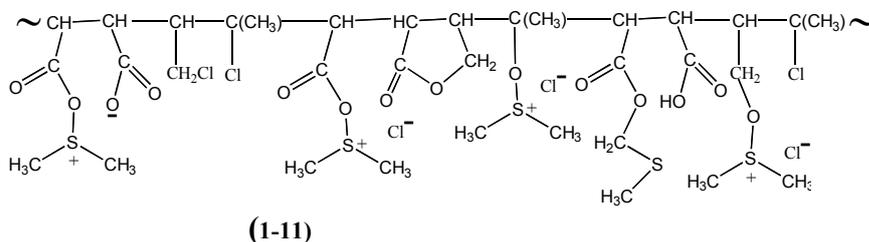


**Рис. 1-1.** УФ спектры раствора сополимера ( $0,05067 \text{ мол/л}$ ) в ДМСО записанные во времени: 1- несколько мин после растворения; 2- после 3 ч; 3- после 5 ч; 4- спустя сутки.

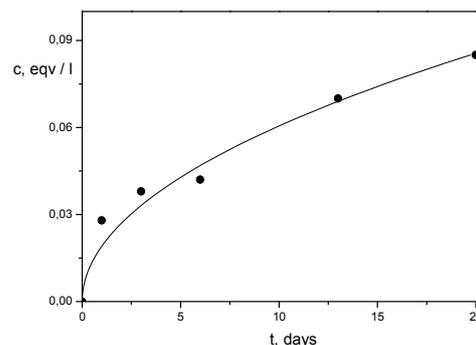


**Схема 1-5**

Реакция сополимера с ДМСО протекает в несколько стадий: первая – взаимодействие с переносом заряда между ангидридной группой, как акцептора электронов, и сульфинильной группой ДМСО, как донора электронов, затем, образуется ионное промежуточное соединение, где противоионы близко расположены друг к другу. Последнее претерпевает таутомерное превращение перемещением протона метильной группы ДМСО к кислороду карбоксила, с последующей перегруппировкой, известной для низкомолекулярных соединений как перегруппировка Пумеррера. В результате взаимодействия с ДМСО получается сополимер имеющий строение



Результатом взаимодействия является образование хлорид аниона ( $\text{Cl}^-$ ), определенным меркуриметрическим титрованием .



**Рис. 1-2.** Кинетическая кривая титрования  $\text{Cl}^-$  аниона.



стимулирующую, интерферогенную и т.д. Согласно ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектральным данным предложена следующая схема реакций:

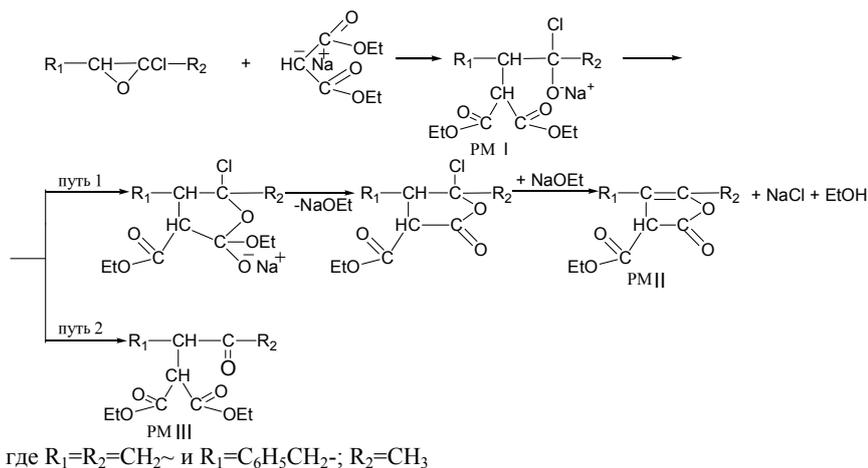
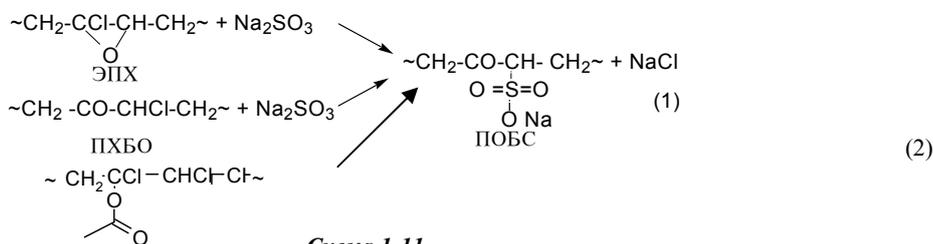


Схема 1-10

В случае полимера реакция идет по пути 1 с образованием 79% лактоновых групп, а в случае модельного соединения ФХЭБ образуется не замещенный бутенолид, а этил-2-карбэтокси-3-бензиллевулинат (т.е. реакция протекает по пути 2). Такой ход реакции в случае полимера, вероятно, обусловлен “полимерным эффектом”. Гидролизом полученного соединения получены соответствующие кислоты.

Полиэлектролиты являются предметом постоянного исследования в связи с их важной ролью в живой природе и в технике. Их широко применяют как диспергирующие агенты, умягчители воды, коагулянты и флокулянты, при шлихтовке, крашении и окончательной отделке волокон и т.д. Полисульфонокислоты используются в качестве допанта полианилина и имеют биологическую- антимикробную и антиканцерогенную активность в качестве полианионов. С целью разработки нового способа получения полисульфоновых кислот на основе полихлоропрена, исследована реакция ЭПХ, ПХБО и ПАДХБ с сульфитом и гидросульфитом натрия. В результате реакции образуется поли(2-бутанон-1-сульфо-кислота-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил) (ПОБС).



Дополнительным подтверждением служат данные реакции модельного соединения — ФХЭБ с сульфитом натрия, в результате которой получается натрий 1-фенил-3-оксобутан-2-сульфонат. Так как реакции с сульфитами гетерогенны, исследовано влияние межфазного катализатора катамина АБ на эти реакции. В случае ПХБО и ПАДХБ в присутствии катамина АБ, процент превращения 1-хлор-2-оксо-1,4-бутандиильных единиц в натрий 2-оксо-1,4-бутандиил-1-сульфонатные единицы увеличивается, а в случае ЭПХ — это влияние мало заметно. Исследована так же зависимость процента превращения от использования в качестве реагента сульфита и гидросульфита натрия. В случае ЭПХ процент превращения выше при использовании сульфита натрия, а в случае ПХБО это различие мало. Все полученные полимеры растворяются в ДМФА, а их растворимость в воде увеличивается с увеличением содержания натрий 2-оксо-1,4-бутандиил-1-сульфонатных единиц. В нерастворимых в воде полимерах методом измерения СОЕ, определено количество сульфонатных групп в ПОБС, максимальное значение которой по 0.12 н КОН равно 3.9 мэкв/г. Если концентрация сульфонатных единиц больше 3.9 мэкв/г, полимер растворяется в воде. Значения СОЕ определены для натриевых солей с одной молекулой воды и если пересчитать на безводную сульфокислоту, максимальное значение 4,6 мэкв/г. СОЕ полученных катионитов меняются в пределах от 1.4 до 4.6 мэкв/г, а производных сульфокатионитов — 1.7 – 5.0 мэкв/г. Как и следовало ожидать растворимые в воде полимеры полиэлектролиты. В растворе 0.5 н хлорида натрия вследствие высокой ионной силы раствора происходит выпрямление зависимости приведенной вязкости от концентрации.

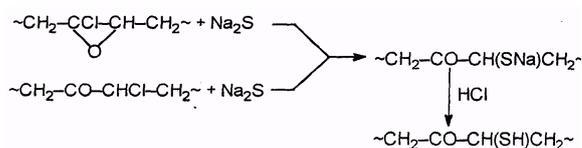


Схема 1-12

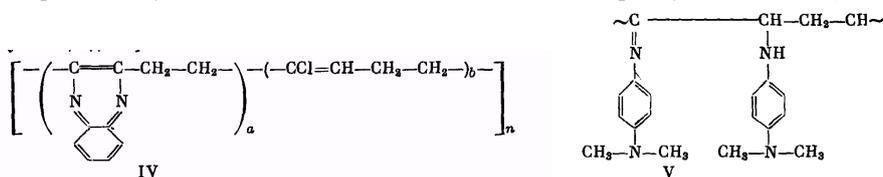
Так как хорошими комплексообразующими свойствами могут обладать также и полимеры содержащие меркаптогруппу, нами впервые разработан метод получения поли(1-бутанттиол-2-он-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диолов) (ПБТ) реакцией ЭПХ и ПХБО с сульфидом натрия в смеси бензол-ДМФА (схема 1-12). Политиолы могут применяться в качестве ионитов, полиэлектролитов, для изгото-



спектральные данные указывают на то, что имеет место донорно-акцепторное взаимодействие между АН и ароматическими группами в сополимере. и. В спектрах сополимеров АН с БА, ФФ и ДМАБ имеются поглощения при 279 нм ( $\epsilon = 13000$ ), 282-284 нм ( $\epsilon = 5000$ ) и 367 нм ( $\epsilon = 2.3 \cdot 10^5$ ), соответственно. В этой области не имеют поглощения ни ПАН, ни модельные соединения — бензол, фуран, N,N-диметиланилин и ПДМАФ. В ряду сополимеров БА, ФФ, ДМАБ поглощения смещаются в длинноволновую область. В такой же последовательности уменьшаются и потенциалы ионизации модельных соединений: бензола (9.25 эВ), фурана (9.21 эВ) и N,N-диметиланилина (7.02 эВ). Самые низкие ЭС имеют сополимеры АН с ФФ и ДМАБ, а сополимер с БА имеет немного большее ЭС.

Для выяснения, насколько комплексообразование обусловлено присутствием этих единиц в сополимере, известными методами получены ПАН и ПДМАФ с содержанием 5 мол % 1-хлор-1-бутениленовых единиц. Сравнение ЭС композиции АН и ПДМАФ с содержанием 9.3 моль % *n*-диметиламино-фениламино(имино) групп с сополимером, содержащим 8 моль % ДМАБ, показывает, что у последнего на 3 порядка ниже ЭС и энергия активации электропроводности ниже энергии активации область. В такой же последовательности уменьшаются и потенциалы ионизации модельных соединений: бензола (9.25 эВ), фурана (9.21 эВ) и N,N-диметиланилина (7.02 эВ). Самые низкие ЭС имеют сополимеры АН с ФФ и ДМАБ, а сополимер с БА имеет немного большее ЭС.

Полимер-полимерные КПЗ являются наименее исследованной группой комплексов из-за трудностей синтеза электроноакцепторных полимеров. С целью создания полимерных композиций электроноакцепторных полимеров с электронодонорными получены поли(2,3-диметиленхиноксалин, 1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (IV) и ПДМАФ (V).



(1-13)

Минимальное сопротивление на 5 порядков ниже, чем у исходных полимеров имеют те композиции, соотношение V к I и III в которых составляет 1:2. Самую низкую энергию активации электропроводности имеет композиция полимера V с I. То, что между компонентами смесей имеет место донорно-акцепторное взаимодействие, так же видно из В УФ спектрах, несмотря на малые концентрации исходных компонентов (для соединения I  $c = 0,285 \cdot 10^{-4}$ , а для соединения V  $c = 0,42 \cdot 10^{-4}$  моль/л) донорно-акцепторное взаимодействие между ними имеет место. Не маловажно, полученные электроноакцепторные соединения термостабильны. Так, потеря веса соединения III при 500 °C составляет 30 %, а соединения I — 50 %.

Нами исследованы взаимодействие ПДМАФ с иодом и бромом, а также их электрические свойства, ввиду того, что *p*-фениледиамины образуют стабильные КПЗ с бромом, т.е. соли Вурстера. Образовавшиеся комплексы довольно стабильны и электропроводность (ЭП) этих комплексов в зависимости от количества иода в полимере изменяется в пределах  $10^{-8} - 10^{-2} \text{ C} \times \text{M}^{-1}$ . С уменьшением содержания иода от 80 до 66 мол. % электропроводность изменяется мало, а с дальнейшим уменьшением — уменьшается. ЭП допированного ПДМАФ в растворе почти не отличается от ПДМАФ, допированного взаимодействием раствора иода с твердым полимером. В полимере, содержащем 66 моль % иода, после двукратного определения энергии активации (рис. 1-3) полимер приобретает полуметаллическую проводимость. Энергия активации оказывается отрицательной (-0.2 эВ), при этом равна  $3 \times 10^{-2} \text{ C} \times \text{M}^{-1}$  и в процессе определения энергии активации изменяется на 2 порядка, а количество парамагнитных центров (ПМЦ) возрастает незначительно. Из приведенных данных следует, что в ходе определения энергии активации протекают процессы, которые увеличивают ЭП полимера, вследствие чего измеренная "энергия активации" получается выше ее истинного значения. Образование КПЗ и их участие в проводимости при допировании ПДМАФ с иодом и бромом подтверждается ЭПР исследованиями. Сигналы ЭПР от твердого допированного и недопированного ПДМАФ представляют собой синглеты с шириной между точками максимальной крутизны ( $\{B_{pp}\}$ ) от 1.19 до 1.92 мТл, *g*-фактором от 2.005 до 2.007 и концентрацией ПМЦ  $0.23 \times 10^{18} - 3.57 \times 10^{18}$  спин/г.

Установлено, что

1. образование КПЗ и количество ПМЦ на 1 моль ПДМАФ структурных единиц растет с повышением содержания иода в комплексе;
2. нагревание комплексов до 363 К, которые хранились при комнатной температуре более 4 месяцев, мало влияет на количество ПМЦ в полимере;
3. линейная зависимость между концентрацией ПМЦ в полимере и электропроводностью не наблюдается;
4. замена иода бромом мало влияет на концентрацию ПМЦ в полимере;

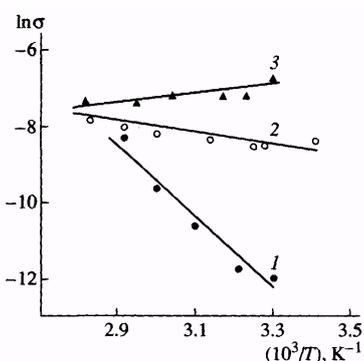


Рис. 1-3. Температурные зависимости электропроводности ПДМАФ, допированного 66 мол. % иодом: 1 - первое, 2 - второе, 3 - третье определение  $E_a$

5. увеличение времени хранения комплекса при комнатной температуре уменьшает количество ПМЦ в полимере. Аналогичное уменьшение концентрации ПМЦ комплексов, образованных взаимодействием иода с ПДМАФ в растворе,

происходит при использовании в качестве растворителя как ДМФА, так и этиленхлорида при комнатной температуре. В растворе ДМФА уменьшение концентрации ПМЦ протекает медленнее и в меньшей степени, чем в этиленхлориде. Уменьшение концентрации ПМЦ, вероятно, происходит вследствие протекания таких процессов:

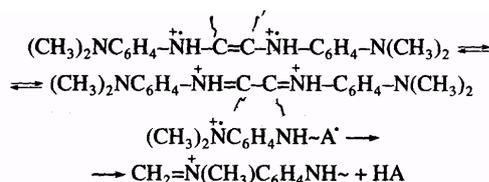


Схема 1-16

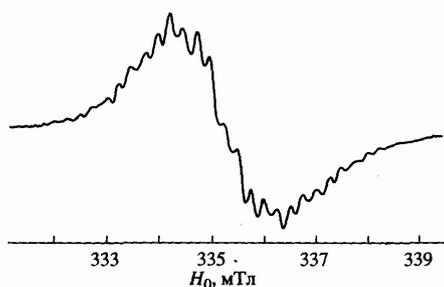
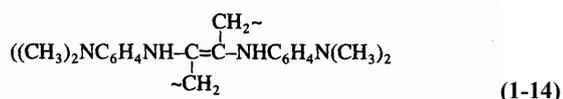


Рис. 1-4. Спектр ЭПР поглощения катион-радикала ПДМАФ (0.19 моль/л), полученного при взаимодействии с иодом (0.69 моль/л) в ДМФА.

После допирования твердого полимера иодом сигнал ЭПР уширяется, что может быть объяснено спин-спиновым взаимодействием магнитных полей, которые существуют на соседних парамагнитных ионах. Поскольку ширина сигнала ЭПР зависит от расстояния между ними, увеличение концентрации парамагнитных ионов приводит к уширению линий. При взаимодействии ПДМАФ с иодом при стехиометрическом соотношении (1 : 4) в растворе в ДМФА в спектре ЭПР появляется сверхтонкая структура, состоящая из 29 отдельных компонент (рис. 1-4). Из этих данных следует, что полимер в растворе имеет следующее строение:



Определены константы расщепления на водороде  $2\text{CH}_3$  и на азоте  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  групп, свидетельствующие, что, комплексы полимера с иодом и бромом мало отличаются от соответствующих низкомолекулярных комплексов по распределению спиновой плотности. При этом возникает довольно сильное спин-орбитальное взаимодействие: g-фактор имеет значение от 2.05 до 2.007.

Исходя из полученных данных исследованы зависимости электропроводности, концентрации и свойств ПМЦ от строения полимеров, в которых *n*-диметиламиногруппы в ПДМАФ замещены 3- и 4-амино-, 4-гидрокси-, 3-метоксигруппами, т. е. полимеры, ПЗАФ, П4АФ, П4ГФ и ПЗМОФ (схема 1-12). С увеличением количества допанта в полимере наблюдается увеличение электропроводности, концентрации ПМЦ, ширины сигнала ЭПР и g фактора. Эти результаты аналогичны данным, полученным в случае ПДМАФ. Наблюдается прямая зависимость между  $I_{g\sigma}$  и концентрацией ПМЦ до  $3 \times 10^{18}$  стин/г, после чего увеличение концентрации ПМЦ мало влияет на электропроводность. Рассмотрены зависимости определенных нами величин от констант линейных корреляций  $\sigma^+$ . Из полученных данных следует, что в случае как недопированных, так и 50 % допированных иодом полимеров с увеличением константы  $\sigma^+$  ширина сигнала ЭПР уменьшается, концентрация ПМЦ увеличивается, за исключением ПЗМОФ. Как показали исследования недопированных и допированных иодом полимеров П4ГФ, последний легко окисляется иодом, вследствие чего в спектре ЭПР взаимодействия П4ГФ с иодом при стехиометрическом соотношении 1:2,3 в растворе ДМФА появляется сверхтонкая структура, состоящая из 3 компонент (рис. 1-5). Из этих данных следует, что полимер в растворе, при действии йода, имеет в основном следующее строение:

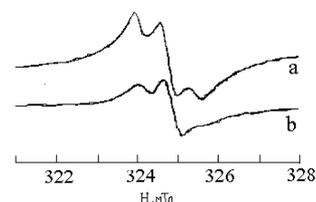


Рис. 1-5. Спектры ЭПР поглощения катион-радикала, полученного при взаимодействии П4ГФ (0,19 моль/л)(а) и П4ОЦГА(0,19 моль/л)(б) с иодом (0,44 моль/л) в ДМФА.

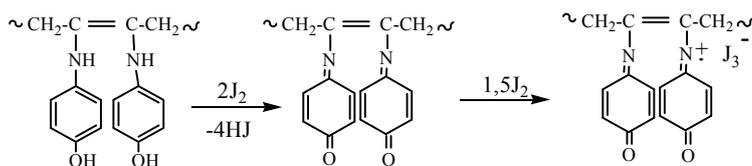


Схема 1-17

Полимер такого строения может образоваться в результате окисления *n*-гидроксифениламиногрупп иодом, что нами подтверждено окислением П4ГФ йодом. Получен поли(1,2-ди(4-оксо-2,5-циклогексадиен-1-илиденамино)-1-бутен-

1,4-диил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) (П4ОЦГА). ЭПР спектр П4ОЦГА, допированного в растворе ДМФА иодом, идентичен со спектром допированного П4ГФ (рис. 1-5). Таким образом, П4ГФ сильно отличается тем, что легко окисляется до П4ОЦГА и, по всей вероятности, некоторое увеличение ширины линии ЭПР обусловлено тем, что  $\sigma^+$  допированного полимера соответствует в действительности не гидроксифениламинной группе, а хиноиминной.

Выяснение зависимости свойств полимеров от их химической структуры весьма сложна, тем более в случае электроактивных полимеров, так как электропроводность полимера зависит от многих факторов. Продолжая работы по исследованию зависимости электропроводности от структуры полимеров, нами было проведено сравнение свойств этих в основной цепи несопряженных полимеров содержащих *m*- и *n*-аминофениламино- и хиноксалиновые группы, (полимеры ПЗАФ, П4АФ (схема 1-12) и соединение IV, (1-13)), с сопряженными полимерами, полученными из *o*- и *m*-фенилендиаминов, исследованными в одинаковых условиях. Полисопряженные полимеры получили известными методами из *o*- и *m*-фенилендиаминов окислительной полимеризацией калий пероксидисульфатом и иодом. Сравнение электропроводности и ЭПР данных вышеприведенных как недопированных, так и допированных полимеров показывает, что нет четкого различия между полисопряженными и полинесопряженными полимерами по концентрации ПМЦ и ширине сигналов ЭПР, однако электропроводность у сопряженных выше. Эти данные, по видимому, можно объяснить тем, что электропроводность определяется не только параметрами молекулярного уровня, но также и надмолекулярной структурой полимеров, их морфологией. По последним характеристикам несопряженные полимеры, вероятно, уступают полифенилендиаминам.

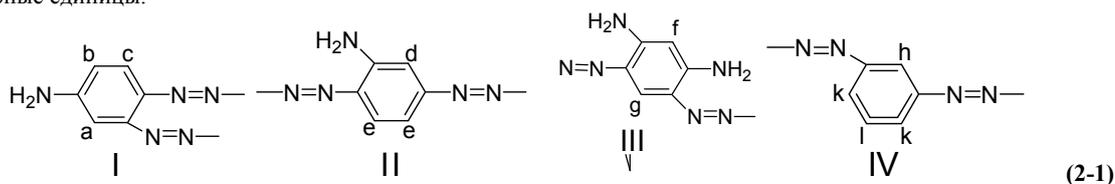
## 2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПОЛИМЕРОВ

### 2.1. Синтез и исследование полимеров содержащих азогруппы

Развитие технологических аспектов химии ПАНИ в основном идет по двум направлениям: разработка новых методов синтеза и расширение круга мономеров окислительной полимеризации. По первому направлению имеется ряд научных достижений, в то время, как по второму направлению пока не получено значимых результатов.

В ряду полисопряженных электроактивных полимеров относительно мало исследованы полимеры, содержащие ароматические азогруппы. Последние вызывают определенный интерес в качестве электрода для лучеиспускающего диода. Они могут проявлять фотопроводимость в области длин волн 300 – 550 нм. Полимерные пленки, допированные нелинейными органическими азосоединениями, а также полимеры, содержащие азобензольные группы в основной цепи и в качестве боковых групп, исследуются с целью их применения в оптических устройствах, для регистрации данных, конверсии длины световых волн и т. д.

Нами была поставлена цель синтезировать полимеры, содержащие кроме аминофениленовых, иминофениленовых и других групп, также и ароматические азогруппы в основной цепи и исследовать зависимости их электропроводности, концентрации и характеристик ПМЦ от характера допанта и его концентрации. Известно, что краситель Везувин получают взаимодействием *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА) с избыточным количеством нитрита натрия. В результате получается сшитый нерастворимый полимер. Нами выбран этот доступный способ для получения полиазосоединений. Так как эта реакция поликонденсации, можно было ожидать, что изменением соотношения *m*-фенилендиамин — нитрит натрия можно регулировать молекулярную массу, а также соотношение азогрупп к амино группам в полученном полимере. Реакции *m*-ФДА с нитритом натрия проведены при мольных соотношениях 1:0,9; 1:1; 1:1,3; 1:2 и полученные полимеры обозначены ПмФДА-0,9; ПмФДА-1; ПмФДА-1,3; ПмФДА-2 соответственно. Реакции диазотирования и азосочетания протекают одновременно. По данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектров растворов ПмФДА-0,9 в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  в основном содержит следующие повторяющиеся структурные единицы:



I- 41 моль %, II- 18 моль %, III - 14 моль %, IV- 14 моль % и около 13 моль % другие структурные единицы. Как и можно было ожидать с увеличением молярного соотношения натрий нитрит — *m*-ФДА молекулярная масса полученных полимеров увеличивается: ПмФДА-0,9 и ПмФДА-1 полностью растворяются в ДМФА, ДМСО и в спирте (для ПмФДА-0,9  $[\eta]=0.18 \text{ dl/g}$  (при 298 K в ДМФА); для ПмФДА-1  $[\eta]=0.22 \text{ dl/g}$  (при 298 K в ДМФА и в спирте), ПмФДА-1,3 растворяется в ДМФА только частично (58 %), а ПмФДА-2 полностью нерастворимый сшитый полимер.

Продолжая исследования азогрупп содержащих полимеров нами была проведена реакция диазотирования *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА) и *m*-ФДА с нитритом натрия при мольном соотношении 1:2 с последующим сочетанием с эквивалентным количеством *m*-ФДА. Мы ожидали получение полимера содержащего только один тип структурных единиц.

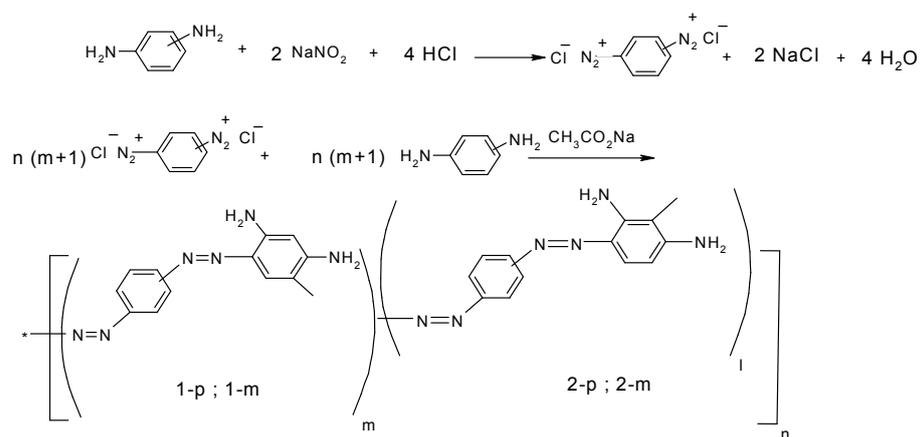


Схема 2-1

Согласно литературным данным азосочетание в позиции 2-*м*-ФДА происходит только незначительно (1-2 %) и поэтому мы игнорируем наличие 2-*р* и 2-*м* структурных единиц в структуре полученного полимера. Можно было ожидать, что сигналы ароматических протонов должны присутствовать в виде синглетов, однако в спектре присутствуют и дублеты и так как соотношение протонов *орто*- по отношению к азогруппам и протонов *орто*- по отношению к аминогруппам равно 1,7 : 1, а не 5 : 1, это может быть обусловлено только реакцией циклизации с образованием дигидробензтриазольных единиц.

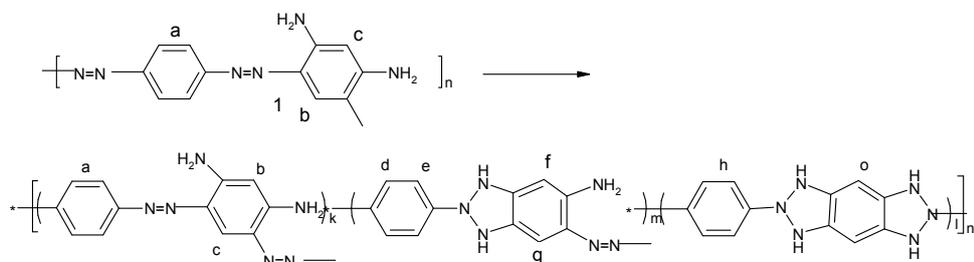


Схема 2-2

Реакция диазотирования и последующего азосочетания *м*-ФДА во многих аспектах похожа на обсужденную реакцию и на основе сопоставления площадей пиков NH<sub>2</sub> и NH протонов можно рассчитать процент реакции циклизации равной 41 %. Новые полимеры содержащие бензтриазольные единицы в основной полимерной цепи получены нами окислением полимера I посредством медного купороса в качестве окислителя. Это реакция хорошо известна для низкомолекулярных бензтриазолов.

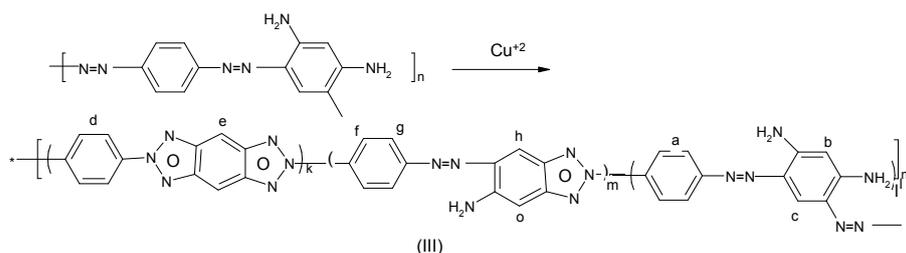


Схема 2-3

Расчитаны значения *k*, *m*, *l*, в формуле на схеме 2-3 — *k*=0.27, *m*= 0.50 и *l*=0.23, соответственно.

Синтез электропроводящего полимера, сочетающего в основной полимерной цепи amino- и азогруппы актуален тем, что полученные полимеры, совмещая свойства полианилина и полиазоариленов, могут обладать новыми специфическими свойствами. С целью получения таких полимеров нами впервые исследована химическая окислительная полимеризация 4-аминоазобензола (ААБ) под действием пероксидисульфата (ПДС), перманганата калия, бихромата калия, хлорида железа(III), иода. Сравнение полученных данных показывает, что наивысший процент превращения при минимальной продолжительности реакции и низкой температуре получается при использовании в качестве окислителя бихромата калия, а полимер с наибольшей молекулярной массой — с использованием иодом ([η]=0.11 дл/г в ДМФ, при 298 К). Показано, что полимеры, полученные окислительной полимеризацией при использовании разных окислителей имеют в основном одинаковые структуры.

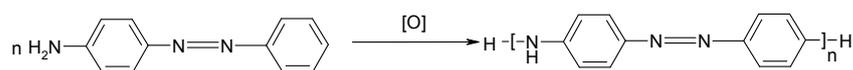


Схема 2-4

Окислительная полимеризация ААБ под действием иода проводилась также в присутствии гидрокарбоната калия и карбоната кальция. Установлено, что параллельно реакции полимеризации образуется также и 3-иод-4-аминоазобензол (схема 2-5), выход которого увеличивается при использовании карбоната кальция.

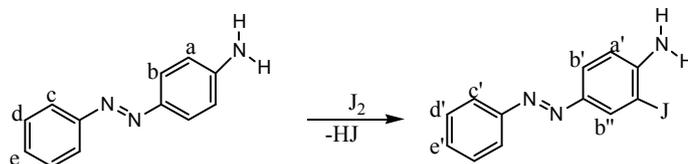


Схема 2-5

С целью определения относительной реакционной способности ААБ и получения новых азогрупп содержащих соединений, интерес представляют также и реакции окислительной сополимеризации ААБ с некоторыми аминами. Эти реакции открыли бы новые возможности для синтеза полимеров, в структуре которых соотношение amino- и азогрупп больше одного, для исследования влияния этих структурных изменений на свойства полимеров, в частности на электропроводность. В качестве сомономера был выбран дифениламин.

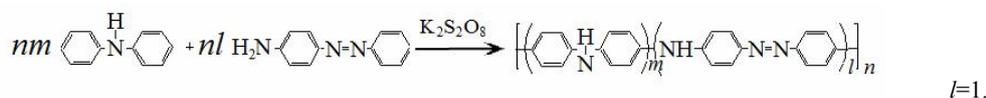


Схема 2-6

Исходя из того факта, что гомополимеризация ААБ в условиях реакции не протекает, можно заключить, что получается сополимер с довольно упорядоченной структурой полимерной цепи. В структуре растворимого в диэтиловом эфире полимера молярное соотношение ААБ/ДФА=1 : 1.52, а в нерастворимой фракции равно 1 : 1.86.

Таким образом, как показывают исследования, в результате химической окислительной полимеризации, проведенной разными окислителями, получаются полимеры содержащие в основной полимерной цепи в основном азо-*n*-фениленимино-*n*-фенильные единицы. Тип окислителя оказывает влияние на выход, молекулярную массу полимера.

Известно, что электрические свойства полимеров зависят и от наличия заместителей в основной цепи и, что замещение как в цикле, так и у атома азота и в полипирроле и в полианилине в основном приводят к потере проводимости и термической стабильности. Однако такое воздействие не однозначно, ярким примером драматических изменений электропроводности проводящих полимеров от замещения является поли(3-алкоксифен). Неоднозначность этих изменений, а также и однозначное увеличение растворимости при замещениях в структуре сопряженного полимера толкает исследователей на изучение зависимости электропроводности от замещения. Для исследования зависимости электропроводности полимеров от степени ацетилирования amino-групп, были получены поли(азо-*n*-фениленимино-*n*-фенилены) с разной степенью ацетилирования:

- Синтезом частично деацетилированного поли(азо-*n*-фениленацетилимино-*n*-фенилена) (**Ia**) ( $[\eta]=0.08$  и  $0.11$  дл/г ДМФА, 298 К) (схема 2-7) и последующим гидролизом полученного соединения (полимер **II a**) (схема 2-8).

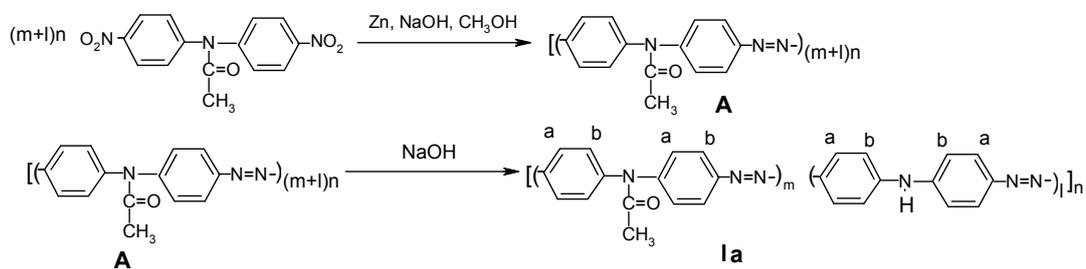


Схема 2-7

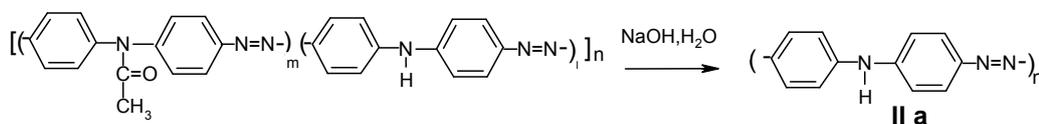


Схема 2-8

- восстановлением 4,4'-динитродифениламина цинком (полимер (II b)) ( $[\eta]=0.1 \text{ dl/g}$ , ДМФ, 298 K.) (схема 2-9).

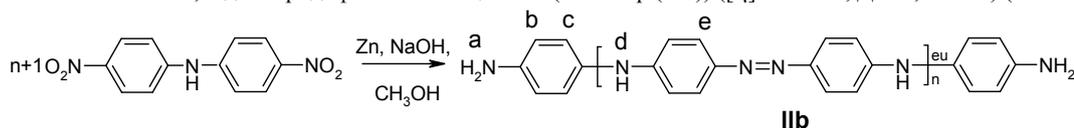


Схема 2-9

Азосочетанием диазониевой соли, полученной из 4,4'-диамино-N-ацетилдифениламина с дифениламино нами получен N-ацетилированный полимер более регулярного строения – поли(азо-1,4-фениленацетимино-1,4-фениленазо-1,4-фениленамино-1,4-фенилен) (полимер (III)),  $[\eta]=0.09 \text{ dl/g}$ , (ДМФА, 298 K), а реакцией азосочетания полученного диазониевого соединения с N-ацетилдифениламино получен полностью N-ацетилированный полимер – поли(азо-n-фениленацетимино-n-фенилен) (IV).

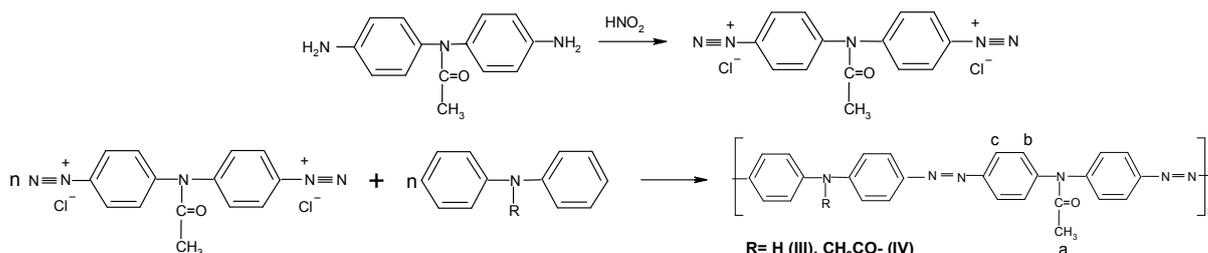


Схема 2-10

## 2.2. Синтез и исследование полимеров, содержащих триазенные группы

С точки зрения исследования электрических свойств и новых возможностей применения полимеров, другая группа, которая не была исследована и промышленный синтез которых легко осуществим, по нашему мнению, составляют полиарилены, сопряженные в основной цепи и содержащие 1,3-триазендиильные единицы. Они могут быть интересны в качестве электроактивных полимеров благодаря их своеобразной химической структуре, наличия таутомерных и E,Z- изомерных форм, а также комплексообразующих свойств. Одним из методов синтеза триазен содержащих полимеров является азосочетание арилдазониевых солей с аминами. Этот метод был использован нами для синтеза сопряженных полимеров, содержащих триазенные группы на основе бензидина (В) и n-ФДА. С целью получения полимеров, содержащих 1,4-фениленовые, а также ди-1,4-фениленовые, и 1,3-триазендиильные группы 1 мол В или n-ФДА диазотировали 1 молем нитрита натрия, затем проводили реакцию азосочетания в соответствующих условиях. (схема 2-11). Вследствие этого, после реакции азосочетания полученный полимер будет содержать два типа повторяющихся структурных единиц – П(I-co-II)В, П(I-co-II) (схема 2-11). Полученные полимеры только частично растворяются в ДМФ. При использовании на моль n-ФДА 0.9 моля нитрита натрия получен полностью растворимый полимер.

С целью получения полимера, содержащего только один тип структурных единиц (II) – т.е поли(1-триазен-1,3-

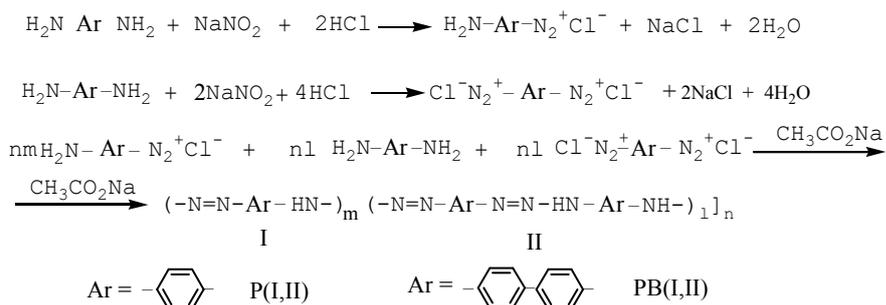


Схема 2-11

малое количество структурных единиц (I) (схема 2-12)



Схема 2-12

диил-ди-1,4-фенилен-2-триазен-1,3-диил-ди-1,4-фенилен) П(II)В и поли(1-триазен-1,3-диил-1,4-фенилен-2-триазен-1,3-диил-1,4-фенилен) П(II), мономеры диазотировали двумя молями нитрита натрия, затем проводили реакцию азосочетания с эквивалентным количеством мономеров. Полученный полимер полностью растворяется в ДМФА. <sup>1</sup>H ЯМР спектральные исследования показали, что в растворе П(II) и П(II)В вследствие таутомерных превращений в структуре имеется и



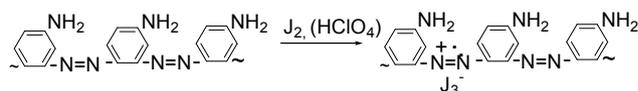


Схема 2-16

Значение  $g$ -фактора, как и в других случаях при допировании полимера иодом, увеличивается с увеличением количества иода в полимере от 2.005 до 2.008. Из значений  $g$ -фактора можно заключить, что спины локализованы, в основном, на атомах азота, а увеличение значений  $g$ -фактора обусловлено изменением последнего в зависимости от близлежащего окружения неспаренного электрона.

При допировании полимеров соляной кислотой, при концентрации хлороводорода в полимере от 0.24 до 0.43 моль HCl / моль повторяющихся структурных единиц, ЭП практически не увеличивается. Допирование полимеров перхлорной кислотой увеличивает электропроводность до  $7 \times 10^{-3} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$ . Концентрация ПМЦ и ширина сигнала ЭП меняются, также как и при допировании иодом, однако значение  $g$ -фактора не увеличивается, что указывает на то, что увеличение значения  $g$ -фактора при допировании иодом обусловлено взаимодействием ПМЦ полимера с иодом. Из этих данных можно заключить, что перхлорная кислота допирует полимер в качестве окислителя, как и иод. Полимеры, допированные перхлорной кислотой при нагревании выше 333 K взрывоопасны.

Продолжая исследования азогрупп содержащих полимеров, нами были получены полимеры в результате реакции диазотирования *n*-ФДА и нитритом натрия в мольном соотношении 1 : 2 с последующим сочетание с эквивалентным количеством *m*-ФДА – полимер (I) (схема 2-2), содержащий также и дигидробензотриазольные группы. Для получения полимера содержащего бензотриазольные группы было проведено окисление полимера (I) аммиачным раствором медного купороса с получением полимера (III) (схема 2-3). При допировании полимеров иодом ЭП устойчиво возрастает в исследованных пределах допирования, от  $10^{-9}$  до  $10^{-1} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$  для допированного образца полимера (I) при степени допирования 2.5 и  $5 \times 10^{-8} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$  до  $6 \times 10^{-1} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$  для полимера (III) когда степень допирования равно 1.6. Эти значения сопоставимы с значениями допированных иодом полимеров ПАНИ ( $1.83 \times 10^{-1} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$ ), поли(азо-*n*-фенилена) ( $1 \times 10^{-2} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$ ). При нагревании до 345 K ЭП полимеров допированных иодом и содержащих более чем 0.8 моль иода на один моль азоаминофениленовых единиц возрастает в некоторых случаях на 2–3 порядка.

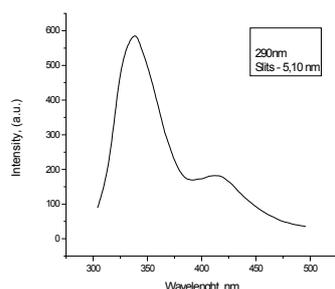


Рис. 2-1. Фотолуминесцентный спектр полимера (I) (в ДМСО  $c=1,1 \times 10^{-2} \text{ г/л}$ )

При возбуждения волны длиной 290 нм раствора полимера (I), в полученном спектре наблюдаются две пики при 410 нм малой интенсивности и интенсивный пик при 340 нм (рис. 2-1).

Сравнение ЭП и ЭПР спектральных данных полимеров, содержащих иминофениленные и азофениленные группы, полученных окислительной поликонденсацией 4-аминоазобензола (схема 2-4) разными окислителями, показывает, что в основном наблюдаются аналогичные зависимости исследованных параметров от глубины допирования иодом. Показано, что ЭП недопированных полимеров с повышением глубины допирования увеличивается  $2 \times 10^{-10}$  до  $10^{-1} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$ , увеличивается и ширина линий ЭПР. Например, для полимеров, полученных окислительной полимеризацией иодом,

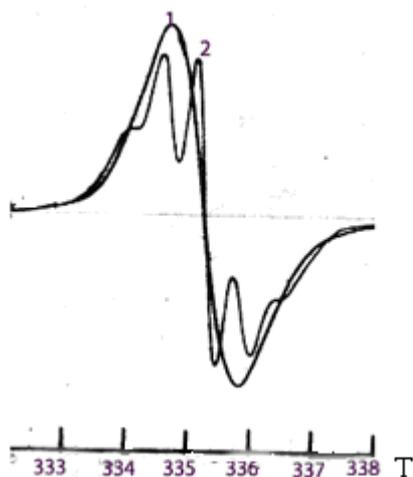


Рис. 2-2. Спектр ЭПР (раствор в ДМФ). 1 – ПААБ(К-1) (0.13 моль/л); 2 - комплекса ПААБ(К-1) (0.13 моль/л) с иодом (0.12 моль/л).

полученные полимеры имеют приблизительно одинаковые ЭП:  $10^{-11}$ ,  $3 \times 10^{-9}$ ,  $10^{-8}$ ,  $2 \times 10^{-9}$ ,  $2 \times 10^{-8} \text{ C} \times \text{m}^{-1}$ , соответственно. Почти не отличаются и ЭПР характеристики  $N_s$  ( $\text{spin}/2$ ),  $\Delta V_{pp}$  (mT) и  $g$ -фактор полученных полимеров, за исключением нерастворимой фракции полимера П(II), ЭП которого ниже, а значение  $N_s$  выше, чем у остальных образцов. В случае недопированных полимеров наблюдается анизотропный спектр, что говорит в пользу частичной кристалличности полимеров. ПМЦ локализован на полимерной цепи и характеризуется анизотропными магнитными параметрами в случае

наблюдается почти прямолинейная зависимость между логарифмом ЭП ( $\lg \sigma$ ) и шириной ЭПР линий. В случае недопированных полимеров сверхтонкая структура не наблюдается, а в случае полимера, допированного иодом в растворе ДМФА появляется сверхтонкая структура, состоящая из 5 компонент (рис. 2-2). Из этих данных следует, что неспаренный электрон в растворе локализован, в основном, на двух атомах азота азогруппы.

Исследованием ЭП и ЭПР спектральных данных от степени допирования иодом поли(азо-*n*-фениленимино-*n*-фениленов) полимеров, полученных разными методами и имеющих разные степени ацетилирования (схемы 2-7 – 2-10) полимеры (Ia), -(III), -(IV), (II a) (раздел 2.1), показано, что как в случае недопированных, так и допированных полимеров нет определенной зависимости ЭП, концентрации спинов, ширины линий ЭПР спектров и  $g$ -фактора от степени ацетилирования аминогрупп, по всей вероятности вследствие того, что образованный в результате допирования ПЦ локализованы на атоме азота азогруппы.

Исследование зависимости электрических свойств как от последовательности триазен- и *n*-фениленовых (ди-*n*-фениленовых) единиц, так и от присутствия азогрупп в основной цепи полимер (схема 2-11 – П(II), П(I-co-II), П(II)В П(I-co-II)В и схема 2-14 – П(V), показало, что

полимера **П(ШВ)** –  $g_x=1.990$ ,  $g_y=2.006$ ,  $g_z=2.018$  и **П(I-co-IIВ)** –  $g_x=1.988$ ,  $g_y=2.006$ ,  $g_z=2.019$ ; для нерастворимых фракций полимеров **П(Ш)**, **П(I-co-II)** –  $g_x=1.988$ ,  $g_y=2.006$ ,  $g_z=2.018$ .

ЭП возрастает с увеличением уровня допирования в исследованном интервале и достигает значений  $2 \times 10^{-2} C \times M^{-1}$  (растворимая фракция **П(I-co-II)**),  $2 \times 10^{-3} C \times M^{-1}$  (нерастворимая фракция **П(I-co-II)**),  $7 \times 10^{-3} C \times M^{-1}$  (**П(Ш)**),  $5 \times 10^{-2} C \times M^{-1}$  (**П(ШВ)**),  $1.10^{-2} C \times M^{-1}$  (в ДМФА нерастворимая фракция **П(I-co-IIВ)**), соответственно, которые мало уступают ПАНи ( $1.83 \times 10^{-1} C \times M^{-1}$ ) допированного иодом. Появление азогрупп в полимере мало влияет на значения ЭП: вследствие допирования ЭП увеличивается до  $10^{-2} C \times M^{-1}$  и почти не отличается от ЭП полимеров **П(Ш)** и **П(I-co-II)**. ЭП полимеров **П(ШВ)** и **П(I-co-IIВ)** немного выше, чем у **П(Ш)**, **П(Ш)** и **П(I-co-II)**. Определение концентрации спинов показывает, что Ns увеличивается до 0.7 уровня допирования, а затем остается сравнительно постоянной. На основе данных ЭПР и ЭП, мы полагаем, что сначала при допировании иодом образуются поляроны, как показано на схеме 2-17. При высоких уровнях допирования повышения значений ЭП при сравнительно постоянном уровне спиновой плотности обусловлено образованием биполяронов, которые диамагнитны, но реализуют перенос заряда. По данным ширины ЭПР линий, этот процесс сопровождается также изменением типа спина от Кюри к Паули. Такое же явление наблюдается для поли(тиофена) и теоретически объясняется уширением биполяронных состояний в зону при увеличении уровня допирования, что в итоге приводит к объединению нижних и верхних биполяронных зон с ВЗ (валентной зоной) и ЗП (зоной проводимости) соответственно, что приводит к возможности проводимости похожую на металлическую.

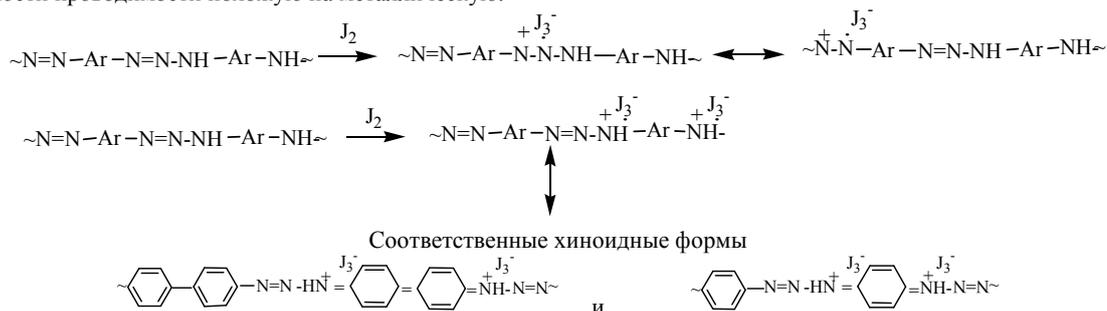


Схема 2-17

Полимеры содержащие триазен-*n*-фениленовые группы проявляют фотолуминесцентные свойства.

В случае ПАНи было показано, что в принципе, в результате полного протонирования хинонодииминного азота в эмеральдин основании, например, соляной кислотой, образуется делокализованный полисемихинонный катион-радикал, что приводит к увеличению ЭП. Интересно то, что все полимеры, содержащие только триазеновые группы, как с фенилен, так и с дифениленными группами, при допировании соляной кислотой приобретают полупроводниковые свойства с ЭП порядка  $10^{-4} C \times M^{-1}$  и  $10^{-5} C \times M^{-1}$ . Она намного меньше ЭП допированной кислотой ПАНи ( $10-500 C \times M^{-1}$ ), а полиазофенилены, по нашим данным, не допируются кислотами. Увеличение ЭП при допировании соляной кислотой можно объяснить, как и в случае ПАНи, образованием биполяронов и их превращением в два полярона по следующей схеме:

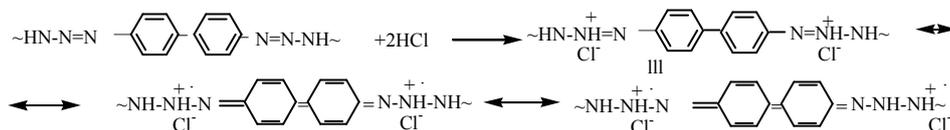


Схема 2 – 23

В случае ПАНи хлороводород в основном реагирует с хинонодииминными группами, а в случае триазенгрупп содержащих полимеров возможно протекание также следующих реакций:

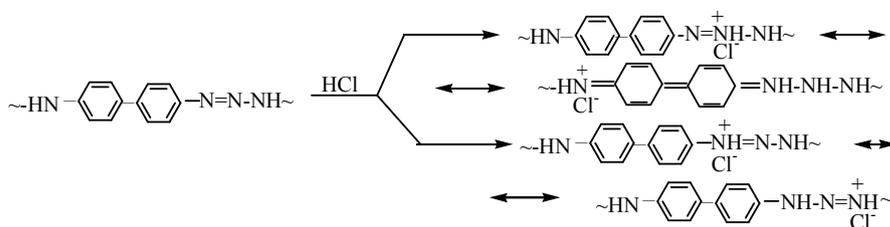


Схема 2-24

Вследствие этого уменьшается концентрация солей, имеющих структуру **III** (схема 2-23), и возможно, этим же объясняется низкая ЭП полимера по сравнению с ПАНИ. Реакция выше приведены на примере полимера полученного из **B**, что идентично и для остальных полимеров. При допировании полимеров соляной кислотой ширина сигнала ЭПР увеличивается, а концентрация ПМЦ (*spin/g*) увеличивается немного. Появление азогрупп в структуре полимера **П(Ш)** приводит к тому, что полимер содержащий как триазеновые, так и азогруппы вовсе не поглощает соляную кислоту. Вслед-

стие допирования полимера соляной кислотой надмолекулярная структура полимера изменяется меньше, чем в случае допирования иодом. В случае полимера **П(I-co-II)** при степени допирования  $y=0.33$  наблюдается анизотропия  $g_x=1.988$ ,  $g_y=2.005$ ,  $g_z=1.988$  и только при высоких степенях допирования  $-y=1.69$ ,  $g=2.004$ .

**Из полученных данных следует, что ПМЦ допированных и недопированных полимеров сильно отличаются. По всей вероятности, недопированные полимеры содержат незаряженные ПМЦ, которые не повышают проводимость, а при допировании образуются заряженные ПМЦ принимающие участие в проводимости.**

В продолжение работы, было интересно сравнение результатов допирования полимеров **П(II)**, **П(I-co-II)**, **П(III)В** **П(I-co-II)В** и **П(V)** перхлорной кислотой, которая может действовать и как кислота, и как окислитель. Вследствии допирования ЭП повышается на несколько порядков. Значения  $-lg\sigma$  полимеров **П(II)**, **П(V)**, **П(III)В**, **П(I-co-II)В**, **П(I-co-II)**, при одинаковом уровне допирования 1,25 равны 0,125; 1,9; 4,8; 2,75 и 0,82 соответственно. Сравнение ЭП разных образцов показывает, что максимум проводимости для допированных образцов выше для полимеров **П(II)**, **П(I-co-II)** и **П(III)** и для первого и последнего имеют приблизительно одинаковое значение т. е. появление азогрупп в основной полимерной цепи, содержащей 1-гразен-1,3-диил-1,4-фенилен-2-гразен-1,3-диил-1,4-фениленовые единицы, не действует на ЭП. ЭП полимеров полученных из **В – П(III)В** и **П(I-co-II)В** допированных перхлорной кислотой при том же уровне допирования примерно на два порядка ниже, чем для остальных полимеров. Когда уровень допирования рассчитывается на 1 г полимера, т. е. по уравнению ( $Y = \text{моль допанта} / 100\text{г полимера}$ ), то разность между значениями становится значительно меньше. **Интересно отметить, что замена фениленовых групп дифениленовыми увеличивает электропроводность при допировании иодом и наоборот, уменьшает электропроводность при допировании перхлорной кислотой.**

### Выводы

1. Получены полимеры, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные группы анионной сополимеризацией *n*-диметиламинобензальдегида с акрилонитрилом метилакрилатом и катионной полимеризацией  $\gamma,\gamma$ -дициано-пимелонитрила. Доказано образование комплексов с переносом заряда в сополимерах акрилонитрила с бензальдегидом, фурфуролом и *n*-диметиламинобензальдегидом. Показано наличие более сильного внутримолекулярного взаимодействия в сополимерах акрилонитрила с *n*-диметиламинобензальдегидом с образованием комплексов с переносом заряда по сравнению с композицией полиакрилонитрила с полимером, содержащим диметиламинофенильные группы.
2. На основе вероятностей реакции роста цепи предложены новые критерии, характеризующие тенденцию мономеров к чередованию в сополимере. Сравнением новых критериев со старыми, выявлено преимущество новых.
3. Разработан способ получения электроноакцепторных полимеров:
  - взаимодействием дианионов (1,1,2,2-тетрацианэтандида, *n*-фенилен-бис-(пропандинитрилида) и пропандинитрилдида), а также динатриевых производных диэтилового эфира  $\alpha,\beta$ -диацетилянтарной кислоты и ацетоуксусного эфира с хлоранилом. Установлено, что при взаимодействии эфиров протекает реакция Михаэля с последующим либо отщеплением хлора либо лактонизацией;
  - поликонденсацией 1,4-циклогексадиона с дифункциональными соединениями, содержащими активные метиленовые группы — 1,2-ди(цианацетокси)этаном и последующим дегидрированием полученного полимера с образованием хинодиметановых групп в основной цепи.
4. На основе электропроводностей и данных УФ спектров полученных электроноакцепторных полимеров и их композиций с полученными нами электронодонорными полимерами — поли(2,3-диметиленхиноксалин, 1-хлор-1-бутен-1,4-диилом), содержащим 85 моль % 2,3-диметиленхиноксалиновых единиц и поли(1-*n*-диметиламинофенилимино-2-*n*-диметиламинофениламино-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диилом) показано образование комплексов с переносом заряда, приводящее к увеличению электропроводности на 5 порядков.
5. На основе малеинового ангидрида и 1,3-дихлорбутена-2 радикальной сополимеризацией получен новый тип сильноакцепторного полимера. Установлено, что между сополимером и диметилсульфоксидом имеет место сильное донорно-акцепторное взаимодействие, впоследствии сопровождающийся перегруппировкой Пуммерера.
6. Разработаны способы получения эпоксида полихлоропрена и поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диила) — полимера более стабильного, чем поли(1-хлор-1,2-эпоксид-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил).
7. Разработаны методы синтеза комплексообразующих и электроактивных полимеров на основе вышеприведенных полимеров. Взаимодействием
  - натриевого производного ацетилацетона с эпоксидом полихлоропрена получены комплексообразующие полимеры, содержащие ацетилацетонные группы с СОЕ по  $\text{Cu}^{2+}$  равной 3.6 мэкв/г;
  - натриевого производного диэтилового эфира малоновой кислоты с эпоксидом полихлоропрена сопровождающегося лактонообразованием, а низкомолекулярного модельного хлороксирана — 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутана — с образованием этил-2-карбэтокси-3-бензил-3-левулината, гидролизом которого получены соответствующие карбоновые кислоты;
  - с сульфитом и гидросульфитом натрия получены растворимые и нерастворимые в воде полисульфоновые кислоты. Установлено, что растворимые в воде полимеры ведут себя как полиэлектролиты, а нерастворимые — сульфокатиониты с средней и высокой обменной емкостью (4.6 мэкв/г);
  - эпоксидированного полихлоропрена и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диила) с сульфидом натрия получен политиол имеющий самую высокую обменную емкость по иону ртути (II), равную 11.9 мэкв/г;
  - эпоксидированного полихлоропрена с различными алифатическими, ароматическими, первичными и вторичными аминами получены полимеры, содержащие диаминозамещенные бутениленовые группы и  $\alpha$ -аминозамещенные кетогруппы, соответственно. Поли(1-ацетил-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) реагирует с

- диэтилентриамином с образованием поли(2,3-диметилен-1-β-аминоэтил-1,2,5,6-тетрагидропиразин-*co*-1-хлор-1-бутен-1,4-диила), который обратимо превращается в поли(5,9-диметилен-1,4,6-триазабицикло(3,3,1)нонан-*co*-1-хлор-1-бутен-1,4-диил) и имеет СОВ по 0.1 и НСІ равной 4.6 -5.1 мэкв/г, а после набухания в ДМФА — 9.8 мэкв/г.
7. Установлено, что при допировании поли(1-*n*-диметиламинофениламино-2-*n*-диметиламинофениламино-1,4-бутандиил-*co*-1-хлор-1-бутен-1,4-диила) иодом и бромом образуются катион-радикальные и катионные центры, обуславливающие электропроводность полимера. Впервые отмечена полуметаллическая проводимость в несопряженном полимере, содержащем 66 моль % иода с отрицательной энергией активации (-0.2 эВ). Показано, что константы сверхтонкой структуры спектров ЭПР комплексов полимера с иодом и низкомолекулярных солей Вурстера очень близки. Впервые установлена зависимость между электропроводностью, концентрацией и свойствами парамагнитных центров полимеров, содержащих 3- и 4-амино-, 4-гидрокси-, 3-метоксифениламиногруппы вместо 4-диметиламинной, их структурой и степенью допирования иодом. При мольном соотношении полимер – допант 1:1 с увеличением константы заместителя  $\sigma^+$  увеличивается электропроводность и концентрация парамагнитных центров, а ширина сигнала ЭПР уменьшается. Чем активнее катион- радикал, тем больше электропроводность.
  8. При сравнении зависимости электропроводности и ЭПР спектральных данных вышеуказанных несопряженных полимеров, содержащих в основной цепи *m*- и *n*-аминофениламино и хиноксалиновые группы, с сопряженными полимерами, полученными из *o*- и *m*-фенилендиаминов, установлено, что на молекулярном уровне электропроводящие центры почти не отличаются друг от друга и электропроводности сопряженных полимеров выше несопряженных, вероятно, вследствие более компактной упаковки макромолекул.
  9. Впервые из дешевых *m*- и *n*- фенилендиаминов доступным способом получены растворимые полимеры, которые, будучи допированы иодом и перхлорной кислотой, проявляют полупроводниковые свойства со средней и низкой электропроводностью.
 

Впервые

    - с использованием разных соотношений *m*-фенилендиамин — нитрит натрия *in situ* диазотированием и азосочетанием *m*-фенилендиамин получены полимеры, содержащие азо- и аминогруппы;
    - диазотированием *n*- и *m*-фенилендиаминов и последующим азосочетанием с *m*-фенилендиамином получены полимеры содержащие азо-, амино-, а также дигидробензтриазольные группы. Окислением полученных полимеров медным купоросом получены новые полимеры содержащие бензтриазольные единицы.

Электропроводность при допировании полученных поли(азоаминофениленов) увеличивается в случае иода до  $0.2 \text{ C} \times \text{м}^{-1}$ , перхлорной кислоты — до  $7 \times 10^{-3} \text{ C} \times \text{м}^{-1}$ , а при действии хлороводорода электропроводность практически не меняется. Полимеры имеющие также и дигидробензтриазольные группы проявляют фотолюминесцентные свойства.
  10. Впервые проведена химическая окислительная полимеризация 4-аминоазобензола под действием пероксидисульфата калия, хлорида железа (III), бихромата калия, перманганата калия и иода с получением полимеров, в основном, одинаковой структуры, содержащих азофениленаминофениленные единицы, молекулярная масса которых зависит от метода синтеза. Установлено, что в результате реакции с иодом, наряду с полимерами образуется и 3-иод-4-аминоазобензол. Показано, что при допировании получаемых полимеров их электропроводность увеличивается с повышением глубины допирования от  $2 \times 10^{-10}$  до  $6 \times 10^{-2} \text{ C} \times \text{м}^{-1}$ , увеличивается ширина ЭПР сигнала и в незначительной степени — концентрация спинов и *g*-фактор. На основе ЭПР спектральных данных показано, что спин локализован на азогруппе полимера.
  11. Впервые синтезированы поли-*n*-фенилены, содержащие в основной полимерной цепи amino- и азо-, а также ацетиламино- и азогруппы, двумя разными методами: диазотированием — азосочетанием и восстановлением Zn/NaOH. Найдено, что при допировании этих соединений иодом электропроводность, концентрация спинов, ширина линий ЭПР спектров и *g*-фактор не зависят от степени ацетилирования аминогрупп, по всей вероятности вследствие того, что образованные в результате допирования парамагнитные центры локализованы на атоме азота азогруппы.
  12. Впервые проведены исследования электропроводности и ЭПР спектральных данных полимеров, содержащих триазенариленовые группы, полученных *in situ* диазотированием и азосочетанием а также диазотированием и последующим азосочетанием, из *n*-фенилендиамин и бензидина, от степени допирования иодом, перхлорной и соляной кислотами. В результате допирования иодом с увеличением степени допирования электропроводность полимеров увеличивается  $10^{-8}$  до  $4 \times 10^{-2} \text{ C} \times \text{м}^{-1}$ , а в случае допирования перхлорной кислотой —  $10^{-9}$  до  $0.8 \text{ C} \times \text{м}^{-1}$ . Установлено, что замена фениленовых групп дифениленовыми, немного уменьшает электроповодность полимера при допировании перхлорной кислотой, а при допировании иодом - наоборот.
- Исследованием синтезированного впервые полимера, содержащего азо-*n*-фениленовые и триазен-*n*-фениленовые группы, установлено, что введение в цепь полимера азофениленовых групп, практически не влияют на электропроводность полимера при допировании иодом и перхлорной кислотой.
- Установлено, что полимеры содержащие триазен-*n*-фениленовые и триазен-ди-*n*-фениленовые группы допируются соляной кислотой с повышением электропроводности до  $10^{-4} \text{ C} \times \text{м}^{-1}$  и  $3 \times 10^{-5} \text{ C} \times \text{м}^{-1}$ , соответственно. Полимеры, содержащие триазен-*n*-фениленовые группы проявляют фотолюминесцентные свойства.

### Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Новые критерии склонности мономеров к чередованию при сополимеризации. ВМС, (А) 1986, т. 28, с. 1953-1957.
2. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Способ получения некоторых электроакцепторных полимеров. Арм. хим. ж., 1986, т. 39, с. 594-595.
3. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С. Синтез и исследование некоторых электроакцепторных полимеров. ВМС, (А) 1990, т. 32, с. 1425-1430.
4. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Терлемезян Ж.Н. Синтез полимеров с полупроводниковыми свойствами. Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, с. 170-173.
5. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Терлемезян Ж.Н., Дургарян Н.А. Взаимодействие эпоксида полихлоропрена с ацетилацетоном. ВМС, (Б) 1997, т. 39, с. 1535-1538.
6. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Сополимеризация *n*-диметиламинобензальдегида с акрилонитрилом и метилакрилатом. Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, с. 70-79.
7. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есяян Г.Е., Дургарян Н.А. Эпоксидирование полихлоропрена. ВМС, (Б) 1998, т. 40, с. 1231-1232.
8. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Взаимодействие этилового эфира ацетоуксусной кислоты и диэтилового эфира  $\alpha,\beta$ -диацетилянтарной кислоты с хлоранилом. Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, с. 119-124.
9. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Взаимодействие эпоксидированного полихлоропрена и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-дила) с сульфидом натрия. Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, с. 112-115.
10. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Бегинян Р.М. Зависимость электропроводности и концентрации парамагнитных центров от степени допирования поли(1-*p*-диметиламинофенилимино-2-*p*-диметиламинофениламино-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-дила). ВМС, (А) 2000, т. 42, с. 1361-1365.
11. Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Бегинян Р.М., Хачатрян А.О. Исследование электрических и комплексобразующих свойств сополимеров акрилонитрила с ароматическими альдегидами. Хим. ж. Армении, 2002, т. 54, с. 111-116.
12. Durgaryan N.A., Matosyan V.H., Markarian S.A. Copolymer of maleic anhydride with 1,3-dichlorobuten-2: Synthesis, characterization, and charge-transfer interaction with dimethyl sulfoxide. Eur. Polym. J., 2003, v. 39, p. 921-925.
13. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Синтез и превращения поли(1-ацетокси-1,2-дихлор-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-дила). Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, с. 101-104.
14. Дургарян Н.А., Аветисян А.А. Взаимодействие диэтилового эфира малоновой кислоты с хлороксиранами. Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, с. 135-140.
15. Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Аветисян А.А. Взаимодействие эпоксидированного полихлоропрена с некоторыми аминами. Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, с. 109-115.
16. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Аветисян А.А. Зависимость электропроводности и концентрации парамагнитных центров от строения полимеров содержащих замещенные фениламинные группы. Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, с. 108-114.
17. Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Durgaryan A.H. Synthesis, characterization and electric properties of poly(azo-aminoanilines). "Eur. polym. congress-2005", 2005, Moscow, P-2.4-15, Ref. 2847, p. 139.
18. Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Ванян С.Г., Асатуриян Р.А., Аветисян А.А. Сравнительное исследование электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров сопряженных и несопряженных полимеров. Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, с. 84-90.
19. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Терлемезян Ж.Н., Дургарян Н.А., Аветисян А.А. Новый способ получения полисульфокислот. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 2006, т. 49, с. 48-52.
20. Дургарян Н.А. Синтез и исследование полимеров, содержащих триазен-1,3-диильные и ди-1,4-фениленовые единицы. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 2008, т. 51, с. 81-86.
21. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Окислительная полимеризация 4-аминоазобензола под действием иода. ЖОХ, 2009, т. 79, с. 264-268.
22. Durgaryan N.A., Matinyan E.E., Arakelyan R.H., Durgaryan A.H. The syntheses and investigation of 1,3-triazenearylene and azoarylene group containing polymers. "Frontiers in polymer science", Poly-2009, 2009, Mainz, Germany, P1-182.
23. Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А. Синтез полимеров, содержащих в основной цепи азо-группы, из *m*-фенилендиамин: исследование допирования. ЖОХ, 2010, т. 80, с. 806-811.
24. Durgaryan A.H., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Matinyan E.E. Syntheses and investigation of polymers containing 1-triazene-1,3-diyl and 1,4-phenylene group). Synth. Met., 2010, v. 160, p. 180-186.
25. Durgaryan A.H., Arakelyan R.H., Durgaryan N.A. Synthesis, characterization and electrical properties of poly(azoaminophenylenes). "2<sup>nd</sup> International Caucasian symposium on polymers and advanced materials", 2010, Tbilisi, Georgia, p. 30.
26. Дургарян Н.А. Исследование окислительной поликонденсации 4-аминоазобензола пероксидисульфатом калия и хлоридом железа (III). Свойства полученных полимеров. Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, с. 520-530.
27. Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А. Исследование зависимости электропроводности и некоторых свойств парамагнитных центров от глубины допирования поли(4-аминоазобензола) иодом. Изв. АН России, 2011, т. 60, с. 464-467.
28. Matinyan E.E., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Durgaryan A.A. Comparative study of conductivity between some polymers of triazene-*p*-arylene units. "Conducting Polymers. Formation, structure, properties and application", 2011, Prague, Czech Republic, PC35, p. 124.
29. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А. Синтез и исследование полимеров, содержащих в основной цепи amino-, азо- и *p*-фениленовые группы. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 2011, т. 54, с. 64-69.

30. Дургарян Н.А. Исследование окислительной полимеризации и сополимеризации 4-аминоазобензола. Ученые записки ЕГУ, Химия и Биология, 2012, № 1(227), с. 8-13.
31. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Наапетян Н.Р. Синтез поли(азо-п—фениленимино-п-фенилена) и его N-ацетилпроизводного. Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, с. 118-125.

ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ ՆԱՐԻՆԵ ԱՆԺԵԼՈՑԻ

ՆՈՐ ԷԼԵԿՏՐԱԱԿՏԻՎ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՑԱՑՆՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփագիր

Ստացվել են էլեկտրոնաակցեպտոր և էլեկտրոնադոնոր խմբեր պարունակող պոլիմերներ *պ-դիմեթիլ-ամինոբենզալդեհիդի* անիոնային համապոլիմերամբ ակրիլոնիտրիլի և մեթիլակրիլատի հետ: Գտնվել է, որ ներմուլեկուլային փոխազդեցությունները համապոլիմերում, որոնք բերում են լիցքի փոխանցման կումպլեքսների առաջացման ավելի ուժեղ են, քան միջմուլեկուլային փոխազդեցությունները պոլիակրիլոնիտրիլի և համապատասխան հոմոպոլիմերների կոմպոզիտներում: Առաջարկվել են շրջայի աճի ռեակցիաների հավանականությունների վրա հիմնված նոր չափանիշներ, որոնք բնութագրում են մոնոմերների իրար հաջորդելու ունակությունը: Դրանց համեմատությամբ առկա չափանիշների հետ ցույց է տրվել նորերի առավելությունը: Մշակվել են նոր էլեկտրոնաակցեպտոր պոլիմերների ստացման եղանակներ քլորանիլի փոխազդեցությամբ տարբեր դիանիոնների՝ 1,1,2,2-տետրացիանեթանդիիդի, *պ-ֆենիլեն-բիս-*(պրոպանդինիտրիլդիիդի) և պրոպանդինիտրիլդիիդի, ինչպես նաև *α,β-դիացետիլաթաթթվի* և *ացետոքացախաթթվի* էթիլէսթերներից ստացված դիանիոնների հետ, ինչպես նաև 1,4-ցիկլոհեքսադիոնի պոլիկոնդենսմամբ ակտիվ մեթիլենային խումբ պարունակող 1,2-դի(ցիանացետոքսի)էթանի հետ, ապա ստացված պոլիմերի դեհիդրոմամբ ացետոնիտրիլում: Ստացված էլեկտրոնաակցեպտոր պոլիմերների հետ էլեկտրաակտիվ կոմպոզիտների ստացման նպատակով, պոլիքլորոպրենի էպօքսիդի և *պ-դիմեթիլամինոանիլինի* փոխազդեցությամբ, սինթեզվել է պոլի(1-*պ-դիմեթիլամինոֆենիլամինո-2-պ-դիմեթիլամինոֆենիլամինո-1,4-բութան-դիլ-համա-1-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ*) և հայտնի եղանակով 85 մոլ % 2,3-դիմեթիլենիսիօքսալինային միավորներ պարունակող պոլի(2,3-դիմեթիլեն-իսիօքսալին-համա-1-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ) և ցույց է տրվել ԼՓԿ առաջացումը կոմպոզիտներում: Ռադիկալային համապոլիմերման եղանակով ստացվել է նոր տիպի համապոլիմեր մալեիկանիդրիդի և 1,3-դիքլորբութեն-2-ի փոխազդեցությամբ: Գտնվել է, որ առկա է ուժեղ դոնոր-ակցեպտորային փոխազդեցություն ստացված համապոլիմերի և ԴՄՍՕ-ի միջև, որն ուղեկցվում է Պոմմերերի վերախմբավորմամբ: Գտնվել է, որ պոլիքլորոպրենի օքսիդացումը պերբենզոյական թթվով բերում է մինչև 97 % էպօքսիդացված պոլիմերի առաջացման, որը պահելիս իզոմերվում է վերածվելով *α-քլորկետոնային* խմբեր պարունակող պոլիմերի: Մշակվել է պոլի(1-ացետոքսի-1,2-դիքլոր-1,4-բութանդիլ-համա-1-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ) ստացման եղանակ պոլիքլորոպրենի օքսիդացմամբ քացախանիդրիդ – ջրածնի պերօքսիդ խառնուրդով քլորաջրածնի ավելցուկի առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ պոլիքլորոպրենի էպօքսիդի և 1-ֆենիլ-2,3-էպօքսի-3-քլորբութանի (մոդելային միացություն) ացետիլացետոնի հետ փոխազդեցության ժամանակ քլորէպօքսիդային խմբերը փոխարկվում են մետաղների հետ կոմպլեքս առաջացնելու հատկությամբ օժտված ացետիլ-3,5-պենտանդիոնային և 3,6-դիացետիլ-4-օկտան-2,7-դիոնային խմբերի: Մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի դեպքում պոլիմերի հետ փոխարկումը ընթանում է լակտոնացումով, իսկ մոդելային միացության հետ փոխազդեցության արդյունքում ստացվում է էթիլ-2-կարբէթօքսի-3-բենզիլ-3-լուլինատ: Ստացված էսթերների հիդրոլիզով ստացվել են համապատասխան թթուները: Առաջին անգամ պոլիքլորոպրենի օքսիդացման երեք վերոհիշյալ արդյունքների և նատրիումի սուլֆիտի ու բիսուլֆիտի փոխազդեցությամբ, կատամին ԱԲ-ի ներկայությամբ և առանց դրա, ստացվել են ջրում լուծելի և անլուծելի պոլիսուլֆոթթուներ: Լուծելի պոլիմերները պոլիէլեկտրոլիտներ են, իսկ անլուծելիները՝ իոնիտներ, որոնց փոխանակային տարողունակությունը ըստ 0.1 Ն KOH հասնում է 4.6 մէկվ/գ: Մշակվել է պոլի(1-բութանթիլ-2-ոն-1,4-դիիլ-համա-2-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ) ստացման եղանակ պոլիքլորոպրենի էպօքսիդի և նատրիումի սուլֆիդի փոխազդեցությամբ: Ստացված պոլիթիոլն ունի ամենաբարձր փոխանակային տարողունակությունը, հավասար 11,9 մէկվ/գ, սնդիկ (II) իոնի նկատմամբ: Էպօքսիդացված պոլիքլորոպրենի փոխազդեցությամբ առաջնային տարբեր ամինների հետ ստացվել են համապատասխան ամինային խմբերով դիտեղակալված բութենիլենային, իսկ երկրորդային ամինների հետ՝ *α-ամինտոեղակալված* կետոնային խմբեր պարունակող պոլիմերներ: Պոլի(1-ացետիլ-1,2-դիքլոր-1,4-բութան-դիիլ-համա-2-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ) փոխազդում է դիէթիլենտրիամինի հետ առաջացնելով պոլի(2,3-դիմեթիլեն-1-β-ամինոէթիլ-1,2,5,6-տետրապիրոլային-համա-1-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ), որը դարձելիորեն վեր է անցնում պոլի(5,9-դիմեթիլեն-1,4,6-տրիպարիցիկլո(3,3,1)նոնան-համա-1-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ), որը ունի 4.5-5,1 մէկվ/գ փոխանակային տարողունակություն ըստ 0,1 Ն HCl-ի :

Ուսումնասիրվել է պոլի(1-*պ-դիմեթիլամինոֆենիլամինո-2-պ-դիմեթիլամինո-1,4-բութանդիլ-համա-1-քլոր-1-բութեն-1,4-դիիլ*) պարունակող պոլիմերի դոպացումը յոդով և բրոմով: Առաջին անգամ 66 մոլ % յոդով դոպացված ոչ զուգորդված պոլիմերի համար դիտվել է էլեկտրահաղորդականության ակտիվացման էներգիայի բացասական արժեք (-0.2 էՎ), և կիսամետաղական հաղորդականություն: Ցույց է տրվել, որ յոդով դոպացված պոլիմերի և ցածրամուլեկուլային Վուրստերի աղերի էՊՈ սպեկտրների նուրբ կառուցվածքների հաստատունների արժեքները շատ մոտ են: Ստացված արժեքները համեմատվել են 4-դիմեթիլամինո խմբերի փոխարեն 3- և 4-ամինո, 4-հիդրօքսի, 3-մեթօքսիֆենիլամինո խմբեր պարունակող պոլիմերների համապատասխան տվյալների հետ: Պոլիմեր – դոպանտ 1:1 մոլային հարաբերության դեպքում տեղակալչի հաստատունի (σ<sup>+</sup>) արժեքի մեծացման հետ մեծանում է էլեկտրահաղորդականությունը և պարամագնիսական կենտրոնների կոնցենտրացիան, իսկ ԷՊՈ գծերի լայնությունը փոքրանում է, այսինքն՝ որքան ակտիվ է կատիոն-ռադիկալը այնքան բարձր է էլեկտրահաղորդականությունը:

Համեմատելով *u*- և *uy*-ամփնօքսայինային խմբեր պարունակող հիմնական շղթայում ոչ գուգորդված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը *u*- և *uy*-ֆենիլենդիամիններից հայտնի եղանակով ստացված գուգորդված պոլիմերների հաղորդականության հետ, գտնվել է, որ մոլեկուլային մակարդակում հաղորդիչ կենտրոններն իրարից համարյա չեն տարբերվում և գուգորդված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը ավելի բարձր է ոչ գուգորդված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունից մակրոմոլեկուլների ավելի սեղմ դասավորվածության պատճառով: Առաջին անգամ էժան և մատչելի *u*- և *uy*-ֆենիլենդիամիններից հեշտ եղանակով՝ *u*-ֆենիլենդիամինի դիագնոստացմամբ և ազոհամակցմամբ *u*-ֆենիլենդիամին – նատրիումի նիտրիտ տարբեր հարաբերությունների դեպքում, ինչպես նաև *uy*- և *u*-ֆենիլենդիամինների լրիվ դիագնոստացմամբ և ապա *u*-ֆենիլենդիամինի հետ ազոհամակցմամբ սինթեզվել են, համապատասխանաբար, ազո խմբերով միացված ամփնօքսային և նաև դիհիդրոբենզոգուալային խմբեր պարունակող լուծելի պոլիմերներ, որոնք յոդով և պերքլորաթթվով դոպացնելիս ձեռք են բերում միջին և ցածր էլեկտրահաղորդականությամբ կիսահաղորդիչ հատկություններ: Դիհիդրոբենզոգուալային խմբեր պարունակող պոլիմերները ցուցաբերում են ֆոտոյումինեսցենտ հատկություն: Վերջիններիս օքսիդացմամբ պղնձաբջասպով ստացվել են բենզոգուալային խմբեր պարունակող նոր պոլիմերներ: Տարբեր օքսիդիչներով՝ կալիումի պերօքսիդիտուլֆատով, երկաթի (III) քլորիդով, կալիումի բիքրոմատով, կալիումի պերմանգանատով և յոդով 4-ամինոազոբենզոլի քիմիական օքսիդացմամբ պոլիմերմամբ ստացված ազոֆենիլենային և ամփնօքսային միավորներ պարունակող նման կառուցվածք ունեցող պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության և ԷՊՌ տվյալների ուսումնասիրությամբ ցույց է տրվել, որ պոլի(4-ամինոազոբենզոլների) էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է դոպացման խորության մեծացման հետ  $2 \times 10^{-10}$  մինչև  $6 \times 10^{-2}$  *U/Մ*, մեծանում է նաև ԷՊՌ գծերի լայնությունը: Առաջին անգամ երկու տարբեր եղանակներով՝ ցինկով վերականգնմամբ պոլիկոնդենսմամբ և դիագնոստացմամբ և ազոհամակցմամբ ստացված հիմնական պոլիմերային շղթայում ամփնօքս և ազո, ինչպես նաև ազոտիլամին և ազո խումբ պարունակող պոլի(*uy*-ֆենիլենների) ուսումնասիրությամբ ցույց է տրվել, որ էլեկտրահաղորդականության և ԷՊՌ տվյալների արժեքները կախված չեն ամփնօքս խմբերի ազոտիլացման աստիճանից, ամենայն հավանականությամբ այն պատճառով, որ դոպացման հետևանքով առաջացած պարամագնիսական կենտրոնները տեղայնացված են ազո խմբերի վրա:

Առաջին անգամ ուսումնասիրվել են *uy*-ֆենիլենդիամինի և բենզիդիինից *in situ* դիագնոստացմամբ և ազոհամակցմամբ, ինչպես նաև մոնոմերների լրիվ դիագնոստացմամբ և ապա հետագա ազոհամակցմամբ ստացված տրիագենարիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության և ԷՊՌ տվյալները: Ցույց է տրվել, որ յոդով դոպացման հետևանքով պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է  $10^{-8}$  մինչև  $4 \times 10^{-2}$  *U/Մ*, իսկ պերքլորաթթվով դոպացման դեպքում՝  $10^{-9}$  մինչև  $0.8$  *U/Մ*: Գտնվել է, որ ֆենիլենային խմբերի փոխարինումը դիֆենիլենային խմբերով մի փոքր փոքրացնում է պոլիմերի հաղորդականությունը պերքլորաթթվով դոպացնելիս, իսկ յոդով դոպացման դեպքում՝ հակառակը: Ազոֆենիլենային խմբերի առկայությունը գործնականորեն չի ազդում էլեկտրահաղորդականության վրա յոդով և պերքլորաթթվով դոպացնելիս: Գտնվել է, որ տրագեն-*uy*-ֆենիլենային և տրիագենդի-*uy*-ֆենիլենային պոլիմերները դոպացվում են աղաթթվով, ինչի հետևանքով պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը համապատասխանաբար մեծանում է մինչև  $10^{-4}$  և  $3 \times 10^{-5}$  *U/Մ*: Ստացված տրիագենային խմբեր պարունակող, ինչպես նաև յոդով դոպացված պոլիմերները ցուցաբերում են ֆոտոյումինեսցենտ հատկություն: Բոլոր սինթեզված ազոֆենիլենային, ամփնօքսային, ինչպես նաև տրիագենարիլենային, ազոֆենիլենային և տրիագենարիլենային պոլիմերների դոպացման խորության հետ ԷՊՌ գծերի լայնությունը մեծանում է, այսինքն՝ էլեկտրահաղորդականության մեծացումը մեծամասամբ պայմանավորված է լիցքի կրողների շարժունակության մեծացմամբ: Գտնվել է, որ ստացված բոլոր պոլիմերների դոպացման ժամանակ առաջանում են կատիոն – ռադիկալներ և կատիոնային կենտրոններ, որոնցով էլ պայմանավորված է պոլիմերի էլեկտրահաղորդականությունը:

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEW ELECTROACTIVE AND COMPLEXFORMING POLYMERS

## Summary

The copolymerization of *p*-dimethylaminobenzaldehyde with acrylonitrile and methylacrylate in the presence of sodium naphthalene complex, sodium and lithium *tert*-butylates has been studied. The copolymerization constants have been determined. Electrical and complexforming properties of acrylonitrile copolymers with aromatic aldehydes - *p*-dimethylaminobenzaldehyde, benzaldehyde and furfurole have been studied. It has been shown, that copolymers reveal higher electrical conductivity and lower electroconductivity activation energy than polyacrylonitrile and the composites of corresponding homopolymers containing the same donor and acceptor groups, as well. Acrylonitrilic units reveal strong electroacceptor properties in copolymers and form complexes with aldehydic units. The new criteria characterizing the tendency of monomers to alternation have been proposed instead of the  $r_1r_2$  parameter. The probabilities of chain propagation and characteristics related with monomer units distribution in the copolymer chain are used as initial values. The tendency of monomers to alternation has been proposed to be characterized by derivation of monomer units distribution from the distribution corresponding to ideal copolymerization of given monomers pair. The advantage of new criteria comparing with the old one is shown. The method of preparation of electroacceptor polymers by interaction of dianions obtained from different nitriles- (1,1,2,2-tetracyanethanediyl, *p*-phenylene-bis-propane dinitrildiyl and propane dinitrildiyl) and ethyl acetoacetate and diethyl  $\alpha,\beta$ -diacetylsuccinate with chloranyl has been proposed. It has been established that Michael addition reaction occurs accompanied by chlor elimination or lactonformation. The electron-donor polymer – poly(1-*p*-dimethylaminophenyl)imino-2-(*p*-dimethylaminophenyl)aminotetramethylene-1-chlor-1-butene-1,4-diyl) and, by known method, electronodonor polymer containing 85 % quinoxalinic units have been obtained. Electrical conductivity of obtained polymers and their compositions each with other and with iodine has been studied. The specific resistances are changed in the  $10^6$ - $10^{13}$  ohm cm range, the activation energy of electrical conductivity is equal to 0.22-2.73 eV.

Oxidation of polychloroprene with perbenzoic acid in chloroform at room temperature leads to an epoxidized polymer containing up to 97% oxyrane groups from the theoretical content corresponding to complete conversion of double bonds. It is found that chlorooxyrane groups of epoxidized polychloroprene isomerize to form  $\alpha$ -chloroketone moieties upon long-term storage. The reactions of poly(chloroprene) with hydrogen peroxide, acetic acid and hydrogen chloride lead to chloroprene groups transformation into 1-acetoxy-1,2-dichloro-1,4-butandiyl units. Obtained polymer is more stable and reveals the same properties as polychloroprene epoxide. The reactions of epoxidized polychloroprene and low model compound 1-phenyl-2,3-epoxy-3-chlorobutane with acetylacetone lead to the formation of 3-acetyl-3,5-pentandione and 3,6-diacetyl-2-octene-2,7-dione groups containing polymers with complexforming properties with metal ions. It has been found that interaction between sodium derivative of diethylmalonate with epoxide of polychloroprene take place with lactonformation and interaction with low molecular model compound –to ethyl-2-carbomethoxy-3-benzyl-3-levulinate. The hydrolysis of transferred compounds lead to corresponding carbonic acids formation. In  $(CD_3)_2SO$  solution of obtained substituted levulinic acid the chemical equilibrium of four isomeric forms – ketonic, *Z*-, *E*- isomers of enolic and lactonic, has been established. For these isomeric forms 59; 7, 3, and 31% percentage has been calculated correspondingly according to absorption intensities.

It has been found that 1,2-di(3- and 4-aminophenylamino-1-buten-1,4-diyl), 1,2-di(3-methoxyphenylamino-1-buten-1,4-diyl), 2-ethylphenylamino- and 2-diethylamino-butanon-1,4-diyl units containing polymers were obtained by the interaction of 95% epoxidized polychloroprene with 1,3-, 1,4-benzenediamine, 3-methoxybenzeneamine, *N*-ethylbenzeneamine and *N*-ethylethanamine correspondingly. In the case of reaction of polychloroprene epoxide with primary amines disubstituted butenylene group and with secondary amines  $\alpha$ -amino- substituted keto- group containing polymers have been obtained. Thus, the reaction of highmolecular chlorooxiranes with secondary amines processed analogous of low molecular chlorooxiranes. Dependence of electrical conductivity and spin concentration upon the structure of substituted phenylamino- group containing polymers and different doping levels of iodine have been investigated. The increase in electrical conductivity and spine concentration with the increase in dopant concentration shows that cation radical species are generated in consequence of doping process. The  $\lg\sigma$  (electroconductivity)-spin concentration curves showed liner behavior up to  $3 \cdot 10^{18}$  spin/g concentration. With the increase of dopant concentration the increase in electrical conductivity and spine concentration and decrease in EPR line-width with the increase in substitution constant ( $\sigma^+$ ) is observed at polymer-dopant molar ratio equal to 1:1. Thus, the more active cation radical, the greater electrical conductivity. Obtained polymer was easily oxidized converted into poly(1,2-di(4-oxo-2,5-cyclohexadiene-1-ylideneamino)-1-butene-1,4-diyl-co-1-chloro-1-butene-1,4-diyl) compound. It is shown that reactions of 1-acetoxy-1,2-dichloro-1,4-butandiyl units with diethylenetriamine and sodium sulfite lead to the 5,9-dimethylene-1,4,6-triazabicyclo[3.3.1] nonane and 2-butanon-1-sulfonic acid-1,4-diyl units respectively. The electric conductivity, spin properties and concentration of nonconjugated and conjugated polymers obtained from phenylenediamines have been investigated. Conjugated polymers poly(*m*-phenylenediamine) and poly(*o*-phenylenediamine) have been synthesized by chemical oxidative polymerization and nonconjugated polymers – by the interaction of polychloroprene epoxide with *o*-, *p*- and *m*-phenylenediamines. Comparison of the properties of conjugated and nonconjugated polymers reveals that iodine doped conjugated polymers exhibit higher electric conductivity, but there is no dependence of other properties – spin concentrations, EPR signal widths and g-factors, from the conjugation of polymers. It has been concluded, that on the molecular level conducting centers responsible for conductivity of both type polymers do not differ and conjugated polymers exhibit relatively higher levels of conductivity because of chain compactness.

Synthetic approach to polymers containing azo groups was developed on the basis of diazotization and azocoupling reaction of *m*-phenylenediamine (*m*-PDA) with various ratio *m*-phenylenediamine – sodium nitrite. Doping of poly(azoaminophenylenes) with iodine, perchloric and hydrochloric acids was examined. Electroconductivity increases in the case of iodine to  $0.2 \text{ S mol}^{-1}$ , of perchloric acid, to  $7 \times 10^{-3} \text{ S mol}^{-1}$ , and at the action of hydrogen chloride it is virtually unaffected. According to the ESR spectra, at the doping with iodine and perchloric acid electroconductivity enhances generally due to the

mobility increase of the chargecarriers (polarons). Oxidative polymerization of 4-aminoazobenzene by different oxidizing agents - potassium peroxydisulphate, iron trichloride potassium permanganate and bichromates, iodine has been investigated for the first time. The structure consisting from iminophenyleneazophenylene units has been proved. It has been found that the molecular weights of obtained polymers are dependant from the method of synthesis. Both as-synthesized polymers and doped by iodine polymers have been characterized by conductivity measurements and by ESR spectroscopy. The relationship between conductivities, ESR characteristics and dopant content has been revealed. The obtained results show that with increasing of dopant content conductivity increases from  $2 \cdot 10^{-10}$  to  $6 \cdot 10^{-2}$  S/m, ESR line width increases as well. It has been found, spin concentration and g- factor are changed. The obtained values of g-factors and results of UV spectra indicated that iodine-doping reactions occurred at the nitrogen atoms of azo groups in the aminoazobenzenic units of the polymer chains and consequently formed the charge transfer complexes. The iodine in the iodine-doped polymers existed mainly in the forms of  $I_3^-$  and  $I_5^-$  anions. In the main polymer chain amino- and azo-, as well as acetyl-amino- and azo- groups containing poly-p-phenylenes were synthesized by different methods: reduction polycondensation of 4,4'-dinitro-N-acetyldiphenylamine with zinc in methanol media and polycondensation of diazotized 4,4'-diamino-N-acetyldiphenylamine with diphenylamine. It is established, that during the reduction polycondensation of 4,4'-dinitro-N-acetyldiphenylamine with zinc partial hydrolysis of acetyl-amino- groups proceeds and partly N-acetylated poly(azo-p-phenyleneimino-p-phenylene) generates, which has undergone to hydrolysis resulting target poly(azo-p-phenyleneimino-p-phenylene). Polycondensation of diazotized 4,4'-diamino-N-acetyldiphenylamine with diphenylamine poly(azo-p-phenyleneacetyl-imino-p-phenylene-azo-p-phenyleneimino-p-phenylene) generates, which has mainly identical structure with polymer synthesized by reduction polycondensation of 4,4'-dinitro-N-acetyldiphenylamine with zinc. Poly(azo-1,4-phenylenimino-1,4-phenylen) was obtained by the reduction of 4,4'-dinitrodiphenylamine with zinc and poly(azo-1,4-phenylenacetyl-imino-1,4-phenylen) was synthesized by the diazotization of 4,4'-diaminodiphenylamine and subsequent coupling with N-acetyldiphenylamine. The conductivities, ESR peak to peak signal line widths and g-values of polymers were studied as a function of N-acetyl groups content in polymers when doped with iodine. It was established, that there is no dependence of above mentioned parameters upon the degree of N-acetylation of poly(azo-1,4-phenylenimino-1,4-phenylen). It was shown, that conductivities, ESR peak to peak signal line widths  $\Delta B_{pp}$ , and g-values of all obtained polymers were increased with the doping level increase from  $3 \cdot 10^{-11}$  -  $3 \cdot 10^{-9}$  to  $3 \cdot 10^{-2}$  S/m, from 0.85-1.02 to 1.54-1.72 mT and from 2.004-2.005 to 2.006, correspondingly.

At the first time, electric conductivities and three ESR parameters (spin concentration, pick to pick line width and g-factor) of conjugated polymers containing triazenylylene, as well as triazenylylene and azoarylene groups have been investigated as a function of doping level when doping with iodine. The method of diazotization and azocoupling has been used for the syntheses of the investigated polymers on the basis of p-phenylenediamine and benzidine. For the synthesis of triazene and azo group containing polymers, firstly, N,N'-di(phenylazo)-p-phenylenediamine has been synthesized by p-phenylenediamine diazotization and azo coupling with excess amount of aniline. Obtained compound was isolated, identified by spectral methods and coupled with p-phenylen-bis-diazonium chloride and converted directly into final polymers containing both triazene and azo groups in main polymer chain. It has been found, that conductivity increases constantly with the increase of doping levels in the considered range and attains the values  $2 \cdot 10^{-2}$  S/m. It has been established, that there is no distinct correlation between electric conductivity and spin concentration. When doped with iodine, spin concentration values increase up to 0.7 doping level and beyond 0.7 doping level, tends to stay relatively constant. However, ESR line width increases upon doping. According to ESR spectroscopy data, the conductivity increase was attributed to the charge carrier (polaron) mobility. Comparative study of conductivity between synthesized triazene-p-phenylene and both triazene-p-phenylene and triazene-di-p-phenylene group containing polymers doped with perchloric acid has been employed. It has been found, that introducing of azo-p-phenylene groups in polymer chain does not practically influence on conductivity, that increased in the range of  $10^{-9}$  to  $0.8$  S/m with doping level increase. As well as, it has been found, that the substitution of phenylene groups with diphenylene ones leads to small decrease in conductivity, that is contrary to the obtained result for iodine doping. Obtained polymers have a feature to become conductive when doped by hydrochloric acids, ( $10^{-4}$  S/m). Surely, the obtained conductivity is inferior to PANi, but the feature itself is notable.