

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ
ԿԵՆՏՐՈՆ

ՄԱՏԻՆՅԱՆ ԷՄՄԱ ԷԴԻԿԻ

**ՏՐԻԱԶԵՆԱՅԻՆ, ՏՐԻԱԶԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԱԶՈՒՌՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԻՄՆԱԿԱՆ
ՇՂԹԱՅՈՒՄ ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՊՈԼԻԱՐԻԼԵՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Բ.00.06 – «Բարձրամոլեկուլային միացություններ» մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի զիտական աստիճանի
հայցման ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

Երևան - 2014

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

МАТИНЯН ЭММА ЭДИКОВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИАРИЛЕНОВ
СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ТРИАЗЕН, ТРИАЗЕН И АЗОГРУППЫ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

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

Ереван - 2014

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանի քիմիայի ֆակուլտետի գիտական խորհրդում

Գիտական ղեկավար՝

քիմ. գիտ. դոկտոր

Ն.Ա. Դուրգարյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր

Ս.Գ. Գրիգորյան

քիմ. գիտ. թեկնածու

Գ.Կ. Գրիգորյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Հայաստանի պետական
ճարտարագիտական համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը կայանալու է 2014 թ. հուլիսի 11-ին ժամը 15⁰⁰ -ին ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական 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 ՕԴԲ ԳՏԿ-ի գրադարանում:

Մեղմագիրն առաքված է 2014 թ. հունիսի 11-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտնական

քարտուղար, ք.գ.թ.

Գ.Մ. Մակարյան

Тема диссертации утверждена на ученом совете химического факультета Ереванского государственного университета

Научный руководитель:

доктор хим. наук

Н.А. Дургарян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук

С.Г. Григорян

канд. хим. наук

Г.К. Григорян

Ведущая организация:

Армянский государственный
инженерный университет

Защита диссертации состоится 11-го июля 2014 г. в 15⁰⁰ часов на заседании специализированного совета ВАК 010 по органической химии, действующего в НТЦ ОФХ НАН РА (0014, г. Ереван, пр. Азатутян 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Афтореферат разослан 11-го июня 2014 г.

Ученый секретарь

специализированного совета, к.х.н.

Г.М. Макарян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Աշխատանքի արդիականությունը: Գիտատեխնիկական առաջընթացը պահանջում է նոր սերնդի նյութերի ստացում, որոնց վերամշակումը բարձրամոլեկուլային միացությունների քիմիայի բնագավառում այժմ ինտենսիվորեն զարգանում է: Ընդամենը մի քանի տասնամյակ առաջ բոլորովին պատահականորեն հայտնաբերվեց, որ որոշ պոլիմերներ ցուցաբերում են էլեկտրահաղորդիչ հատկություն: Այս հայտնագործությունը հիմք հանդիսացավ, որ ամբողջ աշխարհում լայն թափով զարգանա պոլիմերային գիտության հենց այս յուրահատուկ ուղղությունը, այն է՝ էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերների ստացումը և հետազոտությունը: Էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերների այս աստիճան մեծ ուշադրության արժանանալը բոլորովին էլ պատահական չէ: Այս նոր հայտնագործությունն ավելի լայն հնարավորություններ է բացում գիտության կոմերցիոնացման համար:

Թեև էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերների հանդեպ հետաքրքրության նախնական ալիքներն ի հայտ էին եկել դրանց դոպացման ժամանակ մետաղական հաղորդականության բացահայտմամբ, ապա հիմնական և կիրառական հետազոտությունների ուշադրության կենտրոնը տեղափոխվել է կիսահաղորդչային հատկություններ ցուցաբերող պոլիմերների կողմը, այնուամենայնիվ այս միացությունները դուրս չեն մղել մետաղներին և դասական կիսահաղորդիչներին, ավելի հաճախ կիրառություն գտնելով իրենց բավական յուրահատուկ էլեկտրոնային, մեխանիկական և մշակելի հատկությունների շնորհիվ: Դրանք ավելի հաճախ դիտարկվում են ոչ թե որպես դասական մետաղների կամ կիսահաղորդիչների «մրցակից» նյութեր, այլ որպես նոր հնարավորություններ նոր կիրառությունների համար, ինչը պայմանավորված է հաղորդիչ նյութերի մեջ պոլիմերների այնպիսի կարևոր հատկությունների ներմուծմամբ, ինչպիսին են մշակելիությունը հալելիս կամ լուծելիս, փոքր խտությունը, պլաստիկությունը կամ էլաստիկությունը: Նշանակալից է նաև այն, որ այս պոլիմերները բավարարում են նաև այնպիսի կարևոր էկոլոգիական պահանջների, ինչպիսիք են ցածր թունայնությունը, պակաս էներգատար սինթեզը և մշակումը:

Որպես էլեկտրաակտիվ պոլիմերներ, զուգորդված պոլիմերների շարքում չեն ուսումնասիրված արոմատիկ տրիագենային խումբ պարունակող պոլիմերները, որոնք կարող են ցուցաբերել ֆոտոհաղորդականություն լույսի երկար ալիքային մարզում (300-550 նմ): Հիմնական շղթայում 1,3-տրիագենդիլային միավորներ պարունակող զուգորդված պոլիարիլները շնորհիվ իրենց յուրահատուկ քիմիական կառուցվածքի, տաուտոմեր և E, Z-իզոմերային ձևերի առկայության, ինչպես նաև որպես լավ կոմպլեքսագոյացողներ կարող են ներկայացնել որոշակի հետաքրքրություն որպես էլեկտրաակտիվ պոլիմերներ: 1,3-Տրիագենդիլային խումբ պարունակող պոլիմերները լուսազգայուն միացություններ են և ուսումնասիրվում են միկրոէլեկտրոնիկայում կիրառվելու նպատակով: Կողմնա-

յին շղթայում 1-արիլ-3-ալկիլտեղակալված տրիազենային խմբեր պարունակող պոլիմերներն օգտագործվում են էսթերների, ամիդների, գուանիդոնների և այլ միացությունների սինթեզի համար: Հիմնական շղթայում ազո- խումբ պարունակող պոլիմերները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում շնորհիվ իրենց յուրահատուկ ֆոտոէլեկտրական հատկությունների: Մակայն էլեկտրաակտիվ պոլիմերների շարքում արոմատիկ ազո խումբ պարունակող պոլիմերները շատ քիչ են ուսումնասիրված:

Ելնելով վերոհիշյալից, զարմանալի չէ, որ ներկայումս աշխարհի առաջատար համալսարաններն ու հետազոտական կենտրոնները առանձնահատուկ ուշադրություն են դարձնում հաղորդիչ պոլիմերների ուսումնասիրությանը և լայնորեն ֆինանսավորում են տեղի գիտական խմբերի այս ասպարեզում կատարվող բոլոր հետազոտությունները:

Աշխատանքի նպատակը: Սինթեզել հիմնական շղթայում ազո- և տրիազենային խմբեր պարունակող գուգորդված պոլիմերներ, համակցել տրիազենային խմբերը ազո- խմբերի և NH_2/NH_2 ծայրային խմբերով էմերալդին հիմքի մոդելային տետրամերների հետ, իրականացնել տարբեր դոպանտներով դոպացում, ինչպես նաև կատարել դրանց հատկությունների բազմակողմանի ուսումնասիրություն:

Գիտական նորությունը: Առաջին անգամ.

- էժան *u-* և *y-* ֆենիլենդիամիններից մատչելի եղանակով ստացվել են ազո-, դիամինոֆենիլենային և դիհիդրոբենզոտրիազոլային, իսկ *y-*ֆենիլենդիամինից ստացված պոլիմերի հետագա օքսիդացմամբ նաև բենզոտրիազոլային խմբեր պարունակող լուծելի պոլիմերներ;

- ուսումնասիրվել են տրիազենային խումբ պարունակող պոլիմերների էլեկտրահաղորդիչ հատկությունները: *y-*Ֆենիլենդիամինից երկու եղանակներով ստացվել են տրիազենային և *y-*ֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերներ: Յուրյ է տրվել, որ փոխելով մոնոմեր/սատրիոմի նիտրիտ հարաբերությունը կարելի է կարգավորել ստացված պոլիմերի լուծելիությունը և մոլեկուլային զանգվածը;

- նոր սինթեզված 1,4-բիս(3-ֆենիլտրիազենիլ)բենզոլի հիման վրա իրականացվել է հիմնական շղթայում տրիազենֆենիլենային և ազոֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերի սինթեզը;

- մշակվել է էմերալդին հիմքի NH_2/NH_2 մոդելային տետրամերի ստացման նոր մատչելի եղանակ և առաջին անգամ սինթեզվել է պոլիմեր, որի կառուցվածքում էմերալդին հիմքի մոդելային տետրամերներն իրար միացված են տրիազենֆենիլենային խմբերով;

- ուսումնասիրվել են ստացված բոլոր պոլիմերների էլեկտրական հատկությունները և ցույց է տրվել, որ յոդով, իսկ որոշ դեպքերում նաև պերքլորաթթվով և ադաթթվով դոպացման հետևանքով դրանք ցուցաբերում են միջինից մինչև բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ կիսահաղորդիչ հատկություններ:

Գործնական նշանակությունը: Մտացվել են նոր էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերներ, որոնց ինչպես լուծելիությունը, այնպես էլ էլեկտրահաղորդական

նությունը հեշտ կարգավորվում է, ինչը տեխնոլոգիական տեսակետից մեծ առավելություն է: Այս նոր էլեկտրասկտիվ պոլիմերները մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում, քանզի դրանց էլեկտրահաղորդականությունը փոխվում է 10^{-11} – 10^{-1} U/m սահմաններում և դրանց բազմակողմանի ուսումնասիրության հետաքրքիր արդյունքները կիրառման լայն սպեկտր են բացում այս նոր պոլիմերային համակարգերի առջև: Դրանք կարող են կիրառվել էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերների և կիսահաղորդիչների կիրառման բնագավառներում: Տրիագենային և դիհիդրոբենզոպիրիդոլային խմբեր պարունակող պոլիմերները ցուցաբերում են նաև ուժեղ ֆոտոլյումինեսցենտ հատկություններ տեսանելի մարզում և կարող են կիրառվել լույս արձակող դիոդներում և այլ բնագավառներում:

Աշխատանքի փորձարկումը: Ատենախոսության հիմնական դրույթները գեկուցվել են. “Frontiers in polymer science” Poly-2009, Mainz, 2009; “Conducting polymers”, Prague, 2011; “Chemistry Today-2012”, Tbilisi, 2012; “3rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials”, Tbilisi, 2013; “2nd International Scientific Conference of Young Researchers on Contribution of the Young Generation in the Development of Biotechnology”, Yerevan, 2013.

Հրատարակությունները: Ատենախոսության հիմնական բովանդակությունն արտացոլված է 4 գիտական հոդվածներում և միջազգային գիտաժողովների 5 գեկույցների թեզիսներում:

Ատենախոսության կառուցվածքը: Ատենախոսական աշխատանքը շարադրված է համակարգչային շարվածքի 107 էջի վրա և կազմված է ներածությունից, գրական ակնարկից, արդյունքների քննարկումից, փորձնական մասից, 3 աղյուսակից, 34 նկարներից, եզրակացություններից և գրական ցանկից (203 հղում):

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

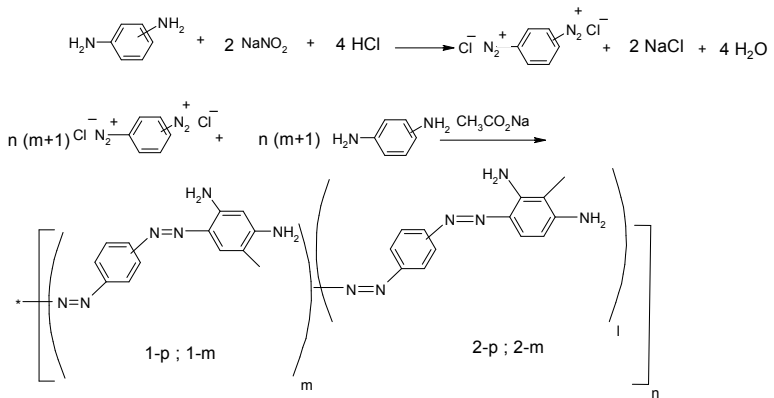
Ներկայացվող աշխատանքը նվիրված է հիմնական շղթայում տրիագենային, տրիագենային և ազո-, ինչպես նաև էմերալդին հիմքի մոդելային տեսարանների հետ միացված տրիագենֆենիլենային խմբեր պարունակող նոր զուգորդված էլեկտրոակտիվ պոլիմերների սինթեզին և ուսումնասիրությանը: Մինթեզված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության և ԷՊՌ բնութագրիչների ուսումնասիրմամբ առաջարկվել են այս պոլիմերների կիրառման հնարավոր բնագավառները:

**ՏՐԻԱԶԵՆԱՅԻՆ, ՏՐԻԱԶԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԱԶՈՒՌՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԻՄՆԱԿԱՆ
ՇՂԹԱՅՈՒՄ ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՊՈԼԻԱՐԻԼԵՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ընդհանրապես ցանկացած բնագավառում որպեսզի կիրառվի որևէ պոլիմեր պահանջվում է, որ այն ունենա հատկությունների կոմպլեքս, որին կարող են բավարարել սինթեզված պոլիմերների լայն շրջանակից կամ մի մասը, կամ առնվազն մեկը: Այս է պատճառը, որ անընդհատ սինթեզվում են նորանոր պոլիմերներ և կատարվում դրանց հատկությունների բազմակողմանի ուսումնասիրություն:

**ԱԶՈ- ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

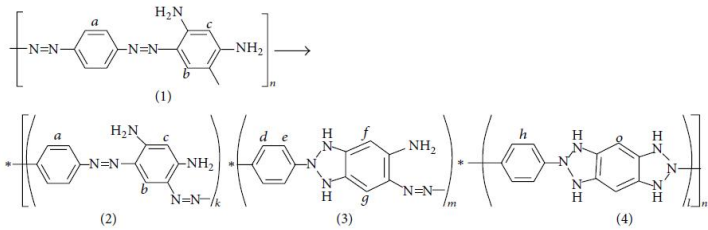
Իրականացվել է *ω*-ֆենիլէնդիամինի (*ω*-ՖԴԱ-ի) և *ν*-ՖԴԱ-ի լրիվ դիագոստացումը նատրիումի նիտրիտով 1:2 մոլային հարաբերությամբ և հետագա համակցումը էկվիվալենտ քանակության *ν*-ՖԴԱ-ի հետ:



Սխեմա 1

Համաձայն գրական տվյալների ազդեցությանը *ν*-ՖԴԱ-ի 2 դիրքում ընթանում է շատ աննշան (1-2 %) և այդ իսկ պատճառով էլ ստացվող պոլիմերի կառուցվածքում մենք անտեսել ենք 2-ր և 2-ր կառուցվածքային միավորների առկայությունը: Պոլիմերի ¹H ՄՄՌ սպեկտրում կարելի էր սպասել, որ արմատիկ պրոտոնների ազդանշանները կլինեն միայն սինգլետների ձևով, սակայն սպեկտրում առկա են նաև դուբլետներ: Քանի որ ազո- խմբի նկատմամբ *o*- պրոտոնների և ամինո խմբի նկատմամբ *o*- պրոտոնների ինտենսիվությունների հարաբերությունը հավասար է ոչ թե 5:1, այլ 1,7:1, ապա դա կարող է

պայմանավորված լինել միայն ցիկլացման ռեակցիայով՝ դիհիդրոբենզոդիազոլային միավորների առաջացմամբ:



Սխեմա 2

¹H ՄՄՌ սպեկտրի տվյալների հիման վրա իրականացվել է տարբեր պրոտոնների համապատասխան ազդանշանների մակերեսների համեմատությունը և հաշվարկվել ցիկլացման միջին արժեքը, որը կազմել է 36 %: Այսպես.

- NH₂ և ցիկլացման ռեակցիայի հետևանքով առաջացած NH պրոտոնների ազդանշանների մակերեսների համեմատությամբ հաշվվել է ցիկլացման տոկոսը՝ 38 %;
- a և b պրոտոնների համապատասխան սինգլետների ինտենսիվությունների հիման վրա ներքոբերյալ հավասարմամբ՝

$$k = \left[\frac{(a \text{ և } b \text{ պրոտոնների ազդանշանների մակերեսները})}{5} \right] / (1 \text{ արմատիկ պրոտոնի մակերեսը})$$

հաշվվել է (2) տիպի կառուցվածքային միավորների մոլային բաժինը (սխեմա 2)՝ $k=0.36$;

- հիմնվելով d և e պրոտոնների համապատասխան ինտեգրալային ինտենսիվությունների արժեքների վրա, հաշվարկվել է 3 տիպի կառուցվածքային միավորների մոլային բաժինը $m=0.68$

$$m = \left[\frac{(d \text{ և } e \text{ պրոտոնների ազդանշանների մակերեսները})}{4} \right] / (1 \text{ արմատիկ պրոտոնի մակերեսը})$$

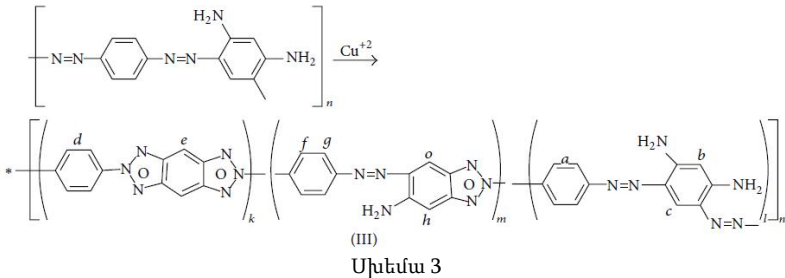
- g, c և f պրոտոնների ազդանշանների ինտեգրալային ինտենսիվությունների հիման վրա հաշվարկվել է ցիկլացման տոկոսը, որը կազմում է 33 %;
- ¹H ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիական տվյալներից հետևում է, որ l=0:

Այսինքն՝ տարբեր մեթոդներով հաշվարկված ցիկլացման միջին արժեքը ստացվում է հավասար 36 %:

ՆՖՂԱ-ի դիագնոստիկական և հետազոտողական ազդեցության ռեակցիան շատ նման է քննարկված ռեակցիային: Չնայած ստացված պոլիմերի ¹H ՄՄՌ սպեկտրը բավական բարդ է, այնուամենայնիվ NH₂ և NH պրոտոնների ազդա-

նըշանների մակերեսների համեմատությունից էլնելով կարելի է հաշվել ցիկլացման ռեակցիայի տոկոսը, որը հավասար է 41 %:

Ցածրամոլեկուլային բենզոտրիազոլների համար հայտնի եղանակով իրականացվել է *ψ*-ՖԴԱ-ի լրիվ դիագոտացմամբ և *ι*-ՖԴԱ-ի հետ հետագա համակցմամբ ստացված պոլիմերի-ՊՖՏ(Ի)-ի օքսիդացումը պղնձաբջասպով և առաջին անգամ ստացվել է հիմնական շղթայում բենզոտրիազոլային միավորներ պարունակող պոլիմեր (III):



Օքսիդացված պոլիմեր III-ի (Γ ՄՄՕ, $c=1,08 \times 10^{-2} \text{ գ/լ}$) և էլային ՊՖՏ(Ի)-ի (Γ ՄՄՕ, $c=1,1 \times 10^{-2} \text{ գ/լ}$) ՈՒՄ սպեկտրներում առկա 476 նմ մարզի ազդանշանների ինտենսիվությունների համեմատությամբ կարելի է հաշվարկել, որ էլային պոլիմերի կառուցվածքային միավորների 24 % մնացել են անփոփոխ: Օքսիդացված և էլային պոլիմերների ^1H ՄՄՌ սպեկտրների տվյալները նույնպես խիստ տարբերվում են: Հաշվի առնելով f, d և NH₂ ազդանշանների ինտենսիվությունները, և հաշվել են III պոլիմերում (սխեմա 3) համապատասխան միավորների մոլային բաժինների արժեքները՝ $k=0,27$, $m=0,50$ և $l=0,23$:

Իրականացվել է էլային ՊՖՏ(Ի) և օքսիդացված III պոլիմերների էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Չդրպացված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունները համապատասխանաբար հավասար են 1×10^{-9} և $5 \times 10^{-8} \text{ Ս /մ}$, յոդով դրպացման հետևանքով ուսումնասիրման սահմաններում վերջիններս անընդհատ աճում են դրպացման խորության մեծացման հետ՝ մինչև 10^{-1} Ս/մ ՊՖՏ(Ի)-ի՝ 2.5 դրպացման խորության դեպքում և $6 \times 10^{-1} \text{ Ս/մ}$ պոլիմեր III-ի՝ 1.6 դրպացման խորության դեպքում: Այս արժեքները համեմատելի են յոդով դրպացված ՊԱՆի ($1.83 \times 10^{-1} \text{ Ս/մ}$), պոլի(ազո-*ψ*-ֆենիլենի) ($1 \times 10^{-2} \text{ Ս /մ}$), ինչպես նաև մեր կողմից *ι*-ՖԴԱ դիագոտացմամբ և *in situ* ազոհամակցմամբ ստացված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության արժեքների հետ ($2 \times 10^{-3} \text{ Ս/մ}$): Մինչև 345 K տաքացնելիս յոդով դրպացված և ազոամինոֆենիլենային միավորների 1 մոլ-ին 0,8 մոլ-ից ավելի յոդ պարունակող պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունները որոշ դեպքերում աճում է 2-3 կարգով: Ամենայն հավանականությամբ դա կարող է պայմանավորված լինել դրպացված պոլիմերի կառուցվածքի մորֆոլոգիական փոփոխություններով:

ՊՏՏ(Ի) պոլիմերը ցուցաբերում է նաև ֆոտոլյումինեսցենտ հատկություններ, որոնք կարող են գտնել իրենց կիրառությունը լուսարձակող դիոդներում:

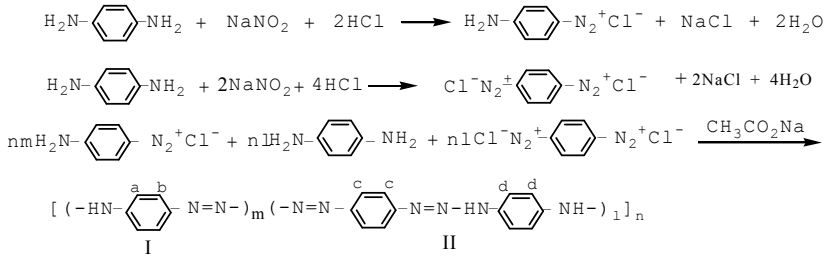
Այս մեթոդով *պ-* և *Մ-ՖԴԱ*-ից մասշտաբային եղանակով ստացվել են լուծելի պոլիմերներ, որոնք դուպլիկատվոր յոդով և պերքլորաթթվով, ցուցաբերում են միջին և բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ կիսահաղորդչային հատկություններ:

ՊՈԼԻՋՈՒԳՈՐԴԱՏՑ ՏՐԻԱՉԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրման և պոլիմերների կիրառման նոր հնարավորությունների տեսանկյունից, պոլիմերների հաջորդ խումբը, որը ուսումնասիրված չէր և որոնց արդյունաբերական սինթեզը հեշտ իրագործելի է, մեր կարծիքով, հիմնական պոլիմերային շղթայում տրիազեն-1,3-դիիլային միավորներ պարունակող գուգորդված պոլիարիլեններն են: Տրիազենային խումբ պարունակող պոլիմերների ստացման եղանակներից մեկը արիլդիազոնիումային աղերի ազոհամակցումն է ամինների հետ: Այս մեթոդը մեր կողմից օգտագործվել է *պ-ՖԴԱ* հիման վրա գուգորդված տրիազենային խումբ պարունակող պոլիմերների սինթեզի համար: Այս պոլիմերների սինթեզի համար օգտագործվել են երկու մոտեցումներ:

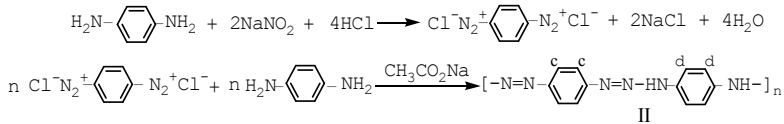
ա) Նախ, իրականացվել է *պ-ՖԴԱ*-ի դիազոտացումը նատրիումի նիտրիտով 1:1 մոլային հարաբերությամբ, այնուհետև համապատասխան պայմաններում իրականացվել է ազոհամակցման ռեակցիան: 1 *մոլ* նատրիումի նիտրիտով մոնոմերների դիազոտացման ռեակցիայի ավարտից հետո ռեակցիոն խառնուրդում առկա կլինեն համապատասխան մոնո- և դի- դիազոնիումային աղերը, ինչպես նաև մոնոմերը, որի հետևանքով ազոհամակցման ռեակցիայից հետո ստացված պոլիմերը՝ պոլի(1-տրիազեն-1,3-դիիլ-1,4-ֆենիլեն-համա-1-տրիազեն-1,3-դիիլ-1,4-ֆենիլեն-2-տրիազեն-1,3-դիիլ-1,4-ֆենիլեն) [**Պ(I,II)**], կպարունակի երկու տիպի կրկնվող կառուցվածքային միավորներ (սխեմա 4):

պ-ՖԴԱ-ից այս եղանակով ստացված **Պ(I,II)** պոլիմերը միայն մասամբ է լուծվում ԴՄՖ-ում (29%): Հաշվի առնելով, որ այս ռեակցիան պոլիկոնդենսման ռեակցիա է, մոլեկուլային զանգվածի, հետևաբար և լուծելիության կարգավորման համար այն իրականացվել է *պ-ՖԴԱ* – նատրիումի նիտրիտ 1:0.98 և 1:0.94 մոլային հարաբերություններով: Իրոք, ինչպես և սպասվում էր, փոքրացնելով 1 *մոլ* *պ-ՖԴԱ*-ին բաժին ընկնող նատրիումի նիտրիտի մոլերի թիվը, ավելանում է լուծելի պոլիմերի բաժինը և, ստացված պոլիմերում համապատասխանաբար փոքրանում են նաև բնութագրական մածուցիկության արժեքները՝ **Պ(I,II)** -1՝ 29 % ([η] = 0.10 դլ/գ); **Պ(I,II)** -0.98՝ 51 %; **Պ(I,II)** -0.94՝ 61 % ([η] = 0.071 դլ/գ): Պոլիմերները ստացվել են բարձր էլքերով (100, 96, և 80%, համապատասխանաբար): Կարևոր է նաև այն, որ դրանք առաջացնում են բարակ թաղանթներ, ինչն, անկասկած, արդյունաբերական տեսակետից մեծ առավելություն է:



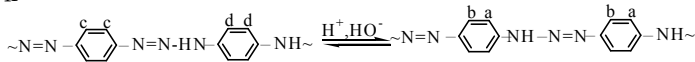
Սխեմա 4

բ) Երկրորդ մոտեցման դեպքում, նախ *պ-ՖՌԱ*-ն փոխազդեցության մեջ է դրվել 1:2 մոլային հարաբերությամբ նատրիումի նիտրիտի հետ, այնուհետև իրականացվել է լրիվ դիազոտացված *պ-ՖՌԱ*-ի ազոհամակցումը համարժեք քանակությամբ *պ-ՖՌԱ*-ի հետ:



Սխեմա 5

Պարզվել է, որ կառուցվածքում առկա են նաև I տիպի կառուցվածքային միավորներ, ինչը կարող է պայմանավորված լինել տաուտոմեր անցումներով, նման այն անցումներին, որոնք տեղի են ունենում ցածրամոլեկուլային տրիազենների դեպքում.



Սխեմա 6

Այսպիսով, ելնելով տարբեր եղանակով ստացված պոլիմերների ¹H ՄՄՌ, ՌԻՍ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիական տվյալներից կարելի է ենթադրել, որ.

ա) ռեակցիան ընթանում է ամինո խմբերի հետ համակցմամբ;

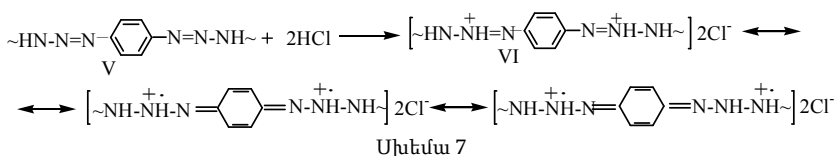
բ) Պ(II) և Պ(I,II) պոլիմերները բաղկացած են երկու տիպի կառուցվածքային միավորներից, սակայն տարբեր կոնցենտրացիայով;

գ) ստացված երկու պոլիմերների լուծելիության տարբերությունները կարելի է բացատրել պոլիմերների տարբեր մոլեկուլային զանգվածներով:

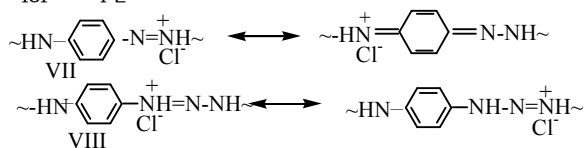
ՌԻ-տումնասիրվել է լուծելի և անլուծելի Պ(I,II) և Պ(II) պոլիմերների դոպացումը աղաթթվով: Աղաթթվով դոպացման հետևանքով էլեկտրահաղորդականությունը ու ԷՊՌ գծերի լայնությունները մեծանում են: Պոլիանիլինի դեպքում ճիշտ հակառակն է աղաթթվով դոպացնելիս գծերի լայնությունները փոքրանում են: Այդ տարբերությունը, հավանաբար, պայմանավորված է էլեկտրահաղորդականության մեխանիզմների տարբերությամբ: ց-գործոնը հավասար է 2.004 –

2.005 ու, ինչպես և ՊԱՆԻ-ի դեպքում, դոպացնելիս չի մեծանում: Չդոպացված անլուծելի պոլիմերների նմուշները ցուցաբերում են մագնիսական անիզոտրոպիա՝ $g_x = 1.988$, $g_y = 2.006$, $g_z = 2.018$: Դոպացնելիս ($g = 2.004-2.005$) այն վերանում է, որից հետևում է, որ դոպացման ընթացքում տեղի է ունենում պոլիմերի մորֆոլոգիայի փոփոխություն: g -ֆակտորի արժեքների մեծությունից հետևում է, որ կենտ էլեկտրոնները հիմնականում լոկալացված են ազոտի ատոմի վրա:

Աղաթթվով դոպացման հետևանքով էլեկտրահաղորդականության մեծացումը կարելի է բացատրել, ինչպես և պոլիանիլինի դեպքում, բիպոլյարոնների առաջացմամբ և դրանց 2 պոլյարոնների փոխակերպմամբ, համաձայն բերված սխեմայի.



Այն, որ աղաթթվով դոպացված ստացված պոլիտրիագենֆենիլենային պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը փոքր է աղաթթվով դոպացված պոլիանիլինի էլեկտրահաղորդականությունից, կարելի է բացատրել նրանով, որ այս դեպքում աղազոյացման ընտրողականությունը փոքր է և տեղի են ունենում նաև հետևյալ ռեակցիաները.

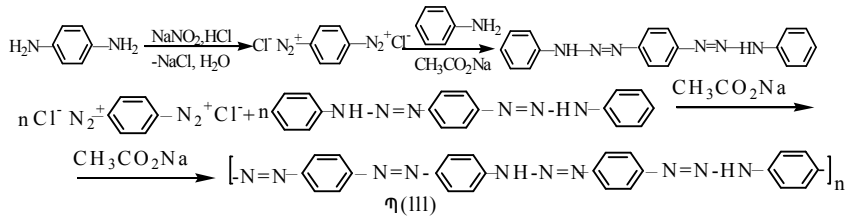


Սխեմա 8

Պ(I,II)-ի և **Պ(III)**-ի անլուծելի ֆրակցիաները ծծմբական թթվով դոպացնելիս էլեկտրահաղորդականությունը դոպացման խորությունից կախված մեծանում է ինչպես աղաթթվով դոպացման դեպքում (5 կարգով):

Ի նկատի ունենալով այն, որ էլեկտրահաղորդականության մեծացմանն, ամենայն հավանականությամբ, հիմնականում նպաստում են V տիպի միավորները, նպատակ դրվեց սինթեզել պոլիմերային շղթայում տրիագենֆենիլային ու ազոֆենիլային խմբեր պարունակող պոլիմերներ: Հիմնական պոլիմերային շղթայում տրիագենֆենիլենային ու ազոֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմեր՝ պոլի(ազո-*պ*-ֆենիլենազո-*պ*-ֆենիլեն-2-տրագեն-1.3-դիիլ-*պ*-ֆենիլեն-1-տրիագեն-1.3-դիիլ-*պ*-ֆենիլեն) ստանալու համար նախ սինթեզվել է *N,N'*-(դիֆենիլ-

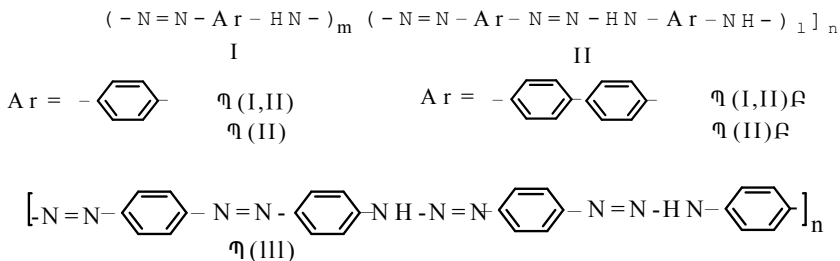
ազո)-*ω*-ֆենիլէնդիամինը, որն այնուհետև ազոհամակցվել է *ω*-ֆենիլէնբիս(դիա-զոնիում քլորիդի) հետ:



Միւսում 9

Պարզվել է, որ 1:1 մոլային հարաբերությամբ յոդով դոպացված Պ(III) պոլիմերը $\{[\eta]=0.06 \text{ դլ/գ (լուծիչ՝ մրջնաթթու, 25^\circ\text{C})\}$ ԴՄՍՕ լուծույթում ունի ուժեղ ֆոտոլյումինեսցենտ հատկություն:

Քանի որ պոլիմերների էլեկտրական հատկությունների կառուցվածքից կախվածության հարցը միշտ առաջնային և ինտենսիվ ուսումնասիրությունների առարկա է հանդիսանում, համեմատվել են տարբեր կառուցվածքով, ինչպես հենց սինթեզված, այնպես էլ յոդով, աղաթթվով և պերքորաթթվով դոպացված 5 պոլիմերների՝ Պ(II), Պ(I,II), Պ(II)Բ, Պ(I,II)Բ և Պ(III) էլեկտրական հատկությունները: Այսինքն՝ ուսումնասիրվել է էլեկտրական հատկությունների կախվածությունը պոլիմերի հիմնական շղթայում ինչպես տրիագենային և *ω*-ֆենիլէնային (դի-*ω*-ֆենիլէնային) միավորների, այնպես էլ ազո խմբերի առկայությունից:

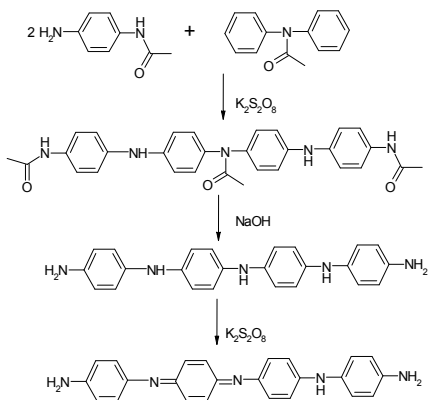


Ստացված պոլիմերները՝ Պ(II), Պ(I,II), Պ(II)Բ, Պ(I,II)Բ և Պ(III) ունեն համապատասխանաբար 10^{-11} , 3×10^{-9} , 10^{-8} , 2×10^{-9} U/մ էլեկտրահաղորդականություն: Ստացված պոլիմերների էՊՌ բնութագրիչները (*սպին/գ*), ΔB_{pp} (*մՏլ*) և *g*-ֆակտորը համարյա չեն տարբերվում, բացառությամբ անլուծելի Պ(II), որի էլեկտրահաղորդականությունը ցածր է, իսկ *N*_s արժեքը բարձր է մյուս անուշների արժեքներից: Չդոպացված պոլիմերների մոտ նկատվում է անիզոտրոպ սպեկտր, ինչը վկայում է պոլիմերների մասամբ բյուրեղական լինելու մասին: Էլեկտրահաղորդականությունը ուսումնասիրման միջակայքում յոդով դոպացման աստիճանի մեծացման հետ աճում է և հասնում մինչև 2×10^{-2} U/մ (լուծելի Պ(I,II)), 2×10^{-3} U/մ (անլուծելի Պ(I,II)); 7×10^{-3} U/մ (Պ(II)), 5×10^{-2} U/մ (Պ(II)Բ), 1×10^{-2} U/մ

(անլուծելի **Պ(I,II)Բ**), 1×10^{-2} , **Պ(III)** 10^{-2} *Ս/մ* արժեքների: Այսինքն՝ բենզիդիինից ստացված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության արժեքները մի փոքր բարձր են, իսկ պոլիմերում ազոխմբերի ի հայտ գալը քիչ է ազդում էլեկտրահաղորդականության արժեքների վրա: Հաղորդականության և ԷՊՌ սպեկտրների տվյալներից հետևում է, որ յոդով դոպացման փոքր խորությունների դեպքում առաջանում են պոլյարոններ, իսկ դոպացման մեծ խորությունների դեպքում էլեկտրահաղորդականության մեծացումը սպինների խտության համեմատաբար հաստատուն մակարդակի դեպքում, պայմանավորված է բիպոլյարոնների առաջացմամբ: Վերջիններս դիամագնետիկ են, բայց իրականացնում են լիցքի փոխանցում, ինչպես նաև նրանով, որ զուգահեռ տեղի է ունենում նաև սպինի ձևի փոփոխություն՝ Կյուրիից Պաուլի: Առանձին պոլիմերների համար նկատվում է էլեկտրահաղորդականության լոգարիթմի և ԷՊՌ գծերի լայնություններից գրեթե գծային կախվածություն, ինչը կապված է շարժվող սպինների բախման արագությունների մեծացմամբ (սպին-օրբիտալ փոխազդեցության՝ կապակցման, հետևվանքով), որը էկվիվալենտ է լիցքի կրողի՝ պոլյարոնի շարժունակությանը: Այսպիսով, էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է ինչպես պոլյարոնների կոնցենտրացիայի, այնպես էլ դրանց շարժունակության մեծացման հետևանքով: Էլեկտրոնի փոխանցման հետևանքով պոլյարոնների առաջացումը հաստատվում է նաև պոլիմեր-յոդ կոմպլեքսների ԴՄՍՕ լուծույթների օպտիկական սպեկտրներով:

Համեմատվել են նաև աղաթթվով և քլորաջրածնով դոպացված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության տվյալները: Տրիազենային և ինչպես ֆենիլենային, այնպես էլ դիֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերները թթուներով դոպացնելիս ձեռք են բերում կիսահաղորդչային հատկություններ 10^{-4} Ս/մ և 10^{-5} Ս/մ կարգի էլեկտրահաղորդականությամբ: **Պ(III)** պոլիմերի կառուցվածքում ազո խմբերի ի հայտ գալը բերում է նրան, որ այն պոլիմերները, որոնք պարունակում են և՛ ազո, և՛ տրիազենային խմբեր ընդհանրապես չեն կլանում աղաթթու: Աղաթթվով դոպացման հետևանքով պոլիմերի ներմուկեկուլային կառուցվածքը քիչ է փոխվում յոդով դոպացման համեմատ:

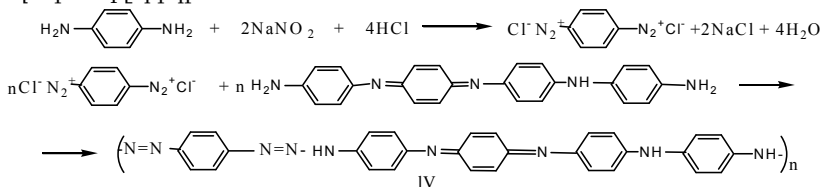
Հետաքրքիր էր **Պ(II)**, **Պ(III)**, **Պ(II)Բ** **Պ(I,II)Բ** և **Պ(I,II)**, պոլիմերների պերբլորաթթվով՝ որը կարող է ազդել և՛ որպես թթու, և՛ որպես օքսիդիչ, դոպացման արդյունքների համեմատությունը: Բենզիդիինից ստացված պոլիմերների՝ **Պ(II)Բ** և **Պ(I,II)Բ** պերբլորաթթվով դոպացման դեպքում հաղորդականությունը միևնույն դոպացման աստիճանի դեպքում մոտավորապես 2 կարգով ցածր է մյուս պոլիմերների համեմատությամբ: Սակայն, երբ դոպացման աստիճանը հաշվվում է 1գ պոլիմերի համար, ($Y = \text{մոլ դոպանտ}/100\text{գ պոլիմեր}$), արժեքների տարբերությունը դառնում է նկատելիորեն ավելի քիչ: **Այսինքն՝ ֆենիլենային խմբերի փոխարինումը դիֆենիլենային խմբերով մեծացնում է էլեկտրահաղորդականությունը յոդով և, հակառակը, փոքրացնում պերբլորաթթվով դոպացնելիս, իսկ ազո- խմբերի ներմուծումը պոլիմերի կառուցվածք էապես չի ազդում էլեկտրահաղորդականության վրա:**



Սխեմա 10

ստացված միացության հիմնային հիդրոլիզը և հետագա օքսիդացումը կալիումի պերսուլֆատով:

Հիմնական շղթայում տրիագենֆենիլենային խմբերով միացված էմերալդին հիմքի մոդելային տետրամեր պարունակող պոլիմեր պոլի(ազո-*պ*-ֆենիլեն-1-տրիագեն-1,3-դիիլ-*պ*-ֆենիլեն-*պ*-բենզոլիսինոն-դիիմին-*N,N'*-դիիլ-*պ*-ֆենիլենիմինո-*պ*-ֆենիլենիմինո) - **Պ(IV)**, ստանալու նպատակով օլիգոմերը փոխազդեցության մեջ է դրվել *պ*-ֆենիլենդիամինի դիագոտացումից ստացված *պ*-ֆենիլենիսուդիագոնիում քլորիդի հետ:



Սխեմա 11

Հետաքրքիր է այն, որ ստացված պոլիմերի ՈՒՄ սպեկտրն ունի կլանում համարյա ամբողջ տեսանելի մարզում:

Ստացված պոլիմերի և պոլի(տրիագեն-1,3-դիիլ-դի-1,4-ֆենիլենի) դոպացման տվյալների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ նույն դոպացման խորության դեպքում նոր ստացված **Պ(IV)**-ի էլեկտրահաղորդականությունը յոդով և աղաթթվով դոպացման դեպքում մոտ 3 կարգով ավելի բարձր է տրիագենային խմբեր պարունակող պոլիմերի էլեկտրահաղորդականությունից, իսկ պերքլորաթթվով դոպացման դեպքում մի փոքր ավելի բարձր է տրագենային խմբեր պարունակող պոլիմերի էլեկտրահաղորդականությունը:

ԵԶՐԱԿԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Առաջին անգամ ցույց է տրվել, որ *ւլ*- և *ւ՛*-ֆենիլենդիամինների դիագնոստացմամբ և *ւ՛*-ֆենիլենդիամինի հետ հետագա ազոհամակցմամբ ստացվում են ազո-, ամինո- և դիհիդրոբենզոլիազոլային, իսկ *ւլ*-ֆենիլենդիամիններից ստացված պոլիմերի հետագա օքսիդացմամբ նաև բենզոլիազոլային խմբեր պարունակող լուծելի պոլիմերներ, որոնք յոդով և պերքլորաթթվով դոպացնելիս ցուցաբերում են ցածրից բարձր էլեկտրահաղորդականությամբ կիսահաղորդչային հատկություններ: Բենզոլիազոլային խմբեր պարունակող պոլիմերները ցուցաբերում են ֆոտոլյումինեսցենտ հատկություններ:

2. Առաջին անգամ տրիագենային խումբ պարունակող պոլիմերներն ուսումնասիրվել են որպես էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերներ և իրականացվել է *ւլ*-ֆենիլենդիամինի *insitu* դիագնոստացմամբ և ազոհամակցմամբ, ինչպես նաև լրիվ դիագնոստացմամբ և *ւլ*-ֆենիլենդիամինի հետագա ազոհամակցմամբ նոր սինթեզված պոլի(1-տրիագեն-1,3-դիլ-1,4-ֆենիլեն-համա-1-տրիագեն-1,3-դիլ-1,4-ֆենիլենների) էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Յոդով դոպացման հետևանքով էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է մինչև 2×10^{-2} *Ս/սմ*: Դա պայմանավորված է ինչպես լիցքի կրողների կոնցենտրացիայի, այնպես էլ դրանց շարժունակության մեծացմամբ: Յույց է տրվել, որ ստացված պոլիմերները դոպացվում են նաև աղաթթվով:

3. Նոր սինթեզված 1,4-բիս(3-ֆենիլտրիագենիլ)բենզոլի ազոհամակցմամբ *ւլ*-ֆենիլենբիս(դիագոնիումբլորիդի) հետ սինթեզվել է տրիագեն-*ւլ*-ֆենիլենային ու ազո-*ւլ*-ֆենիլենային խմբեր պարունակող էլեկտրահաղորդիչ նոր պոլիմեր՝ պոլի(ազո-*ւլ*-ֆենիլենազո-*ւլ*-ֆենիլեն-2-տրագեն-1.3-դիլ-*ւլ*-ֆենիլեն-1-տրիագեն-1.3-դիլ-*ւլ*-ֆենիլեն), որը 1:1 մոլային հարաբերությամբ յոդով դոպացնելիս 265 *նմ* ալիքային երկարությամբ գրգռելիս ԴՄՍՕ-ի լուծույթում ցուցաբերում է ուժեղ ֆոտոլյումինեսցենտ հատկություն և կարող է կիրառվել լույս արձակող դիոդներում:

4. Ստացված տրիագեն-*ւլ*-ֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերների և տրիագեն-դի-*ւլ*-ֆենիլենային, ինչպես նաև ազո-*ւլ*-ֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերների էլեկտրական հատկությունների համեմատությամբ, ցույց է տրվել, 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: Ինչպես սինթեզված, այնպես էլ յոդով դոպացված պոլիմերներն օժտված են ուժեղ ֆոտոլյումինեսցենտ հատկությամբ:

5. Մշակվել է էմերալդին հիմքի մոդելային NH₂/NH₂ ծայրային խմբերով տետրամերի սինթեզի նոր մատչելի եղանակ և դրա հիման վրա առաջին անգամ ստացվել է պոլիմեր, որում այդ տետրամերներն իրար միացված են ֆենիլեն-բիստրիագենիլային խմբերով, որն, ինչպես և տրիագենային խմբեր պարունակող

պոլիմերը, դոպացվում է աղաթթվով և նույն դոպացման խորության դեպքում նոր ստացված պոլիմերի էլեկտրահաղորդականությունը մոտ 3 կարգով ավելի բարձր է տրիագենֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերի էլեկտրահաղորդականությունից: Մոտավորապես նույն կարգով ավելի բարձր է նաև յոդով դոպացված պոլիմերի էլեկտրահաղորդականությունը: Իսկ պերքլորաթթվով դոպացման դեպքում մի փոքր ավելի բարձր է տրագենֆենիլենային խմբեր պարունակող պոլիմերինը:

Ատենախոսության հիմնական բովանդակությունն արտացոլված է հետևյալ հրատարակություններում.

1. Durgaryan N.A., Matinyan E.E., Arakelyan R.H., Durgaryan A.H.(A.) The syntheses and investigation of 1,3-triazenearylene and azoarylene group containing polymers. "Frontiers in polymer science" Poly-2009, Mainz, Germany, P1-182.
2. 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.
3. Matinyan E.E, Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Durgaryan A.H. Comparative study of conductivity between some polymers of triazene-*p*-arylene units. "Conducting polymers" 2011, Prague, p. 124.
4. Matinyan E., Durgaryan N., Arakelyan R., Durgaryan A.H.(A.) New synthesis of amino capped polyaniline tetramers for triazene linkages containing polymers. "Chemistry Today-2012" 2012, Tbilisi, Georgia, p. 107.
5. Matinyan E.E. New synthesis of NH₂/NH₂ capped polyaniline tetramers 4,4'-di(*p*-aminoanilino)-diphenylamine. Proceedengs of the Yerevan State University, Chemical and Biological Sciences, 2013, №1, p. 7-12.
6. Matinyan E.E., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Durgaryan A.H.(A.) Polymers containing aniline tetramers connected with 1,4-phenylenebistriazanyl groups: synthesis and investigation. 3rd International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, 2013, Tbilisi, Georgia, p. 58.
7. Matinyan E.E, Durgaryan A.H., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H. Benzotriazole groups containing novel polymers for use in biotechnology. "2nd International Scientific Conference of Young Researchers on "Contribution of the Young Generation in the Development of Biotechnology" 2013, Armenia, Yerevan, p. 162.
8. Durgaryan A.H., Arakelyan R.H., Durgaran N.A., Matinyan E.E. Synthesis, characterization and electrical properties of poly(azophenyleneazo-2,4-diamino-1,5-phenylenes). J. Polymers, 2014, v. 2014, p. 1-6.
9. Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Матинян Э.Э. Синтез и исследование полимера содержащего ди- и триазенил-*p*-фениленовые группы. ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 5, с. 768-772.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИАРИЛЕНОВ
СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ТРИАЗЕН, ТРИАЗЕН И АЗОГРУППЫ

Резюме

Впервые диазотированием *n*- и *m*-фенилендиаминов и последующим азосочетанием с *m*-фенилендиамином получены полимеры, содержащие азо-, amino-, а также дигидробензотриазольные группы, полученные в процессе реакции взаимодействием азо- и amino- групп. На основе данных ^1H ЯМР спектров с использованием различных подходов были рассчитаны проценты циклизации равных в среднем 34 % и 42 % для соответственных полимеров. Окислением полимера полученного из *n*-фенилендиамина синтезирован новый полимер, содержащий в основной цепи бензотриазольные единицы. Показано, что полученные полимеры будучи допированными иодом проявляют полупроводниковые свойства со средней и высокой электропроводностью. Электропроводность полученных полимеров допированных иодом с повышением уровня допирования повышаются от 10^{-9} - 5×10^{-8} С/м до 0.1 – 0.6 С/м.

Впервые проведены исследования электропроводности и ЭПР спектральных данных полимеров, содержащих триазенариленовые группы. Для этой цели из *n*-фенилендиамина впервые *in situ* диазотированием и азосочетанием, получены поли(1-триазен-1,3-диил-1,4-фенилен-со-1-триазен-1,3-диил-1,4-фенилены). Так как, полимер полученный при мольном соотношении мономер - нитрит натрия 1:1 только частично растворяется в ДМФ (29%), для регулирования молекулярной массы, следовательно и растворимости, были получены полимеры и с меньшим мольным соотношением *n*-фенилендиамин – нитрит натрия: 1 : 0.98; 1 : 0.94, соответственно. Полимеры получены с хорошими выходами (100, 96 и 80 %, соответственно). Как и следовало ожидать, при уменьшении количество нитрита натрия на моль *n*-фенилендиамина, молекулярная масса полученных полимеров уменьшается, вследствие чего увеличивается количество растворимой фракции. Характеристические вязкости $[\eta]$ полученных полимеров уменьшаются от 0.10 дл/г до 0.071 дл/г (в ДМФ, при 298 К), соответственно. С целью получения полимера, содержащего только один тип повторяющихся единиц, т.е поли(1-триазен-1,3-диил-1,4-фенилен-2-триазен-1,3-диил-1,4-фенилен), мономер диазотировали двумя молями нитрита натрия, затем проводили реакцию азосочетания с эквивалентным количеством мономеров. Показано, что в результате таутомерных переходов, полимеры, полученные разными методами имеют одинаковые структуры, состоящих из двух структурных единиц, только в разных концентрациях. Исследована зависимость электропроводности и ЭПР спектральных данных от степени допирования иодом, перхлорной и соляной кислотами.

Важной особенностью исследованных полимеров, является то, что они допируются соляной кислотой с повышением электропроводности до 10^{-4} С \times м $^{-1}$. Сравнением электропроводностей полимеров, содержащих в полимерной цепи 1-триазен-1,3-диильные, *n*-фениленовые и 1-триазен-1,3-диильные и *n*-дифениленовые группы, показано, что полимеры имеют приблизительно одинаковые электропроводности и ЭПР характеристики N_s (спин/г), ΔV_{pp} (мТ) и g-фактор. В случае недопированных полимеров наблюдается анизотропный спектр, что свидетельствует в пользу

частичной кристалличности полимеров. Электропроводность возрастает с увеличением уровня допирования в исследуемом интервале и достигает значений $10^{-2} \text{ C} \times \text{M}^{-1}$. Установлено, что замена фениленовых групп дифениленовыми, немного уменьшает электропроводность полимера при допировании перхлорной кислотой, а при допировании иодом – наоборот. На основе данных ЭПР и проводимости, сделан вывод, что при допировании иодом сначала образуются поляроны, а при высоких уровнях допирования повышения значений проводимости при сравнительно постоянном уровне спиновой плотности обусловлено образованием биполяронов. Последние диамагнитны, но реализуют перенос заряда. Повышение значений проводимости при сравнительно постоянном уровне спиновой плотности по данным ширины ЭПР линий, обусловлено также и сопровождающимся изменением типа спина от Кюри к Паули. Наблюдается почти линейная зависимость логарифма электропроводности от ширины ЭПР линий для отдельных полимеров, что связано с увеличением скорости столкновения движущихся спинов (посредством спин-орбитального взаимодействия), которая пропорциональна подвижности носителя спина – полярона, т.е. электропроводность увеличивается вследствие увеличения подвижности поляронов, а также увеличения концентрации поляронов. Полимеры, содержащие триазен-*n*-фениленовые группы проявляют фотолюминесцентные свойства.

Для получения полимера, содержащего в основной полимерной цепи азофениленовые и триазенилфениленовые группы, т.е. поли(азо-*n*-фенилен-азо-*n*-фенилен-2-триазен-1,3-диил-*n*-фенилен-1-триазен-1,3-диил-*n*-фенилена), сначала, взаимодействием *n*-фениленбис(диазонийхлорида) с избытком анилина синтезирован 1,4-бис(3-фенилтриазенил)бензол. Исследованием электрических свойств этого полимера содержащего как азо-*n*-фениленовые, так и триазен-*n*-фениленовые группы, установлено, что введение в цепь полимера азофениленовых групп, практически не влияет на электропроводность полимера при допировании иодом и перхлорной кислотой.

Впервые разработан новый доступный метод синтеза модельного тетрамера анилина с NH_2/NH_2 концевыми группами - 4,4'-ди(*n*-аминоанилино)-дифениламина, окислительной конденсацией *n*-аминоацетионида с *N*-ацетилдифениламином под действием калий пероксидисульфата и гидролизом полученного 4,4'-ди(*n*-ацетиламиноанилино)-*N*-ацетилдифениламина. Окислением полученного соединения пероксидисульфатом калия получен тетрамер эмералдина и на его основе синтезирован новый полимер, в основной цепи которого тетрамеры соединены 1,3-триазендиил-*n*-фениленовыми группами, который как и полимер содержащий триазенфениленовые группы, допируется соляной кислотой и при одинаковой степени допирования имеет электропроводность на три порядка выше. Примерно на столько же порядков выше электропроводность этого полимера допированного иодом, а в случае допирования перхлорной кислотой выше электропроводность полимера, содержащего триазенфениленовые группы.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CONJUGATED POLYARYLENS IN
MAIN CHAIN TRIAZEN, TRIAZEN AND AZOGROUPS

Summary

Poly(azophenyleneazo-2,4-diamino-1,5-phenylenes) were synthesized via diazotation of *m*- and *p*-phenylenediamine and azocoupling with *m*-phenylenediamine. It is found that, simultaneously, dihydrobenzotriazolic units were formed as a result of cyclization reaction between amino and azo groups located in *ortho*- position to each other. Oxidation of poly(azo-*p*-phenyleneazo-2,4-diamino-1,5-phenylene) was carried out and new polymer with benzotriazolic units in the main polymer chain was obtained. The conductivities of obtained polymers doped with iodine were increased with doping levels increase from 10^{-9} - 5×10^{-8} S/m to 0.1 - 0.6 S/m.

At the first time triazenearylene group containing polymers have been recognized as electroconductive materials. For this purpose, triazene-group-containing polymers have been synthesized from *p*-phenylenediamine precursors by diazotization and azo-coupling methods. For this purpose, two pathways have been used. Firstly, *p*-phenylenediamine was reacted with sodium nitrite in a 1:1 molar ratio. The resulting diazonium compound coupled *in situ* with the unreacted amino groups, leading directly to the final polymer, which contained two types of repeat units in its main chain: i.e. poly(1-triazene-1,3-diyl-1,4-phenylene-co-1-triazene-1,3-diyl-1,4-phenylene-2-triazene-1,3-diyl-1,4-phenylene). The effect of monomer/sodium nitrite ratio on the solubility of the polymers, as well as the dependence of properties such as electrical conductivity and ESR upon the main chain structure, have been investigated. Solubility tests showed that the lower the sodium nitrite/*p*-phenylenediamine molar ratio (<1), the higher the solubility of the resulting polytriazene. In line with expectation, on decreasing the sodium nitrite/*p*-phenylenediamine molar ratio from 1 to 0.94, the inherent viscosity values of the obtained polymers decreased from $[\eta] = 0.10$ dl/g to $[\eta] = 0.071$ dl/g (the inherent viscosities in DMF solution were determined at 298 K). The polymers were isolated in good yields (100, 96, and 80%, respectively) and were characterized by ^1H NMR, IR, and UV/vis absorption spectroscopies. For the synthesis of triazene group containing polymers by the second approach, *p*-phenylenediamine was first reacted with sodium nitrite in a 1:2 molar ratio, and then the compound obtained after diazotization was coupled with an equivalent amount of *p*-phenylenediamine. We expected to obtain the with only one kind of repeat unit in its main chain - poly(triazene-1,3-diyl-1,4-phenylene). This can only be due to tautomeric transitions similar to those seen in solutions of low molecular weight triazene-group-containing compounds. The most important observations arising from inspection of the ^1H NMR, UV/vis, and IR spectra of the polymers obtained by the two different approaches can be briefly summarized as follows: (a) polymerization proceeds by the coupling of amino groups; (b) obtained polymers have similar structures and consist of the same two structural units, but in different concentrations; (c) the observed differences in solubility of the two polymers are caused by differences in molecular weight. Electrical conductivity studies and ESR measurements have been conducted on both as-synthesized and doped polymer samples. The room temperature electrical conductivity of the obtained polymers was found to increase from 10^{-11} - 10^{-9} to 7×10^{-3} - 2×10^{-2} S/m upon doping with iodine. On doping with iodine, the spin concentration

value N_s increased up to 0.7 dopant content. Beyond a 0.7 doping level of the polymers, the N_s value tended to stay relatively constant. On the basis of ESR and conductivity data, we suggest that when polymers are doped with iodine, polarons are initially generated, and at higher oxidation levels, the relatively constant level of spin density with increasing conductivity is caused by the formation of bipolarons, which are spinless, but responsible for conductivity and, according to ESR line width data, by a concomitant change in spin nature from Curie to Pauli. It has been found that ESR line width, characterized by the peak-to-peak line width ΔB_{pp} , increases upon doping up to a dopant level of 0.7 and thereafter remains relatively constant. Simultaneously, conductivity rises steadily over the whole considered region, while the spin concentration value N_s increases with ΔB_{pp} and then tends to stay relatively constant. In the set of data obtained for the low-doping region below 0.7, only paramagnetic polarons carry electric charge and one may note that the line width originates from collisions of the moving spins (polarons) with fixed impurity spins or other moving spins (via spin-orbit coupling). Therefore, ΔB_{pp} varies with the collision rate, which is proportional to spin mobility. The subsequent relative constancy of the ESR line width is consistent with some "switching" of the conduction mechanism and may be ascribed to the evolution of metallic transport. According to ESR spectroscopy data, this increase in conductivity may be attributed to improved charge carrier (polaron) mobility.

An important feature of these polymers is that their conductivity may be increased up to $10^{-4} S/m$ by doping with hydrochloric and sulfuric acids.

For the first time, polymer containing both azo-*p*-phenylene and triazene-*p*-phenylene groups in the main polymer chain has been synthesized and comparative study of conductivities between obtained and some previously synthesized triazene-*p*-phenylene and both triazene-*p*-phenylene and triazene-di-*p*-phenylene group containing polymers doped with iodine and 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. As well as, it has been found, that the substitution of phenylene groups with diphenylene ones leads to small decrease in conductivity when doped with perchoric acid, that is contrary to the obtained result for iodine doping.

At the first time polymer containing emeraldine model NH_2/NH_2 capped aniline tetramers connected with triazen linkages in the main polymer chain has been synthesized. For this purpose a new available method of tetramer preparation by oxidative condensation of 4-aminoacetanilide with *N*-acetyldiphenylamine, subsequent hydrolysis and oxidation of obtained compound has been worked out. Then obtained NH_2/NH_2 capped oligomer, which has structure similar to that of emeraldine repeated unit, was used as a monomer for the synthesis of polymer with well defined structure. Polymer was obtained by the diazotation of *p*-phenylenediamine and azo coupling with obtained oligomer. It has been found, that introducing of tetramer in polymer chain influence on conductivity and the conductivities of the samples with the same doping level compared with conductivities of triazenophenylene group containing polymers were on tree order higher for the polymer containing tetramer segments when doped by iodine and hydrochloric acid and is primarily of the same order when doped by perchloric acid.