

УДК 541.16

СОПРЯЖЕННЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА*Кривошей И. В., Скоробогатов В. М.*

Рассмотрены полимеры различных типов на основе дициана, дирода, субоксида и субсульфида углерода, обладающие проводящими или полупроводящими свойствами. Обсуждены методы получения, механизмы полимеризации, химические и физические свойства этих полимеров.

Библиография — 192 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	746
II. Полицианы	747
III. Парародан	754
IV. Полимеры субоксида углерода	755
V. Полимеры субсульфида углерода	761
VI. Заключение	762

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проявляется широкий интерес к изучению соединений, электронные свойства которых носят квазиодномерный либо квазидвумерный характер. Стимулом к интенсивному изучению низкоразмерных структур послужила известная идея Литтла [1] о возможности создания на их основе высокотемпературных сверхпроводников. Такие твердые тела как комплексы с переносом заряда (КПЗ) типа тетрацианохинодиметан — тетратиофульвален, комплексы платины со смешанной валентностью (КСР)<sup>1</sup> типа  $K_2Pt(CN)_4Br_{0,30} \cdot 2,3 H_2O$  и др. стали ныне классическими примерами систем, которые обнаруживают целый ряд коллективных явлений, связанных с их квазиодномерностью [2]. Эти явления, а также концепции, развитые для их объяснения, можно перенести и на некоторые полимеры. С помощью химических методов можно предсказать существование целого класса материалов с весьма любопытными электрическими и магнитными свойствами [2]. С 1973 г. усиленно исследовался полисульфонитрид  $(SN)_x$ , представляющий собой первый пример полимера с металлической проводимостью ( $\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре). Более того, вблизи 0,3 К наступает переход в сверхпроводящее состояние; это открытие доказало принципиальную возможность существования сверхпроводимости в системе без атомов металла. Детальные исследования последних лет [3] показали, что  $(SN)_x$  фактически не является одномерной системой; скорее, его следует рассматривать как высокоанизотропное твердое тело с двух- или трехмерной зонной структурой. Действительно, в случае ярко выраженного квазиодномерного характера (КПЗ, КСР) с понижением температуры наблюдается переход в непроводящее состояние, а  $(SN)_x$  остается металлом при сколь угодно низких температурах.

<sup>1</sup> Kalium cyanoplatinat.

По мнению Гинзбурга [4], более перспективны в этом смысле квази-двумерные системы. Так, многие дихалькогениды переходных металлов при интеркаливании (введении посторонних молекул в межплоскостные пространства) изменяют полупроводниковый характер проводимости на металлический, а при достаточно низких температурах становятся сверхпроводниками [5]. Хорошо известны и многочисленные интеркалированные соединения графита [6]. Особенно достойны внимания результаты интеркалирования графита молекулами  $\text{SbF}_5$ ; проводимость при этом увеличивается до  $\sim 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , превышая на 60% проводимость металлической меди, а анизотропия проводимости становится больше чем  $10^6$  [7, 8]. Обнаруженный недавно сверхпроводящий переход в интеркалированном калием графите [9] еще больше стимулирует интерес к низкоразмерным структурам.

Однако класс исследуемых объектов до настоящего времени по сути ограничивается дихалькогенидами и графитом. Очевидно, направленный поиск в этом направлении невозможен без накопления и систематизации знаний о других, достаточно давно известных низкоразмерных объектах, электрофизические свойства которых либо вообще не изучали, либо изучали случайным образом. Нелишне заметить, что  $(\text{SN})_x$  был синтезирован еще в 1910 г., но его уникальные свойства оставались неизвестными более 60 лет. Мы написали этот обзор с целью обратить внимание исследователей на некоторые давно известные полимеры, изучение которых может привести к расширению наших представлений об электронных явлениях в твердых телах.

## II. ПОЛИЦИАНЫ

Полимерная форма циана была открыта Гей-Люссаком [10] при опытах по термическому разложению  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ; при этом был также открыт дициан  $(\text{CN})_2$ . Состав продукта полимеризации, соответствующий формуле  $(\text{CN})_x$ , был вскоре установлен Джонстоном [11, 12], и полимер получил от него название «парациан» [12], употребляемое до сих пор. Поскольку сейчас известны две полимерные формы циана, то мы будем пользоваться этим термином, относя его лишь к одной из форм.

### 1. Реакции образования парациана

Существует немало реакций, приводящих к возникновению парациана, обычно в качестве одного из продуктов. Так, термоллиз сухих цианидов благородных металлов и меди, являющийся с XIX века обычным препаративным методом получения дициана, всегда приводит к получению некоторых количеств парациана (см. обстоятельный обзор [13]). Подобным же образом ведут себя цианамиды тяжелых металлов [14]. Парациан образуется при взаимодействии твердого KCN с парами иодциана [15] при обычной температуре; реакция хлора с KCN при 673 К в качестве основного продукта дает парациан [16]. Как побочный продукт парациан возникает при пиролизе  $\alpha$ -нитрогуанидина [17], N,N'-бис-сульфотриоксиддициана [18], циануртриазида [19], феррицианида меламина [20]; он получается и при длительном хранении смеси KCN и жидкой  $\text{SO}_2$  при комнатной температуре [21]. Значительные количества парациана получают при действии  $\text{P}_2\text{O}_5$  на амид циануровой кислоты [22] и при реакции  $\text{PCl}_5$  с KCN или  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [23]. Парациан легко получается при нагревании иодциана [24] или иодистого цианура [25] и при взаимодействии  $\text{CaC}_2$  с азотом [26].

По-видимому, большинство способов получения дициана [13] могут быть использованы и для получения парациана *in situ*, если вести реак-

цию при достаточной температуре и в замкнутом объеме. К ним помимо перечисленных можно отнести нагревание сухих цианидов в присутствии окислителей ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{HgCl}_2$  и др.) и дегидратацию оксалата аммония или оксамида под действием  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Парацян можно получить также электрохимическим окислением раствора  $\text{AgCN}$  в пиридине [27].

Для препаративного получения парациана используют пиролиз цианидов ртути и серебра [28—30]. При 623 К полное разложение  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  наступает за 72 ч, при 713 К за 26 ч, а при 873 К для этого требуется несколько минут; при этом выход тем больше, чем ниже температура и чем выше давление [28, 31]. Для очистки от Hg над полученным препаратом пропускают при 713 К ток дициана; образующийся при этом  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  отгоняется. Выход парациана из  $\text{AgCN}$  составляет 64% при 713 К и давлении 6 МПа [28]; очистка от серебра достигается обработкой азотной кислотой. Однако позднее отмечено [30], что полученный таким путем продукт может быть на самом деле смесью  $(\text{CN})_x$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_x$ , причем весовое содержание  $(\text{CN})_x$  очень невелико. Можно получить парацян нагреванием оксамида в вакуированном сосуде при 543 К; выход достигает 30—40%, если вести реакцию в течение недели, и 10% — в течение двух дней [29]. Паушкин с сотр. [32] предложили получать парацян нагреванием оксамида или оксалата аммония в присутствии больших избытков  $\text{ZnCl}_2$  в качестве катализатора и водоотнимающего средства. При температуре 673 К в течение 5 ч выход составляет 30% в случае оксамида и 14% в случае оксалата; образующийся полимер имеет по рентгеноструктурным данным, высокую степень кристалличности. Очень удобным способом получения парациана является, по мнению автора [33], электролиз водного раствора  $\text{KCN}$ ; выход при этом количественный. Однако авторы работы [34] полагают, что при подобной процедуре образуется не парацян, а полимер  $(\text{HCN})_x$  вследствие гидролиза первоначально образующегося дициана до  $\text{HCNO}$  и  $\text{HCN}$  и последующей быстрой полимеризации  $\text{HCN}$ . Поскольку в обеих работах отсутствуют данные элементного анализа, то этот вопрос остается неясным.

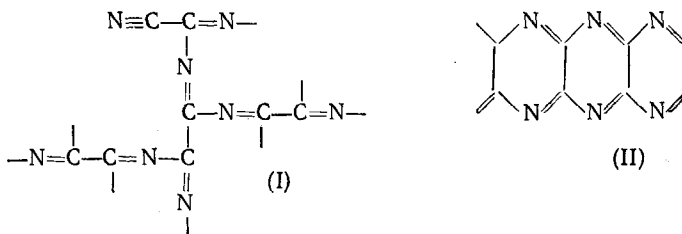
Известно, что дициан — химически активное соединение, один из самых активных нитрилов. Термодинамически он нестабилен, поскольку теплота его образования положительна (309 кДж/моль [13]). Однако чистый дициан в отсутствие влаги и света можно хранить при комнатной температуре неограниченное время [35]. Найдено [16, 31], что при атмосферном давлении и температуре выше 583 К дициан в небольшой степени полимеризуется; то же происходит уже при 493 К и давлении до 30 МПа, и даже вблизи критической точки образуется парацян, хотя и очень медленно [28, 31]. Однако эти результаты представляются сомнительными. Хроматографически чистый дициан, нагретый до 373—1473 К, не полимеризуется в течение двух недель [36]. Видимо, результаты работ [16, 28, 31] объясняются недостаточной чистотой использованного дициана. Изучено каталитическое действие различных веществ на полимеризацию дициана. В присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  полимеризация начинается уже при 393 К, подобным же образом действует  $\text{NaNH}_2$ , но обе соли при повышении температуры начинают взаимодействовать с парацианом. Хорошим катализатором при 713 К является  $\text{KCN}$ , не взаимодействующий заметно с парацианом. Поверхность стекла оказывает лишь слабое каталитическое воздействие, еще меньше влияет кварц [16]. Катализируют полимеризацию дициана кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$ ), основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), следы влаги и воздуха, металлическая медь [12, 35]; однако, как ни странно, платинированный асбест не оказывает влияния [37]. При насыщении дицианом воды в растворе по-

сле длительного стояния образуется парациан [38], а если пропускать дициан через концентрированный раствор KOH, то парациан выпадает немедленно [38—40].

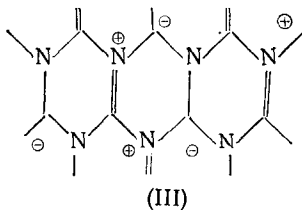
В отсутствие примесей полимеризацию дициана вызывают УФ-облучение [41—45], электрический разряд [46—48],  $\alpha$ -частицы [49—52]. Дициан полимеризуется также в присутствии активного азота [53] и в ионизационной камере масс-спектрометра [54, 55]. Кроме того, парациан образуется при действии электрических разрядов на газообразный циановодород [56—60] и при фотолизе карбонилдициана [61, 62]. Появление некоторых количеств парациана замечено при пропускании активированного азота над графитом [63] и при  $\gamma$ -облучении ампул, содержащих азот и графит [64].

## 2. Строение и механизмы образования парациана

Сиджвик [65] впервые предположил, что парациан может представлять собой трехмерную (I) или циклическую (II) систему.



Установлено [29], что ИК-спектры различных образцов парациана дают только одну четкую полосу поглощения при  $1570\text{ см}^{-1}$ , соответствующую системе сопряженных связей. Рассмотрев несколько структур, отвечающих линейному (четырёхчленные кольца), лестничному (шестичленные конденсированные кольца (II)) и паркетному (10-членные кольца) полимерам, исследователи остановили выбор на структуре (II). В [66], однако, справедливо отмечено, что полоса при  $1570\text{ см}^{-1}$  характерна почти для всех веществ, содержащих  $\text{C}=\text{N}$ -связи, и, следовательно, эта полоса — в противоположность мнению авторов [29] — вообще не позволяет судить о строении парациана. По данным [66], парациан обладает слоистой решеткой типа графита, в котором каждый второй атом C замещен атомом N. Структурной единицей является кольцо триазина, но не пиразина. Таким образом, строение парациана можно описать набором многочисленных валентных структур типа (III), и своей темной окраске и высокой устойчивости он обязан резонансным взаимодействиям. Параметры слоистой гексагональной решетки



$a$ ,  $c$  и  $\rho_{\text{теор}}$ , определенные в [66] из рентгеновских измерений, равны  $0,136\text{ нм}$ ,  $\sim 0,45\text{ нм}$  и  $2,0\text{ г/см}^3$  соответственно. Разница в межатомных расстояниях для парациана и графита, таким образом, невелика, так

что атомы N в парациане могут быть замещены атомами C. Следствием этого является то, что нестехиометрические формы парациана никогда не содержат избытка азота, но всегда — избыток углерода (см. гл. IV). С ростом содержания C растет рентгеновская плотность  $\rho_{\text{теор}}$ , так как уменьшение параметра  $c$  с избытком компенсируется увеличением параметра  $a$ . Аналогично растут энтальпия образования, термическая и химическая устойчивость, углубляется окраска и возрастает электропроводность.

Долгое время попытки термодинамического описания взаимопревращений в системе дициан — парациан были безуспешны [28, 37, 67], поскольку равновесие достигается только при использовании в качестве исходного вещества парациана, но не дициана. Феномен этот объяснил Родевальд [66]. Хотя при разложении парациана единственным продуктом является дициан, последний не представляет собой равновесной фазы, а является вторичным продуктом. Первичным же продуктом служит моноциан CN, который может образовываться из парациана вследствие разрыва связей C—N и из дициана вследствие разрыва связей C—C. Энтальпия перехода дициан — парациан, рассчитанная Родевальдом, близка к 180 кДж. С учетом величин энтальпий связей в дициане энтальпия образования парациана составляет величину  $\sim 3,81$  кДж. Поскольку теплота диссоциации дициана равна 545 кДж/моль, то образование парациана никогда не идет по кратчайшему пути  $(\text{CN})_2 \rightarrow (\text{CN})_x$ ; непременным условием конденсации парациана является образование моноциана:  $(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{CN} \rightleftharpoons (\text{CN})_x$ . Таким образом, моноциан может превращаться либо в дициан (образование новых связей C—C), либо в парациан (образование связей C—N). Второй путь энергетически предпочтителен, но предполагает достаточно высокое парциальное давление моноциана.

Действительно, все известные нам результаты подтверждают правоту Родевальда. Установлено [42, 43], что при газофазном фотолизе дициана происходит полимеризация, и квантовый выход реакции составляет 3 моль/Эйн. Столь низкая величина исключает цепной механизм полимеризации. Предполагают, что вслед за диссоциацией  $(\text{CN})_2$  следует реакция  $\text{CN} + (\text{CN})_2 \rightarrow (\text{CN})_3$ ; последний продукт нестабилен и полимеризуется, давая парациан. Термическая полимеризация дициана также начинается [68, 69] с присоединения радикала CN к молекуле  $(\text{CN})_2$ . Эти результаты мы можем интерпретировать лишь следующим образом. Нуклеофильная атака атома N сильно полярного моноциана на атом C дициана должна приводить к присоединению типа «голова к хвосту», так что последовательность атомов CNCN... в полимере будет сохраняться. Естественнo считать, что радикал  $(\text{CN})_3$  является ядром триазина, т. е. структурной единицей парациана<sup>2</sup>. Легкость образования парациана из веществ, содержащих ядро триазина [19, 22, 25], можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу структуры (III).

Радикальный механизм образования  $(\text{CN})_x$  во многих случаях очевиден; реакция происходит на стенке со скоростью, ограниченной скоростью диффузии [20, 53, 63, 71]. Каталитическое действие, оказываемое на полимеризацию дициана самыми разнообразными соединениями или давлением, до сих пор не объяснено. Можно лишь предположить, что существенную роль, особенно в последнем случае, играет переходное состояние, в котором связь C—C ослаблена. Вдвое больший выход па-

<sup>2</sup> Заметим, что даже в водном растворе обнаружен [70] нестабильный ион  $(\text{CN})_3^-$ , возникающий при взаимодействии иона  $\text{CN}^-$  с дицианом.

рациана [29] из  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  по сравнению с  $\text{AgCN}$  объясняется, возможно, каталитическим влиянием радикалов  $\text{HgCN}$ , существующих [72] при температуре  $\sim 773 \text{ K}$ .

Под действием ионизирующих излучений дициан полимеризуется по ионному механизму [49—51: 54, 55]; при этом ионы инертных газов ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) действуют каталитически. Отмечено [49], что  $\text{Xe}$  включается в состав парациана, но нагреванием до  $623 \text{ K}$  может быть удален.

### 3. Химические и физические свойства парациана

В зависимости от способа получения парациан представляет собой порошкообразное или пористое вещество от коричневого до черного цвета, нерастворимое в обычных растворителях (см., например, [29, 52]). Продукт, полученный в [32], обладает высокой степенью кристалличности. Известны также пленки парациана [45]. Большинство химических свойств парациана описано еще в прошлом веке [11, 12, 28, 38]. При нагревании в отсутствие воздуха происходит разложение на дициан, начинающееся при температуре  $773 \text{ K}$ . Полная деполимеризация наступает только при  $1133 \text{ K}$ , причем в указанном интервале при каждой температуре устанавливается равновесие [28, 37]; этот процесс сопровождается некоторым разложением дициана на элементы. При нагревании в токе водорода уже при невысоких температурах происходит разложение парациана на  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  и углерод [38], в токе хлора — на хлорциан [29, 38].

Парациан довольно легко реагирует с расплавами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$  и натронной извести [29, 38, 73]; первоначально коричневый расплав медленно превращается в оранжево-красный, а затем в бесцветный; выделяется  $\text{NH}_3$ , и в расплаве обнаруживаются ионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Промежуточным продуктом служит, по-видимому, дициан. Реагирует парациан и с расплавом  $\text{KHSO}_4$ , давая вещество глубокой красно-коричневой окраски. Сплавление с калием переводит полимер в  $\text{KCN}$ , но с расплавами серы и фосфора реакции не происходит. Парациан не взаимодействует с водными растворами щелочей, с аммиаком и синильной кислотой [73], частично растворим в 60%-ной  $\text{HClO}_4$  и в концентрированных серной и фосфорной кислотах, гораздо меньше — в соляной [29]. Все эти растворы глубоко окрашены и обладают сильной голубой флуоресценцией при УФ-облучении. Разбавление водой приводит к осаждению парациана. Заметим, что такие свойства более характерны для коллоидных растворов; именно образования коллоидов можно ожидать от вещества со структурой (III).

Добавление раствора парациана в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к кипящей концентрированной  $\text{HNO}_3$  приводит к образованию светло-желтого раствора; добавление к последнему раствора  $\text{HgSO}_4$  дает коричневый творожистый осадок, при стоянии переходящий в желтые игольчатые кристаллы «парацианата ртути»  $\text{C}_4\text{N}_4\text{OHg}$ . Аналогично получается и «парацианат серебра»  $\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_2\text{Ag}$  [12]. При взаимодействии парациана с гидразином за 20 ч он подвергается деструкции всего на 20% с образованием темно-окрашенных растворимых в воде веществ [74].

Интересным свойством парациана является его способность адсорбировать металлы, чьи стандартные потенциалы больше  $-0,4 \text{ В}$ , из разбавленных водных растворов их солей [75]. В этом нетрудно видеть аналогию с поведением графита или дихалькогенидов переходных металлов.

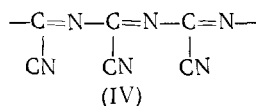
ИК-спектры различных образцов  $(\text{CN})_x$ , полученных из оксамида,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  и  $\text{AgCN}$ , содержат интенсивную полосу при  $1570 \text{ см}^{-1}$ , отнесенную к системе сопряжения [29]. После нагрева на воздухе при  $723 \text{ К}$  эта полоса исчезает, и появляются полосы при  $640$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$  в случае оксамида и при  $640$  и  $810 \text{ см}^{-1}$  в случае  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , не отнесенные к какой-либо структуре. Если парацан, осажденный из раствора в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  водой, снова растворить в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то в спектре появляется новая полоса при  $2070 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к иону  $\text{CN}^-$  [29]. Поскольку в последнем случае речь идет лишь о низкомолекулярных фракциях, то появление этой полосы объясняется, возможно, протонизацией части атомов N с последующим присоединением протоионов  $\text{CN}^-$ , возникающих вследствие частичного разложения парациана. В противоречии с этими данными находятся результаты работы авторов [30], не наблюдавших полосу  $1570 \text{ см}^{-1}$  в образцах, полученных из  $\text{AgCN}$ . Интенсивное поглощение обнаружено ими при  $1400 \text{ см}^{-1}$ ; кроме того, сохранилась полоса при  $2170 \text{ см}^{-1}$  и найдено сильное диффузное поглощение при  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Если между образцами парациана имеется значительное различие в степени полимеризации, то заместители на концах молекул могут сильно влиять на их симметрию и, следовательно, на относительную интенсивность полос. Предполагают, что полученный в [30] продукт является смесью гетероциклических веществ с различными степенями полимеризации.

Результаты измерений электропроводности парациана также весьма разнятся в зависимости от способа его получения; получены значения  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  [76],  $1,7 \cdot 10^{-5}$  [32],  $2,0 \cdot 10^{-6}$  [77] и  $5 \cdot 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [78]. Пленки парациана толщиной  $\sim 13 \text{ нм}$  пропускают ток  $50 \text{ мА}$  при напряженности поля  $10^7 \text{ В/см}$  [45]. Как и все полимеры с системой сопряженных связей, парацан является парамагнетиком с концентрацией спинов  $5 \cdot 10^{17}$ — $1,7 \cdot 10^{18}$  спин/г [32, 79]. Изучение природы парамагнитных центров привело к выводу о том, что они представляют собой свободные радикалы [79]. При измерении зависимости дифференциальной термо-э.д.с. от температуры оказалось [76], что парацан ведет себя как типичный полуметалл. Проводимость его в широких пределах практически не зависит от температуры [32, 45]. Необходимо особо отметить, что измерения энергии активации пленок  $(\text{CN})_x$  в двух случаях дали величину, равную нулю, а два других измерения дали величины  $0,16$  и  $0,02 \text{ эВ}$  [45]; для таблетки соответствующее значение составляет  $0,03 \text{ эВ}$  [32]. Это вполне соответствует современным представлениям об отдельных копланарных блоках сопряжения в макромолекулах, вдоль которых носители заряда передвигаются с очень малым сопротивлением [74, 80—83]. На концах их существует энергетический барьер, который носители должны преодолеть, чтобы прыжком или туннелированием перейти к следующему участку непрерывного сопряжения.

В видимой области парацан обладает фотопроводимостью [84]; фототок резко убывает при уменьшении освещенности и в вакууме. Парацан, являясь темновым катализатором окисления аскорбиновой кислоты, на свету снижает каталитическую активность [85]; при переходе от красного света к белому и далее в УФ-область этот эффект возрастает. Изучение воздействия  $\gamma$ -лучей на парацан показало [86], что дозы до  $5 \cdot 10^7 \text{ Дж/кг}$  не приводят к изменению его физико-химических свойств. Однако по данным [77] трехлетнее хранение парациана на воздухе приводит к падению электропроводности до величины менее  $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , причем в ИК-спектре появляется полоса при  $3220 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая поглощению ОН-группы. Нерастворимые фракции парациана становятся полностью растворимыми в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 4. Другие полимеры

Парацян не является единственной полимерной формой циана  $(\text{CN})_x$ . Не так давно авторы [87] сообщили о синтезе линейной формы полициана, представляющей полицианоазополиен (IV).



Полимер получен анионной полимеризацией дициана в растворе ТГФ под каталитическим действием бутиллития, нафтиллития или монолитийбензофенона, и его молекулярная масса находится в пределах 200—500. Предложенная структура соответствует данным ИК-спектроскопии: спектр полимера содержит интенсивные полосы при  $2200 \text{ см}^{-1}$  (группы  $\text{—C}\equiv\text{N}$  сопряженной системы) и при  $1600 \text{ см}^{-1}$  (цепь сопряжения  $\text{—C=N—}$ ), а также подтверждается результатами [88] электрофоретического анализа. Соединение (IV) — темноокрашенное вещество, растворимое в воде и полярных органических растворителях, и являющееся, по данным потенциометрического титрования, одно- или двухосновной кислотой в зависимости от использованного катализатора. Спектр ЭПР (IV) состоит, как и в случае парациана, из одной узкой линии, соответствующей концентрации спинов  $\sim 10^{18}$  спин/г. Тонкой структуры не наблюдается ни при 193 К ни при большом разбавлении, что свидетельствует о сильной делокализации электронов по цепи сопряжения. Электропроводность, измеренная на таблетках, близка к  $10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре; энергия активации составляет  $\sim 1,9 \text{ эВ}$ .

Полимеризация дициана под действием электрических разрядов приводит к полимерам, состав которых зависит от условий эксперимента [46] и может быть описан общей формулой  $(\text{CN}_{1-y})_x$ , где  $y < 1$ . По другим данным [48], в похожих условиях возникает полимер  $(\text{C}_2\text{N})_x$ , состав которого не зависит от условий получения; реакция имеет нулевой порядок по дициану и полимеру. Столь же противоречивы сведения о термической и химической устойчивости полимеров [46, 48]. Продукты состава  $(\text{CN}_{0,9})_x$  получены и при полимеризации дициана, индуцированной  $\alpha$ -частицами [49, 50].

При пиролизе тетраиодида имидазола  $\text{C}_3\text{N}_2\text{I}_4$  при 453 К происходит частичное отщепление иода и образуется коричневый полимер состава  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{I})_x$ ; остальной иод отщепляется только при 723 К, причем получается полимер состава  $(\text{C}_3\text{N}_2)_x$  [73, 89]. Оба полимера по внешнему виду похожи на аморфный углерод. При длительном нагревании окраска переходит в темно-серую, и вещества превращаются в твердые графитоподобные зерна. По химическим свойствам  $(\text{C}_3\text{N}_2)_x$  подобен парациану [73], и при прокаливании разлагается по уравнению  $(\text{C}_3\text{N}_2)_x \rightarrow (\text{CN}_2)_x + \text{C}$ . Позднее установлено [90], что пиролиз  $\text{C}_3\text{N}_2\text{I}_4$  при 723 К дает продукт с отношением  $\text{C} : \text{N}$ , равным 1,7, и продукт все еще содержит 0,37% иода. Проводимость этого полимера около  $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Повышение температуры пиролиза до 973 или 1073 К увеличивает отношение  $\text{C} : \text{N}$  от 3,2 до 6,2, а электропроводность до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  и  $0,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  соответственно. Аналогично ведет себя и триоидимидазол.

Получены также черные графитоподобные соединения [89] состава  $(\text{C}_4\text{HNI})_x$ ,  $(\text{C}_4\text{HN})_x$ ,  $(\text{C}_4\text{IS})_x$  и  $(\text{C}_4\text{S})_x$  (см. также [91, 92]).

Естественно предположить, что полимеры типа  $(\text{CN}_{1-y})_x$  обладают кристаллической решеткой графита, и их можно рассматривать как «сополимеры» графита с парацианом. При длительном нагревании  $y \rightarrow 0$ ,



что приводит к росту энтропии, и остается мелкокристаллический графит. Кажется вероятным, что атомы  $\dot{\text{I}}$  не входят непосредственно в решетку  $(\text{C}_3\text{N}_2\text{I})_x$ , но находятся в межплоскостных пространствах, что обычно для слоистых соединений.

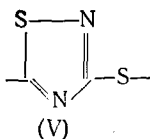
Полимеризация дициана в присутствии сухого аммиака [93] или водного раствора цианида и слабых кислот [94, 95] приводит к получению черных полимеров, растворимых только в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разлагающихся при 1123—1173 К с выделением  $(\text{CN})_2$  и  $\text{HCN}$ . Строение их не установлено. Полимеры обладают высокой плотной сгорания и могут применяться в качестве твердого ракетного топлива. Еще один цианосодержащий полимер  $(\text{CN}_4)_x$  получается [96] при самопроизвольной полимеризации цианазиды  $\text{N}_3\text{CN}$ ; контакт полимера с водой приводит к выделению  $\text{HN}_3$ .

### III. ПАРАРОДАН

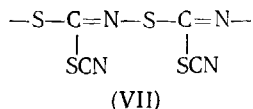
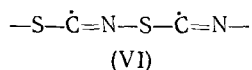
В свободном состоянии диродан  $(\text{SCN})_2$  впервые получен Седербеком [97], установившим, что это соединение при быстром нагревании переходит, иногда со взрывом, в кирпично-красный парародан  $(\text{SCN})_x$ . Небольшие капли и тонкие слои диродана постепенно затвердевают, образуя прозрачную смолу коричнево-красного цвета. Позднее установлено [98], что достаточно чистый диродан, плавящийся вблизи 289 К, при быстром нагревании полимеризуется без взрыва. Галогениды бора катализируют полимеризацию [21]. Парародан является одним из продуктов разложения нитрозилродана [21, 98] и дитиокарбоната цианазиды [99], он образуется при сухом нагревании  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  с сульфидами металлов [100] и при взаимодействии  $\text{SOCl}_2$  с  $\text{AgSCN}$  [101]. Расплавы роданидов легко окисляются с помощью  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  и  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$ , давая парародан и диродан, быстро полимеризующийся в присутствии аммиака [102]. Парародан может быть получен и как продукт электрохимического окисления расплавов [103—106] или растворов роданидов в диметилсульфоксиде [107]. По-видимому, самым удобным методом получения парародана является взаимодействие иода либо с расплавами [108], либо с водными растворами роданидов [109].

Растворы диродана в органических растворителях устойчивы лишь при низких температурах и в темноте; при нагревании или УФ-облучении они выделяют осадок парародана [110]. Так же ведут себя на свету и концентрированные растворы  $\text{NH}_4\text{SCN}$  [111, 112]. По-видимому, для всех случаев следует предположить радикальный механизм полимеризации диродана. Легкость разрыва связи  $\text{S—S}$  очевидна; первой стадией образования  $(\text{SCN})_x$  из других рассмотренных соединений является возникновение радикалов  $\text{SCN}$ , быстро и необратимо полимеризующихся. Это подтверждают и измерения магнитной восприимчивости растворов  $(\text{SCN})_2$ , проведенные методом Гюи. Установлено [113], что свежеприготовленные 0,5 N растворы в  $\text{CS}_2$  и  $\text{CHBr}_3$  диамагнитны. При длительном стоянии раствор в  $\text{CS}_2$  окрашивается в желтый цвет и становится парамагнитным; в циклогексане парамагнетизм появляется сразу.

Строение парародана не установлено. Седербек [114] предположил структуру (V).



Однако известно [102], что ИК-спектры  $(\text{SCN})_x$  содержат полосы при 2070—2080 и 1600  $\text{см}^{-1}$ . Первая из них характерна для органических роданидов и изороданидов, вторую можно отнести к сопряженным связям ( $-\text{C}=\text{N}-$ ). Очевидно, что структура (V) не слишком хорошо согласуется с этими данными. Мы полагаем, что более вероятно линейная структура (VI).



Показано [105], что электроды, покрытые пленкой парародана, становятся фотоактивными (например, восстановление ионов  $\text{Cd}^{2+}$  на таком электроде ускоряется при его освещении), причем величина фотоэффекта зависит от условий осаждения  $(\text{SCN})_x$ ; старение осадка приводит к уменьшению фотоэффекта. Предполагают [105], что вначале осадок содержит свободные радикалы, подвергающиеся со временем полной полимеризации; свежий осадок является полупроводником. Предлагаемая нами структура (VI) вполне объясняет такое поведение осадка. Действительно, со временем неспаренные электроны на отдельных атомах S могут рекомбинировать, приводя к образованию поперечных сшивок. Кроме того, зона проводимости для структуры (VI) заполнена на 1/6, что согласуется с полупроводниковыми свойствами. Альтернативным вариантом может являться структура (VII).

Отметим, что диродан можно считать членом гомологического ряда циансульфанов  $\text{S}_n(\text{CN})_2$ , где  $n=1-8$ . Все циансульфаны устойчивы лишь при низких температурах, при нагревании наступает энергичная полимеризация и образуются аморфные стеклообразные продукты красного цвета и неустойчивого строения [115]. Возможно, и эти полимеры содержат цепи типа (VI).

Химические свойства парародана почти не изучены. Он нерастворим в разбавленных кислотах и щелочах и во всех органических растворителях, при температуре выше 573 К разлагается [114].

Давно известно [116], что селеноциан  $(\text{SeCN})_2$  неустойчив как на воздухе, так и в растворе. Можно полагать, что он также склонен к полимеризации, как и  $(\text{SCN})_2$ , однако сведения о его полимерах в литературе отсутствуют.

#### IV. ПОЛИМЕРЫ СУБОКСИДА УГЛЕРОДА

##### 1. Возникновение полимеров и механизмы полимеризации

Субоксид (или недоокись) углерода  $\text{C}_3\text{O}_2$ , открытый Дильсом и Вольфом [117], имеет линейное строение и является простейшим дикетоном. Уже в ранних исследованиях отмечено [117, 118], что характерным свойством субоксида является склонность к полимеризации. Достаточно чистый препарат вполне устойчив при низких температурах и в темноте, и даже кратковременное соприкосновение его паров с раскаленной платиновой проволокой не вызывает реакции [119]. Полимеризацию  $\text{C}_3\text{O}_2$  инициируют следы влаги и ртути [120], оксиды фосфора [121, 122],  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , органические основания [123, 124], метанол,  $\text{HCl}$  и аммиак [125]. Большое значение имеет температура [126, 127].

Основные характеристики процесса полимеризации  $\text{C}_3\text{O}_2$  в газовой фазе сводятся к следующим [128]. Скорость полимеризации растет с повышением температуры и давления. Полимеризации предшествует ин-

дукционный период, длительность которого зависит от температуры, но для любой температуры непредсказуема. Реакция является гетерогенной; индукционный период сильно зависит от природы поверхности реакционного сосуда и резко сокращается, если поверхность имеет кислый характер (например, следы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Если стенки покрыты парафином, то период индукции длится более недели. Полимеризация не требует фотoinициирования, и ее ход одинаков как в темноте, так и на свету. Полимеры, полученные при комнатной температуре, желтого цвета, при 373—573 К — красного и при 673 К — фиолетового.

Дальнейшее изучение термической блок-полимеризации проведено Блейком [129], который нашел, что энергия активации процесса равна 26 и 34 кДж/моль для сосудов из пирекса и кварца соответственно. Длительность индукционного периода (от минут до нескольких дней) хорошо воспроизводилась, увеличиваясь с уменьшением температуры и давления. Реакция имеет первый порядок; добавление к системе  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  не влияет на скорость реакции; изобутан слегка, а  $\text{CCl}_4$  значительно понижают скорость и вызывают отклонение от первого порядка. Скорость реакции зависит и от отношения поверхности сосуда к его объему. По мнению Блейка [129], наличие индукционного периода и характер влияния добавок свидетельствуют о гетерогенном ходе реакции; в газовой фазе реакция идет без участия свободных радикалов, хотя возможность поверхностной свободно-радикальной реакции и не исключена. Так, наличие полимера не влияет на скорость реакции<sup>3</sup>, но присутствие карбонизированного полимера увеличивает скорость при невысоких температурах, что можно связать с высокой концентрацией парамагнитных центров ( $\sim 10^{20}$  спин/г [130]); эти центры могут быть инициаторами образования зародышей полимеризации.

Кинетика термической полимеризации  $\text{C}_3\text{O}_2$ , предварительно облученного светом (253,7 нм), изучена Смитом [131]. Подтвержден первый порядок скорости по мономеру и полимеру, т. е. реакция носит автокаталитический характер. По данным Смита, общая энергия активации для кварцевой поверхности составляет 26,1 кДж/моль. Еще одно подтверждение первого порядка реакции получено при изучении кинетики полимеризации посредством спектроскопии ЭПР [132, 133]; найденная энергия активации для кварцевого сосуда составила 41 кДж/моль, что близко к результатам Блейка [129].

Термическая полимеризация  $\text{C}_3\text{O}_2$  может быть проведена не только в газовой фазе, но и в неполярных [134—140] или полярных [136, 141] растворителях. Возможный механизм впервые обсужден Циглером и др. [137], полагавшими, что промежуточным продуктом является ангидрид 3-оксоглутаровой кислоты, который в свою очередь образуется при взаимодействии  $\text{C}_3\text{O}_2$  с малоновой кислотой. Поскольку  $\text{C}_3\text{O}_2$  является ангидридом этой кислоты, то требуется, очевидно, присутствие следов влаги. Использование других инициаторов может приводить к промежуточному образованию кетенкарбоновой кислоты или ее производных [125]. Позднее авторы [142] указали, что при таком механизме высокотемпературная полимеризация возможна лишь как исключение. Предложена также схема [143], которая включает первоначальное образование димера  $(\text{C}_3\text{O}_2)_2$ , представляющего собой алкилкетен. Далее этот кетен последовательно присоединяет все новые и новые молекулы  $\text{C}_3\text{O}_2$ . Однако замечено [133], что этот механизм предполагает образование полимеров очень большого молекулярного веса, поскольку реакционно-способный алкилкетен образуется на каждой стадии, а это противоречит экспериментальным данным.

<sup>3</sup> Этому противоречат ранние данные [120].

Наиболее обоснованный механизм термической полимеризации  $C_3O_2$  предложен недавно Сноу и др. [133]. Начальной стадией является образование активированного комплекса между изогнутой молекулой  $C_3O_2$  и поверхностью полимера или, что более затруднено, поверхностью реакционного сосуда. Таким образом, индукционный период определяется вероятностью образования такого комплекса. Далее следует образование цвиттер-ионного кетокарбена, способного последовательно присоединять молекулы мономера; стадия обрыва осуществляется при этом посредством перегруппировки Вольфа, и образовавшаяся макромолекула содержит две кетинильные группы.

Фотополимеризация  $C_3O_2$  описана Байесом [144—146], изучавшим газофазный фотолиз в присутствии этилена и кислорода. Он предположил, что при действии кванта света из молекулы  $C_3O_2$  образуется активный радикал  $C_2O$ , способный атаковать двойные связи  $C=C$  и даже простые типа  $C-H$ . Результатом является образование полимера, аллена, метилацетилена и  $CO$ . Возможно существование и двух промежуточных частиц с различной реакционной способностью [146, 147]. В отсутствие добавок продуктами фотолиза являются только  $(C_3O_2)_x$  и  $CO$ . Установлено [148], что фотополимер аналогичен термополимеру; добавка  $O_2$  к исходному мономеру уменьшает выход полимера, и при соотношении  $O_2 : C_3O_2 = 100 : 1$  полимер не образуется вовсе. Предложенный Смитом и др. [148] восьмистадийный механизм фотолиза включает помимо образования  $C_2O$  возникновение активированного комплекса  $C_5O_3$  со структурой дикетенциклопропана. Возможно [131], что индуцированная светом термическая полимеризация  $C_3O_2$  тоже включает образование  $C_2O$ .

При УФ-облучении раствора  $C_3O_2$  в гексане происходит полимеризация [149], и при этом возникает новое соединение, содержащее карбонильную группу, по-видимому, оно получается при реакции молекулы гексана с радикалом  $C_2O$ . Действительно, в спектре ЭПР твердого  $C_3O_2$ , при 77 К облученного УФ-светом, имеется синглетный сигнал, который можно приписать  $C_2O$ . Изучение ИК-спектров продуктов фотолиза  $C_3O_2$  при 100 К подтверждает образование  $C_2O$  в качестве исходной частицы. Далее, как полагают [150], образуется трициклическое соединение  $C_{13}O_8$ , молекулы которого при повышении температуры становятся центрами полимеризации.

При  $\gamma$ -радиолизе  $C_3O_2$  в газовой фазе [151] также образуются  $(C_3O_2)_x$  и  $CO$ . Поскольку полимер собирается не на поверхности реакционного сосуда, как при термической полимеризации, а на дне, и добавки  $O_2$  не влияют на выход, то очевиден ионный механизм полимеризации, в котором важную роль играют ионы  $C_2O^+$ . Жидкий и твердый  $C_3O_2$  при  $\gamma$ -облучении не полимеризуются [152]; при разогреве облученного субоксида от 77 до 180—260 К скорость полимеризации невелика, а при дальнейшем нагреве она резко возрастает, достигая максимума и затем спадая из-за выработки мономера. Активные центры, запасенные при низкотемпературном радиолизе, сохраняются даже в жидком  $C_3O_2$ , что связывают с созданием пространственных затруднений, препятствующих обрыву цепи. Автоускорение изотермической жидкофазной полимеризации в отсутствие непрерывного инициирования связано, возможно, с протеканием цепной разветвленной реакции. При облучении растворов  $C_3O_2$  в галогенированных углеводородах  $\gamma$ -лучами, быстрыми электронами или УФ-светом получают полимеры  $(C_3O_2)_x$  высокой ( $>10\,000$ ) молекулярной массы, причем температура и давление очень мало влияют на кинетику процесса и свойства полимеров; использование в качестве растворителей эфира,  $CO_2$  и  $CS_2$  приводит к неудовлетво-

рительным результатам [153]. Полимеризацию  $C_3O_2$  можно вызвать и действием ультразвука [154].

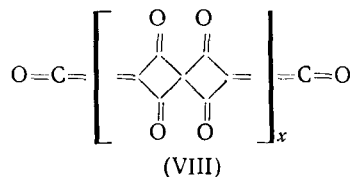
Полимеры  $(C_3O_2)_x$  образуются не только из мономера. Давно известно [155], что под действием тлеющего разряда CO медленно превращается в  $(C_3O_2)_x$  и  $CO_2$ . Тщательное изучение [156] этой реакции показало, что полимер образуется даже при 77 К, и роль  $C_3O_2$  в образовании  $(C_3O_2)_x$  не может быть существенной. К аналогичным выводам пришли и при исследовании  $\alpha$ -радиолиза [157] и  $\gamma$ -радиолиза [158] CO; продуктами реакции были  $(C_3O_2)_x$ ,  $CO_2$  и графит. Полимер возникает из CO также в результате УФ-облучения или облучения быстрыми электронами [160].

Существует любопытная гипотеза [161], объясняющая красноватый цвет Марса присутствием полимеров  $(C_3O_2)_x$ . Действительно, фотолиз и радиолиз CO ведут к образованию субоксида, быстро полимеризующегося. Многие результаты наблюдений Марса можно объяснить, предположив образование частиц  $(C_3O_2)_x$  на его поверхности и в атмосфере [162]. Возможно также, что  $(C_3O_2)_x$  — главная составная часть облаков Венеры [163].

В заключение раздела отметим, что твердое красно-коричневое вещество, полученное Броди [164] при действии тихих разрядов на CO (задолго до Дильса [117]), являлось, по-видимому, полимером  $(C_3O_2)_x$ .

## 2. Структура и свойства

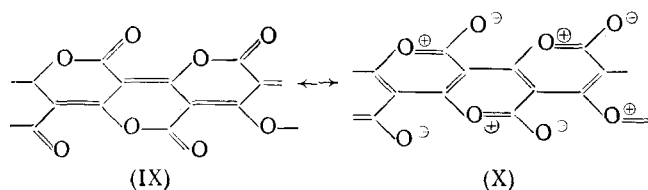
К настоящему времени в литературе имеются четыре гипотезы относительно строения  $(C_3O_2)_x$ . Самой древней является гипотеза Хартли [165], согласно которой продукт полимеризации является димером  $(C_3O_2)_2$ ; сейчас ее неприемлемость с энергетической точки зрения очевидна. Несколько позднее Дильс и др. [134], основываясь на аналогии между  $C_3O_2$  и кетенами, предложили структуру (VIII). К такой же структуре, обосновывая ее с помощью классических химических методов и УФ- и ИК-спектроскопии, пришли в работах [135, 166].



Шмидт и др. [138, 139], исследовав ИК-спектры, рентгенограммы и химические свойства  $(C_3O_2)_x$ , предложили совершенно иную структуру. По их мнению, полимер построен из конденсированных лактонных и бензольных колец; кислород находится преимущественно в шестичленных лактонных кольцах, а на краях молекулы, диаметр которой близок к 1 нм, находятся кето- и кетоногруппы. Таким образом, налицо сходство решетки  $(C_3O_2)_x$  с решеткой графита, часть атомов C в которой замещена атомами O; расстояние между плоскостями  $\sim 0,36$  нм. Однако такая структура неприемлема, поскольку в ней 15 единиц  $C_3O_2$  расположены единственно возможным образом, в результате чего структура не подлежит достройке и не позволяет предположить наличия менее 15 единиц.

Для построения разумной структуры полимера  $(C_3O_2)_x$  необходимо учитывать следующее [128]. Полимер должен образовываться в результате реакции с использованием  $C_3O_2$  в качестве структурной единицы.

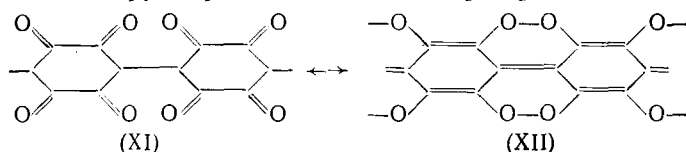
Размеры структуры можно варьировать; все полимеры должны в большей или меньшей степени реагировать с водой и основаниями. Поскольку при термоллизе полимеров вначале выделяется  $\text{CO}_2$ , то желательно присутствие атомов С, связанных с двумя атомами О. Система связей должна быть сопряженной, чтобы объяснить интенсивную окраску полимеров. С аммиаком полимер должен давать амиды, при взаимодействии с водой должны появляться карбоксильные группы. Тщательно проведенное исследование [128], включающее УФ- и ИК-спектроскопию, данные химического и рентгеноструктурного анализа, позволило приписать полимеру структуру (IX), удовлетворяющую всем этим требованиям.



Привлекательность этой структуры еще в том, что она предполагает наличие и ионной пирилеподобной резонансной формы (X), высокоустойчивой и глубокоокрашенной. Завершить структуру (IX) можно по-разному, однако наиболее правдоподобным является 1,2- или 2,3-присоединение молекулы  $\text{C}_3\text{O}_2$  к концам макромолекулы; в этом случае возникают пятичленные циклы с кетинильными группами.

Аналогичная структура была, впрочем, несколько ранее предложена Циглером из чисто химических соображений [137, 167], но его работы оказались, по-видимому, неизвестными Смиту и др. [128]. Последующие исследования [127, 132, 133, 168] не противоречат структуре (IX).

Однако мы полагаем, что структура (IX) не является единственно возможной. Предлагаемые нами резонансные структуры (XI)—(XII) вполне удовлетворяют не только требованиям, приведенным в [128], но и данным ИК-спектроскопии, согласно которым полосы в области  $920\text{--}830\text{ см}^{-1}$ , не идентифицированные в других работах, могут быть отнесены к пероксидной группировке  $\text{C—O—O—C}$  [169].



Почти во всех имеющихся работах подчеркивается малая устойчивость полимеров  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ . Отметим, что это справедливо только по отношению к полимерам, полученным при сравнительно низких (менее  $373\text{ К}$ ) температурах. Такие полимеры весьма гигроскопичны, пары воды изменяют их структуру — выделяется  $\text{CO}_2$ , и в ИК-спектре появляются полосы групп  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\equiv\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$ ; такой же спектр имеют продукты полимеризации влажного мономера [169]. Низкотемпературные полимеры легко растворимы в воде, давая красные растворы. Количество растворимых фракций уменьшается по мере роста температуры полимеризации, и полученный при  $673\text{ К}$  продукт практически не растворим не только в воде, но и в разбавленных щелочах [128]. Сведения о растворимости в органических растворителях противоречивы. Так, полимеризация при  $293\text{ К}$  в гексане дает продукты, хорошо растворимые в этаноле и плохо — в гексане; при той же температуре в газо-

вой фазе образуется полимер, труднорастворимый в этаноле, хлороформе и нерастворимый в гексане [166]. Полимер, полученный в эфире [137], хорошо растворим в ацетоне и метаноле и плохо — в диоксане и фенолах. В [128] утверждается, что полимеры вообще нерастворимы в этаноле, ацетоне, хлороформе,  $\text{CCl}_4$ , бензоле и ксилоле. Хорошими растворителями низкомолекулярных фракций являются диметилсульфоксид и диметилформамид [132, 133]. Во всяком случае, ясно, что растворимость определяется в основном степенью полимеризации; найдено, что полимер, полученный при 373 К, имеет 5—10 [168] или 5—6 [133] единиц  $\text{C}_3\text{O}_2$ .

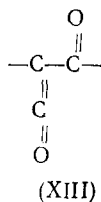
Теплота образования  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$  из газообразного мономера составляет  $\sim 137$  кДж/моль [170]. Сведения о термической устойчивости полимеров также противоречивы. Согласно [117, 135], разложение начинается уже при 310 К, причем происходит выделение  $\text{CO}_2$ . Авторы работ [126, 127] отодвигают границу до  $\sim 373$  К. Однако тщательные исследования [128, 168, 171] показывают высокую стабильность полимеров. При 373 К наряду с процессом полимеризации  $\text{C}_3\text{O}_2$  происходит выделение небольших ( $\sim 1\%$ ) количеств  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , при 473 и 573 К — около 2,5 и 6% соответственно, но эти газы не являются продуктами термического разложения мономера или полимера. Сам полимер начинает разлагаться только выше 573 К; при этом цвет его углубляется, содержание кислорода падает, но даже при температуре красного каления полимер все еще содержит некоторое количество кислорода (ср. [89]). С повышением температуры растет интенсивность дифракционных полос; рентгеновский спектр при 1773 К похож на спектр сажи с размером частиц  $L_a=4,5$  нм и  $L_c=1,4$  нм [168] (ср. также [138]). Полимеры, полученные при 373—393 К, обладают весьма развитой ( $\sim 20$  м<sup>2</sup>/г) поверхностью, и размеры частичек составляют  $\sim 100$  нм по данным электронной микроскопии [171].

Согласно [130, 139] полимер, не подвергшийся тепловой обработке, не дает сигнала ЭПР. Совершенно другие сведения содержатся в работах [132, 133, 172], где детально изучены спектры ЭПР блок-полимеров  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ . В спектрах  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ , полученных при 303, 333 и 363 К, наблюдается интенсивная, слегка асимметричная линия, интенсивность которой соответствует концентрации спинов  $2,5 \cdot 10^{18}$  спин/г; в спектре  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ , полученного при 378 К, наблюдается еще и вторая линия, соответствующая концентрации спинов  $2 \cdot 10^{19}$  спин/г, причем относительные интенсивности этих двух линий различны в различных образцах. Парамагнетизм полимеров подчиняется закону Кюри—Вейса. Результаты анализа формы линий, явления насыщения,  $g$ -фактора и сверхтонкой структуры сигнала ЭПР позволили предположить, что парамагнетизм  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$  обусловлен электронными переходами между отдельными участками сопряжения; концентрация спинов  $\sim 2,5 \cdot 10^{18}$  спин/г отвечает одному спину на 600 макромолекул, если считать, что степень полимеризации равна 6. Так как контакт с влагой приводит к изменению окраски полимера, к постепенному уменьшению интенсивности кетенильных сигналов в ИК-спектрах и к быстрому исчезновению сигнала ЭПР, то можно полагать, что кето- и кетоногруппы ответственны за генерирование относительно стабильных парамагнитных центров. В [133] приведены возможные структуры резонансных форм ион-радикалов. Облучение  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$  видимым светом приводит к дополнительному генерированию парамагнитных центров; этот фотопроект обратим [132]. Изучена также флуоресценция растворимой части  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ .

Электропроводность полимеров, полученных из мономера в эфирном растворе при 293 К, исследована в [140]. Полученные значения на-

ходились в пределах  $10^{-7}$ — $10^{-9}$  Ом $^{-1}$ .см $^{-1}$  и плохо воспроизводились из-за высокой гигроскопичности полимеров. Найденная энергия активации близка к 1,8 эВ. Приняв во внимание способ получения, эти результаты можно отнести лишь к низкомолекулярным олигомерам  $(C_3O_2)_x$ , аморфным по рентгеноструктурным измерениям [140].

Существует, возможно, и другая форма  $(C_3O_2)_x$ , получающаяся при полимеризации мономера в таком полярном растворителе как нитрометан [136, 141]. Изучение химических свойств, а также ИК-спектров продуктов полимеризации позволило приписать им структуру поликетона (XIII) со степенью полимеризации 3—4.



Похожий продукт получается в бензоле [136] в присутствии каталитических количеств  $H_2SO_4$  или  $H_3PO_4$ . Механизм полимеризации не относится ни к ионному, ни к радикальному типам, и предполагают [136], что реакция идет через промежуточное образование лактона. Плотность полимера (XIII) ниже, чем у обычного, полученного в эфирном растворе (1,22 и 1,61 г/см $^3$  соответственно). Полимер (XIII) представляет собой очень гигроскопичный коричневый порошок, хорошо растворимый в диметилформамиде и щелочах. Однако темно-коричневый цвет отличает и радиационные полимеры  $(C_3O_2)_x$ , относительно структуры которых нет сомнений. Поскольку структура (XIII) не содержит системы сопряженных связей, то глубокая окраска пока необъяснима, и к результатам [141] следует относиться критически.

## V. ПОЛИМЕРЫ СУБСУЛЬФИДА УГЛЕРОДА

Субсульфид углерода  $C_3S_2$ , впервые полученный Ленгюэлем [173] действием электрической дуги на пары сероуглерода  $CS_2$ , является структурным аналогом субоксида  $C_3O_2$  и обладает еще большей склонностью к полимеризации. Хотя  $C_3S_2$  можно получать и нагреванием паров  $CS_2$  до 1273—1373 К в кварцевой трубке [174], разные модификации метода Ленгюэля используются и сейчас [175, 176], однако любой метод получения сопровождается образованием больших количеств полимера  $(C_3S_2)_x$ .

При комнатной температуре жидкий  $C_3S_2$  самопроизвольно полимеризуется в течение нескольких дней, при 373 К — за несколько минут, а при резком повышении температуры  $C_3S_2$  переходит в  $(C_3S_2)_x$  со взрывом. Растворы  $C_3S_2$  в  $CS_2$  с концентрацией до 1% при хранении в темноте устойчивы, но при более высоких концентрациях идет медленная полимеризация. То же происходит с разбавленными растворами на солнечном свете [174]. Кислоты и щелочи действуют каталитически [176]. При давлении от 150 до 240 МПа  $C_3S_2$  экзотермически переходит в продукт, полностью аналогичный термополимеру, а полимер  $(CS_2)_x$ , полученный из  $CS_2$  под давлением 270—450 МПа и температуре 438—553 К, при обычных условиях медленно превращается в  $(C_3S_2)_x$  [175]. Освещение  $CS_2$  УФ-светом (253,7 нм) также дает [177] наряду с другими продуктами полимерный  $(C_3S_2)_x$ .



Установлено [174], что скорость полимеризации мало зависит от концентрации  $C_3S_2$  и пропорциональна поверхности сосуда. Порядок реакции близок ко второму, но в случае большой поверхности реакционного сосуда наступают отклонения от второго порядка в сторону первого. Одно из возможных объяснений состоит в том, что вначале две молекулы  $C_3S_2$  реагируют между собой в газовой фазе, а потом продукт взаимодействия полимеризуется на стенках сосуда [174].

Полимер  $(C_3S_2)_x$  представляет собой черное графитоподобное вещество, нерастворимое во всех обычных растворителях. Продукт, получаемый при низких (менее 373 К) температурах, растворим в кипящем концентрированном растворе NaOH и выпадает в осадок при подкислении. Данные по ИК-спектрам полимера [175, 178—181] несколько разнятся между собой (в случаях [180—181] это объяснено наличием следов влаги при полимеризации), но результаты свидетельствуют о том, что структура  $(C_3S_2)_x$  полностью аналогична  $(C_3O_2)_x$ ; рентгенограммы этих полимеров также похожи. При нагревании  $(C_3S_2)_x$  разложение начинается вблизи 673 К, сопровождаясь выделением  $C_3S_2$ , следов  $CS_2$ , и в остатке оказываются углерод и сера [180]. По другим данным [175], мономер при вакуумном пиролизе не выделяется, наблюдается лишь отщепление  $CS_2$  и остается темно-красный углеподобный продукт, который содержит еще много серы (~39% по сравнению с 64% в  $(C_3S_2)_x$ ).

Спектры ЭПР  $(C_3S_2)_x$ , полученного при 448 К, дают концентрацию спинов  $2,5 \cdot 10^{20}$  спин/г. Термическая обработка полимера в вакууме или атмосфере гелия при температурах до 973 К слабо влияет на интенсивность сигнала ЭПР, а в присутствии воздуха приводит к росту интенсивности сигнала вплоть до температуры ~873 К [130]. Электропроводность  $(C_3S_2)_x$  по порядку величины составляет  $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [175]. Небезынтересно отметить, что в [182] реакцией серы с антраценом при 673 К получен полимер, содержащий 54% S и незначительные количества H и O, что довольно близко к элементному составу  $(C_3S_2)_x$  (см. также [92]). Электросопротивление этого продукта оказалось равным всего  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; какие-либо данные о структуре отсутствуют.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в обзоре полимеры, обладающие системой сопряженных связей, должны принадлежать в основном к полупроводникам. Однако их свойства, особенно электрофизические, исследованы пока недостаточно, и полимеры эти представляются перспективными для дальнейшего изучения и получения на их основе новых материалов с интересными свойствами. Для направленного поиска таких материалов весьма важно знать свойства исходных полимеров. Ясно, однако, что описанные выше свойства следует, скорее всего, относить лишь к отдельным образцам. Нельзя оценить, к примеру, точность измерений электропроводности; несомненно, она невелика из-за неоднородности материалов и поверхностных эффектов. К сожалению, нет надежных способов определения степени полимеризации нерастворимых полимеров. Надежные характеристики могли бы быть получены на монокристаллических образцах. Но принципиальные трудности связаны с тем, что при достижении копланарными блоками сопряжения длины 35—40 звеньев копланарное вступление следующих звеньев в цепь становится энергетически менее выгодным, чем образование нового, не сопряженного с предыдущими, блока [83]. В зависимости от условий синтеза распределение блоков по эффективности сопряжения может существенно изменяться.

Зонная структура рассмотренных полимеров характеризуется тем, что верхняя валентная зона и нижняя зона проводимости имеют  $\pi$ -характер. Поэтому их теоретическое изучение можно основывать на моделях  $\pi$ -электронного приближения. В самой простой из моделей, хюккелевской, характер  $\pi$ -зон  $(\text{CN})_x$  в модификации (II) обсуждался в [183]. Было показано, что в подобных системах альтернирование длин связей, а, следовательно, и резонансных интегралов является несущественным. Более важно то, что различие в электроотрицательностях атомов С и N, описываемое разностью кулоновских интегралов этих атомов, дает главный вклад в энергетическую щель полимера с полностью заполненной  $\pi$ -зоной. Электронная структура  $(\text{CN})_x$  в модификациях (II) и (IV) рассчитана также в рамках расширенного метода Хюккеля с использованием кристаллических орбиталей [184]. Применение такой модели привело в случае (II) к перекрыванию нижней вакантной  $\pi$ -зоны (зоны проводимости) с верхней занятой  $\sigma$ -зоной (валентной), образованной неподеленными парами электронов азота, что дает основное состояние металлического типа.

При обсуждении таких результатов не следует, впрочем, упускать из виду принципиальные дефекты метода, которые указаны, например, Дьюаром [185] и которые особенно значительны для гетероатомных систем рассматриваемого типа. Возможно, полученный результат является артефактом хюккелевской модели. В большем согласии с результатами эксперимента оказывается то обстоятельство, что  $(\text{CN})_x$  со структурой (IV) обнаруживает в тех же расчетах большую устойчивость и энергетическую щель  $\sim 1,4$  эВ полупроводникового типа. Расчет [184] паркетного полимера  $(\text{C}_3\text{N})_x$  также приводит к металлической проводимости, так как вследствие нечетного числа  $\pi$ -электронов в элементарной ячейке валентная верхняя  $\pi$ -зона является частично заполненной. Понятно, что парациан (III) в рамках той же модели должен обладать, как и графит, металлическим характером, что вполне согласуется с экспериментальными данными [76].

По современным представлениям об электронной структуре полисопряженных полимеров [186], упорядоченная система, построенная из сетки графита путем замены некоторых атомов С на атомы В или N, должна быть ферромагнетиком, так как в ней полный спин в основном состоянии бесконечен. Трудности, связанные с созданием подобного рода полимерных ферромагнетиков, недавно были отмечены Бучаченко [187].

Зонная структура остальных полимеров, затронутых в обзоре, по-видимому, не исследовалась. Из общих соображений ясно, что различие величин кулоновских интегралов для атомов С, О и S должно приводить к отсутствию перекрывания валентной и заполненной зон и как следствие — к полупроводниковому характеру полимеров, причем величина энергетической щели в случае  $(\text{C}_3\text{S}_2)_x$  должна быть меньше, чем в случае  $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ .

Уместно высказать ряд соображений о конкретных способах повышения электропроводности рассмотренных полимеров. Из чисто физических методов можно указать на применение высокого давления [188], которое, уменьшая межъядерные расстояния и увеличивая перекрывание атомных орбиталей, приводит к перекрыванию ряда зон, вследствие чего типично полупроводниковая система становится металлической. Любопытный пример такого рода дает элементарная сера [189]. В принципе при этом возможны переходы в структуры с другой кристаллической решеткой. Но более эффективны и практически реализуемы химические методы, как, например, уже упоминавшееся нами интеркалирование. Возможности этого метода чрезвычайно обширны, что можно иллюстрировать следующим. Легирование частично ориентированных пленок по-

лиацетилена  $(\text{CH})_x$  донорами или акцепторами ( $\text{Na}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{AsF}_5$  и др.) повышают проводимость от  $10^{-10}$  до  $10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , т. е. на 12 порядков, причем получаются материалы  $p$ - и  $n$ -типов [190]. Еще более разительны результаты интеркалирования гексагонального нитрида бора  $(\text{BN})_x$ , который при введении  $\text{S}_2\text{N}_6\text{F}_2$  из типичного изолятора становится проводником [191].

Некоторые сопряженные полимеры уже нашли применение в качестве рабочих тел терморезисторов и тензодатчиков, по целому ряду показателей превосходящих обычные промышленные образцы [81]. На основе пленок  $(\text{CH})_x$  разных типов изготовлен [192] высококачественный  $p$ - $n$ -переход, обладающий очень хорошими выпрямляющими свойствами. Таким образом, можно ожидать от интеркалятов полимеров, рассмотрению которых посвящен наш обзор, интересных электрофизических свойств, а в дальнейшем, возможно, и получения новых материалов, существенных для современной технологии. Успехи в этом направлении в значительной степени могут зависеть от получения монокристаллических образцов соответствующих полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Little W. A. Phys. Rev., 1964, v. A134, p. 1456.
2. Garito A. F., Heeger A. J. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 1974.
3. Labes M. M., Love P., Nichols L. F. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 1.
4. Гинзбург В. Л. Успехи физ. наук, 1976, т. 118, с. 315.
5. Булаевский Л. Н. Там же, 1975, т. 116, с. 449.
6. Ubbelohde A. R. Carbon, 1976, v. 14, p. 1.
7. Vogel F. L., Foley C. M. T., Zeller C., Falardeau E. R. Can. J. Mater. Sci. Eng., 1977, v. 31, p. 261.
8. Foley C. M. T., Zeller C., Falardeau E. R., Vogel F. L. Solid State Communs, 1977, v. 24, p. 371.
9. Kobayashi M., Tsukawa I. J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 46, p. 1945.
10. Gay-Lussac L. J. Ann. chim. phys., [1], 1815, v. 95, p. 175.
11. Johnston J. F. M. Edinburgh J. Sci., New Series, 1829, v. 1, p. 75.
12. Johnston J. J. Ann., 1837, B. 22, S. 280.
13. Brotherton T. K., Lynn J. W. Chem. Rev., 1959, v. 59, p. 841.
14. Bolis-Cannella C. Ann. chim., 1954, v. 44, p. 1050.
15. Woolf A. A. J. Chem. Soc., 1953, p. 4121.
16. Perret A., Krawczynski A. Bull. Soc. chim. France, [4], 1932, v. 51, p. 622.
17. Davis T. L., Abrams A. J. J. Proc. Am. Acad. Arts Sci., 1927, v. 61, 437; Chem. Zbl., 1927, Teil 1, 2296.
18. Lehman H.-A., Riesel L., Höhne K., Maier E. Z. anorg. allgem. Chem., 1961, B. 310, S. 298.
19. Yoffe A. D. Proc. Roy. Soc., 1951, v. A208, p. 188.
20. Сейфер Г. Б., Тарасова Э. А., Кузьмина С. Н. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1665.
21. Seel F., Müller E. Chem. Ber., 1955, B. 88, S. 1747.
22. Ott E. Ber., 1919, B. 52, S. 656.
23. Bert L. Compt. rend., 1946, v. 222, p. 1117.
24. Lewis G. N., Keyes D. B. J. Am. Chem. Soc., 1918, v. 40, p. 472.
25. Klason P. J. prakt. Chem., [2], 1886, B. 34, S. 152.
26. Фран. пат. 679179 (1929); C. A., 1930, v. 24, 3865.
27. Schmidt H., Meinert H. Z. anorg. allgem. Chem., 1958, B. 295, S. 173.
28. Troost L., Hautefeuille P. Compt. rend., 1868, v. 66, p. 795.
29. Bircumshaw L. L., Taylor F. M., Whiffen D. H. J. Chem. Soc., 1954, p. 931.
30. Hsueh-Chou Wu., Chin-Ch'ang Chu, Ti-Chieh Ho. K'o Hsueh Pan She., 1963, p. 280; C. A., 1966, v. 64, 2186.
31. Briner E., Wroczynski A. Compt. rend., 1910, v. 151, p. 314.
32. Паушкин Я. М., Полак Л. С., Луник А. Ф., Паталах И. И. ДАН СССР, 1965, т. 164, с. 1065.
33. Hittorf W. Z. phys. Chem., 1892, B. 10, S. 593.
34. Schmidt H., Meinert H. Z. anorg. allgem. Chem., 1957, B. 293, S. 214.
35. Welcher R. P., Berets D. J., Sentz L. E. Ind. Eng. Chem., 1957, v. 49, p. 1755.
36. Cullis C. F., Yates J. G. J. Chem. Soc., 1964, p. 2833.
37. Terwen J. W. Z. phys. Chem., 1916, B. 91, S. 469.
38. Delbrück H. J. prakt. Chem., 1847, B. 41, S. 161.
39. Meyer V., Goldschmidt H. Ber., 1882, B. 18, S. 1161.

40. Lach B. Ibid., 1884, B. 17, S. 1571.
41. Berthelot D., Gaudechon H. Compt. rend., 1912, v. 155, p. 207.
42. Hogness T. R., Ts'ai Liu-Sheng. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 123.
43. Paul D. E., Dalby F. W. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 592.
44. Dresdner R. D., Merritt J., Royal J. P. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1228.
45. Fabian M. E. J. Mater. Sci., 1967, v. 2, p. 424.
46. Gaudechon H. Compt. rend., 1906, v. 143, p. 117.
47. Kondo M. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1954, v. 75, p. 158; C. A., 1954, v. 48, 4983.
48. Сыркина К., Шехтер А. ДАН СССР, 1940, т. 26, 452.
49. Lind S. C., Bardwell D. C. Science, 1925, v. 62, p. 422.
50. Lind S. C., Bardwell D. C., Perry J. H. J. Am. Chem. Soc., 1926, v. 48, p. 1556.
51. Lind S. C., Bardwell D. C. Ibid., 1926, v. 48, p. 1575.
52. Watson J. H. L. J. Phys. Chem., 1947, v. 51, p. 654.
53. Haggart C., Winkler C. A. Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 329.
54. Inoue M., Cottin M. Adv. Mass Spectrum, v. 3, London, 1966, p. 339.
55. Melton C. E., Rudolph P. S. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1594.
56. Kondo M. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1953, v. 74, p. 138; C. A., 1953, v. 47, 5258.
57. Kondo M. Ibid., 1954, v. 75, p. 79; C. A., 1954, v. 48, 4983.
58. Kondo M. Ibid., 1954, v. 75, p. 156; C. A., 1954, v. 48, 4983.
59. Kondo M. Ibid., 1956, v. 77, p. 298; C. A., 1956, v. 50, 9884.
60. Takahashi S. Nippon Kagaku Zasshi. 1958, v. 79, p. 798; C. A., 1959, v. 53, 12064.
61. Kemula W., Lech K. Roczn. chem., 1953, v. 27, p. 527.
62. McElcheran D. E., Wijnen M. H. J., Steacie E. W. R. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, p. 321.
63. Giberson R. C. U. S. At. Energy Comm., 1961, HW-68380; C. A., 1961, v. 55, 20747.
64. Ryan B. A. Ibid., 1964, HW-78948; C. A., 1964, v. 61, 12832.
65. Sidgwick N. V. The Organic Chemistry of Nitrogen. Oxford: Clarendon Press, 1937, p. 299.
66. Rodewald H. J. Chem. Ztg., 1965, B. 89, S. 522.
67. Zernike J. Rec. trav. chim., 1950, v. 69, p. 116.
68. White J. U. J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 459.
69. Bauer S. N., Watt W. S. Ibid., 1966, v. 44, p. 1327.
70. Beck M. T., Caspar V., Coel D. P. Magy. kem. folyoirat, 1979, v. 85, p. 133.
71. White J. U. J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 294.
72. Galvin J. P., Pritchard H. O. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 1035.
73. Pauly H., Waltzinger E. Ber., 1913, B. 46, S. 3129.
74. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
75. Völker T., Zima H. Пат. США 3006756 (1957/61); C. A., 1960, v. 54, 8002.
76. Давыдов Б. Э., Раскина Э. М., Кренцель Б. А. Высокомогл. соед., 1962, т. 4, с. 1604.
77. Селезнева Э. Н., Полак Л. С., Шишкина М. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 1086.
78. Brenner W., Okamoto J. U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Techn. Inform. AD 1968, AD-674766; C. A., 1969, v. 70, 60139.
79. Nechtschein M. Thes. Doct. sci. phys., 1968, Rapp. CEA-3352; C. A., 1969, v. 70, 97350.
80. Марк Г. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1265.
81. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лукин А. Ф., Низова С. А., Органические полимерные полупроводники (Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газовой промышленности, вып. 82). М.: Химия, 1971.
82. Eley D. D., Williams M. R. Symp. Electrical Conductivity in Organic Solids, Durham, N. C. New York — London: Intersci., 1961, p. 257.
83. Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Высокомогл. соед., 1979, т. А 21, с. 963.
84. Полак Л. С., Лукин А. Ф., Нечушкин А. М. Изв. вузов, физика, 1967, с. 147.
85. Хутарева Г. В., Брин Г. П., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А., Красновский А. А. ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 399.
86. Паушкин Я. М., Панченков Г. М., Черных В. Г., Лукин А. Ф., Каушанский Д. А., Дмитриев В. А., Маркович В. Б. ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 835.
87. Peska J., Benes M. J., Wichterle O. Coll. Czech. Chem. Commun., 1966, v. 31, p. 243.
88. Prokopová E. Ibid., 1968, v. 33, p. 4395.
89. Ciusa R. Gazz. chim. ital., 1925, v. 55, p. 385.
90. McNeill R., Weiss D. E., Willis D. Austral. J. Chem., 1965, v. 18, p. 477.
91. Kobe K. J. Chem. Educ., 1931, v. 8, p. 867.
92. Wibaut J. P., Kam E. J. Verslag Acad. Wetenschappen Amsterdam, 1928, v. 37, p. 395; C. A., 1928, v. 22, 2892.
93. Fierce W. L., Sandner W. J. Пат. США 3020246 (1962); C. A., 1962, v. 56, 15675.
94. Fierce W. L., Sandner W. J. Пат. США 3056751 (1962); C. A., 1962, v. 57, 16872.
95. Fierce W. L., Sandner W. J. Пат. США 3057808 (1962); C. A., 1963, v. 58, 3265.

96. Darzens G. *Compt. rend.*, 1912, v. 154, p. 1232.
97. Söderbäck E. *Ann.*, 1919, B. 419, S. 217.
98. Seel F., Wesemann D. *Chem. Ber.*, 1953, B. 86, S. 1107.
99. Audrieth L. F., Brown A. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, v. 52, p. 2799.
100. Feigl F., Caldas A., Ben-Dor L. *Anal. chim. acta*, 1966, v. 36, p. 255.
101. Schenk P. W., Bloching H. *Chem. Ber.*, 1959, B. 92, S. 2333.
102. Kerridge D. H., Mosley M. *Chem. Commun.*, 1968, p. 429.
103. Panzer R. E., Schaer M. J. *Electrochem. Soc.*, 1965, v. 112, p. 1136.
104. Calandra A. J., Martins M. E., Arvia A. J. *Electrochim. Acta*, 1971, v. 16, p. 2057.
105. Pucciarelli F., Cescon P., Heyrovsky M. *Chem. Commun.*, 1974, p. 1020.
106. Scarponi G., Magro C. B., Drago M., Cescon P. *Chim. ind.*, 1977, v. 59, p. 303.
107. Martinez C., Calandra A. J., Arvia A. J. *Electrochim. Acta*, 1972, v. 17, p. 2135.
108. Яковлев В. С. *Укр. хим. ж.*, 1965, т. 31, с. 113.
109. Яковлев В. С. Там же, 1963, т. 28, с. 911.
110. Kaufmann H. P., Liepe J. *Ber.*, 1924, B. 56, S. 2514.
111. Holmes M. J. *Chem. Soc.*, 1926, S. 1690.
112. Bhatnagar S. S., Dunnclyff H. B., Mohammad A. J. *Indian Chem. Soc.*, 1927, v. 4, p. 229.
113. Bhatnagar S. S., Kapur P. L., Khosla B. D. *Ibid.*, 1940, v. 17, p. 529.
114. Söderbäck E. *Ann.*, 1928, B. 465, S. 184.
115. Fehér F., Weber H. *Chem. Ber.*, 1958, B. 91, S. 642.
116. Berchenbach L., Kellermann K. *Ber.*, 1925, B. 58, S. 786.
117. Diels O., Wolf B. *Ber.*, 1906, B. 39, S. 689.
118. Diels O., Meyerheim G. *Ibid.*, 1907, B. 40, S. 355.
119. Klemenc A. *Ibid.*, 1938, B. 71, S. 1625.
120. Edwards M. J., Williams J. M. J. *Chem. Soc.*, 1927, p. 855.
121. Stock A., Stolzenberg H. *Ber.*, 1917, B. 50, S. 498.
122. Ott E., Schmidt K. *Ibid.*, 1922, B. 55, S. 2126.
123. Diels O., Hansen K. *Ibid.*, 1926, B. 59, S. 2555.
124. Haggeloch G., Feess E. *Chem. Ber.*, 1951, B. 84, S. 730.
125. Sterk H., Trüthart P., Ziegler E. *Monatsch. Chem.*, 1970, B. 101, S. 1851.
126. Klemenc A., Wechsberg R., Wagner G. Z. *Elektrochem.*, 1934, B. 40, S. 488.
127. Klemenc A., Wechsberg R., Wagner G. Z. *phys. Chem.*, 1934, B. A170, S. 97.
128. Smith R. N., Young D. A., Smith E. N., Carter C. C. *Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 829.
129. Blake A. R. *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3866.
130. Mrozowski S., Wobshall D. *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1960, v. 57, p. 915.
131. Smith R. N. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, v. 62, p. 1881.
132. Yang N.-L., Snow A., Haubenstock H. J. *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, v. 16, p. 1909.
133. Snow A. W., Haubenstock H., Yang N.-L. *Macromolecules*, 1978, v. 11, p. 77.
134. Diels O., Beckmann R., Tönnies G. *Ann.*, 1924, B. 439, S. 76.
135. Porejko S., Makaruk L., Gabara W. *Polimery*, 1963, v. 8, p. 293.
136. Porejko S., Gabara W. *Ibid.*, 1965, v. 10, p. 197.
137. Ziegler E., Junek H., Biemann H. *Monatsh. Chem.*, 1961, B. 92, S. 927.
138. Schmidt L., Boehm H.-P., Hoffmann U. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 195, B. 282, S. 241.
139. Schmidt L., Boehm H.-P., Hoffmann U. *Ibid.*, 1958, B. 296, S. 246.
140. Daniewska J., Kuźnicki Z. T., Makaruk L., Cieślińska H. *Polimery*, 1974, v. 19, p. 366.
141. Porejko S., Gabara W. *Ibid.*, 1965, v. 10, p. 107.
142. Kappe T., Ziegler E. *Angew. Chem.*, 1974, B. 86, S. 529.
143. Ulrich H. *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*. New York: Acad. Press, 1967, ch. 3.
144. Bayes K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 3712.
145. Bayes K. D. *Ibid.*, 1962, v. 84, p. 4077.
146. Bayes K. D. *Ibid.*, 1963, v. 85, p. 1730.
147. Mullen R. T., Wolf A. P. *Ibid.*, 1962, v. 84, p. 3214.
148. Smith R. N., Smith R. A., Young D. A. *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 145.
149. Wojtczak J., Weimann L. *Roczn. chem.*, 1966, v. 40, p. 1953.
150. Bruns R., Smith D., Devbin J. P. *Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, p. 318.
151. Blake A. R., Hodgson K. E. *J. Chem. Soc., A*, 1966, p. 533.
152. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. *Высокомолекуляр. соед.*, 1976, т. A18, с. 759.
153. Gosselain P. A., Defour P., Vrancken A. *Бельг. пат.* 632558 (1963); *C. A.*, 1964, v. 61, 3227.
154. Wagner G. *Mitt. Chem. Forsch.—Inst. Ind. Österr.*, 1949, B. 3, S. 63; *C. A.*, 1950, v. 44, 413.
155. Ott E. *Ber.*, 1925, B. 58, S. 772.
156. Faucitano A., Meloni S. *Ric. sci. rend. sez.*, 1965, v. A8, p. 163.
157. Rudolph P. S., Lind S. C. *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 33, p. 705.
158. Dondes S., Hardeck P., Weyssenhoff H. *Z. Naturforsch.*, 1964, B. 19A, S. 13.

159. Liuti G., Dondes S., Harteck P. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4056.
160. Михайлов Б. М., Кисилев В. Г., Богданов В. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, p. 1524.
161. Plummer W. T., Carson R. K. Science, 1969, v. 166, p. 1141.
162. Perl T. A. Icarus, 1971, v. 14, p. 252.
163. Plummer W. T., Carson R. K. Astrophys. J., 1970, pt. 1, v. 159, p. 159.
164. Brodie B. C. Ann., 1873, B. 169, S. 270.
165. Hartley W. N. Chem. News, 1906, v. 94, p. 40.
166. Wojtczak J., Weimann L., Konarski J. M. Monatsh. Chem., 1968, B. 99, S. 501.
167. Ziegler E. Angew. Chem., 1960, B. 72, S. 582.
168. Blake A. R., Eeles W. T., Jennings P. P. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 691.
169. Diallo A. O. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1964, v. 61, p. 1409.
170. Kybett B. D., Johnson G. K., Barker C. K., Margrave J. L. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3603.
171. Blake A. R., Hyde A. F. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 1775.
172. Snow A., Yang N.-L., Haubenstein H. Carbon, 1976, v. 14, p. 177.
173. Lengyel B. Ber., 1893, B. 26, S. 2960.
174. Stock A., Praetorius P. Ber., 1912, B. 45, S. 3568.
175. Ginsberg A. P., Lundberg J. L., Silverthorn W. E. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2079.
176. Stadlbauer W., Kappe T. Chem. Ztg., 1977, B. 101, S. 137.
177. Nichols P. M., Simmons N. L., Crockford H. D. J. Elisha Mitchell Sci. Soc., 1936, v. 52, p. 51; C. A., 1936, v. 30, 7457.
178. Steudel R. Z. Naturforsch., 1966, B. 21B, S. 1106.
179. Steudel R. Z. anogr. allgem. Chem., 1968, B. 361, S. 180.
180. Diallo A. O., Dexmier J. H. C. r. Acad. Sci., 1966, v. C263, p. 375.
181. Diallo A. C. Ibid., 1966, v. C263, p. 1200.
182. Bolto B. A., Weiss D. E., Willis D. Austral. J. Chem., 1965, v. 18, p. 487.
183. Chapman D., McLachlan A. D. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2671.
184. Whangbo M.-H., Hoffman R., Woodward R. B. Proc. Roy. Soc., 1979, v. A366, p. 23.
185. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, с. 545.
186. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1835.
187. Бучаченко А. Л. ДАН СССР, 1979, т. 244, с. 1146.
188. Стишов С. М. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, с. 719.
189. Набатов С. С., Дремин А. Н., Постнов В. И., Якушев В. В. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 407.
190. Chiang C. K., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1979, B. 83, S. 407.
191. Bartlett N., Biagioni R. N., McQuillan B. N., Robertson A. S., Thompson A. C. Chem. Commun., 1978, p. 200.
192. Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. Appl. Phys. Letters, 1978, v. 33, p. 18.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького