

УДК 547.314.2 : 542.952.6

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Матнишян А. А., Кобрянский В. М.

Проведен анализ требований, предъявляемых к полимерам с системой сопряжения, которые используются в качестве органических полупроводников. Рассмотрены закономерности ионной, радикальной и стереоспецифической полимеризации ацетилена и его производных. Обсуждены механизмы гибели активных центров при ионной полимеризации и методы получения высокомолекулярных полимеров.

Библиография — 52 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1326
II. Методы полимеризации	1327
III. Заключение	1334

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация ацетилена и его производных — один из основных методов получения полимеров с системой сопряжения (ПСС), которые в настоящее время начинают применяться в качестве органических полупроводников и металлов. Работы по созданию органических полупроводников на основе ПСС можно отнести к двум периодам. В первый период (начало 50-х годов — середина 70-х годов) были синтезированы сотни ПСС различной структуры и накоплен большой экспериментальный материал по их свойствам. Полученные полимеры обладали целым рядом интересных физико-химических и электрофизических характеристик. Некоторые из них нашли практическое применение в качестве термостойких материалов и стабилизаторов термоокислительной деструкции насыщенных полимеров [1—7]. Огромный вклад в развитие этой области внесли работы А. А. Берлина. В этот период были созданы первые полупроводниковые приборы и фоточувствительные материалы. Однако свойства ПСС не удовлетворяли требованиям современной электроники, для которой были необходимы значительно более высокомолекулярные и упорядоченные полимеры, образующие пленки или кристаллы. Поэтому разработанные материалы не нашли широкого практического применения.

Начало второго периода по созданию органических полупроводников и металлов на основе ПСС связано с работами Вегнера, Шираакавы и Хигера.

В 1968—71 гг. в работах Вегнера [8—10] впервые была показана возможность создания полисопряженных монокристаллов на основе замещенных диацетиленов. Полимеризация осуществлялась в твердой фазе при термическом, фотохимическом и радиационном инициировании. Позднее был синтезирован целый ряд монокристаллов полидиацетиленов различной структуры. Изучение электрофизических и оптических характеристик полученных полимеров показало, что их можно использовать в качестве материалов для нелинейной оптики. Было показано также, что они являются полупроводниками с высокой подвижностью носителей заряда. По оценкам разных авторов, подвижность носителей находится в интервале 10^3 — 10^6 см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$.

В 1971—75 гг. Шираакава с сотр. [11—13] впервые синтезировали свободную высокоупорядоченную пленку полиацетиленна на поверхности каталитической системы Al(C₂H₅)₃—Ti(OBu)₄. Авторы показали, что при температуре —78°С образуется пленка в *цис*-форме. Изомеризация в

более стабильную транс-форму происходит или непосредственно в ходе синтеза, или при последующей термической обработке. Полученные пленки обладали металлическим блеском и проводимостью от $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для цис-формы) до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для транс-формы).

В 1977—78 гг. Хигер с сотр. [14, 15] установили, что пленки полиакрилена, допированные сильными донорами или акцепторами электронов, увеличивают свою проводимость на 12 порядков (от $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). На ориентированной пленке полиакрилена, допированной AsF_5 , была получена проводимость $2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Эти работы вызвали огромный интерес физиков и химиков, работающих в области органических полупроводников. В них была показана принципиальная возможность создания органических металлов и полупроводников, сравнимых по свойствам с неорганическими. В этот период число работ по синтезу и исследованию ПСС начинает резко увеличиваться. В настоящее время исследованиями в этой области занимаются многие лаборатории как у нас в стране, так и за рубежом. В последние годы создан целый ряд ПСС, которые при допировании сильными донорами или акцепторами электронов обладают металлической проводимостью. Это полиакрилен [11—15], полифенилен [16—18], полипиррол [19, 20], полифениленсульфид [21, 22], полигептадиин [23]. Вероятно, этот список не полный, поскольку поиск новых полимеров продолжается и в настоящее время. Изучение электрофизических характеристик этих полимеров показало, что в зависимости от природы и концентрации допирующих агентов можно получать полупроводники *n*- и *p*-типа или материалы с металлической проводимостью, которые могут найти практическое применение в качестве новых полупроводниковых приборов, фотопреобразователей энергии, органических аккумуляторов, а в будущем и заменителей металлов.

Анализ литературных данных показывает, что для практического использования в качестве органических полупроводников и металлов ПСС должны удовлетворять определенным требованиям.

1. Полимеры должны быть высокомолекулярными и обладать непрерывной цепью сопряжения.

2. Полимеры должны образовывать пленки или кристаллы, однородность, механические характеристики и чистота которых удовлетворяют требованиям современной электроники.

3. Для получения заданных электрофизических характеристик необходимо введение в полимеры сильных доноров или акцепторов электронов, которые должны быть распределены равномерно по объему материалов.

4. Высокую проводимость можно ожидать только для ПСС, у которых химическая структура и надструктура не препятствуют межмолекулярным взаимодействиям.

5. Созданные материалы должны сохранять свои механические и электрофизические характеристики в течение длительного времени.

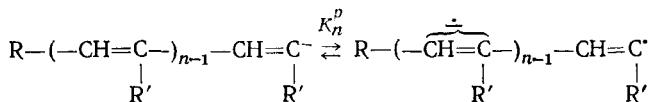
В настоящей работе проводится анализ закономерностей полимеризации ацетилена, его производных, и приводятся некоторые экспериментальные результаты по синтезу ПСС.

II. МЕТОДЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Как уже говорилось, исследования полимеризации мономеров с тройной связью ведутся с конца 50-х годов. В последние годы появился ряд новых оригинальных и обзорных работ по синтезу ПСС [24—29]. Из анализа экспериментальных результатов по получению высокомолекулярных полимеров можно сделать заключение о том, что классические методы ионной и радикальной полимеризации не приводят к получению высокомолекулярных ПСС; последние удается получать только на некоторых комплексных катализаторах и солях металлов переменной валентности.

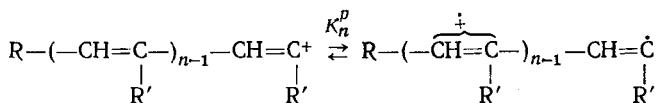
1. Ионная полимеризация

Рассмотрим более подробно механизм ионной полимеризации производных ацетилена. Из собранных в обзоре [24] литературных данных следует, что анионная и катионная полимеризации производных ацетилена приводят к образованию полимеров со степенью полимеризации $n \approx 10$. При изучении анионной полимеризации фенилацетилена в присутствии бутиллития в гексаметилфосфортриамиде нами было показано [30, 31], что низкая молекулярная масса образующегося полифенилацетилена связана с переносом электрона с активного центра на цепь сопряжения:



В результате этой реакции образуется радикал на конце цепи и анион-радикал, делокализованный по цепи сопряжения. В дальнейшем радикал гибнет по линейному или квадратичному механизму, а анион-радикал наблюдается методом ЭПР в течение длительного времени. Константа равновесия этой реакции зависит от величины сродства к электрону образующегося радикала и цепи сопряжения. Сродство к электрону образующегося радикала не зависит от длины цепи, поскольку орбиталь, на которой он расположен, ортогональна орбиталям цепи сопряжения. В то же время сродство к электрону системы сопряжения увеличивается с длиной цепи [32]. Поэтому вероятность переноса электрона (изомеризации активных центров) должна возрастать при увеличении степени полимеризации.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при катионной полимеризации производных ацетилена, с той лишь разницей, что перенос электрона происходит с полиеновой цепи на активный центр с образованием радикала на конце цепи и катион-радикала, делокализованного по системе сопряжения.



Константа равновесия этой реакции зависит от разности потенциалов ионизации полиеновой цепи и образующегося радикала. Потенциал ионизации образующегося радикала не зависит от длины цепи, а потенциал ионизации системы сопряжения уменьшается с возрастанием длины цепи [32]. Поэтому и при катионной полимеризации производных ацетилена вероятность переноса электрона (изомеризации активных центров) должна возрастать при увеличении степени полимеризации.

Значения констант равновесия реакций переноса электрона при анионной и катионной полимеризации ацетилена и фенилацетилена, рассчитанные по данным, приведенным в справочнике [32] приведены в табл. 1. Видно, что анионная и катионная полимеризации ацетилена должны сопровождаться изомеризацией активных центров уже на первых двух-трех звеньях. При полимеризации фенилацетилена изомеризация активных центров должна начинаться при достижении степени полимеризации $n \approx 5-10$. Увеличение степени полимеризации при переходе от ацетилена к фенилацетилену связано с тем, что фенильное ядро стабилизирует ион на конце цепи.

В работе [33] проведен анализ кинетической схемы ионной полимеризации производных ацетилена с учетом реакций изомеризации активных центров. Показано, что молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров описывается следующим уравнением:

$$\rho(n) = f(n) \cdot \left(\prod_{i=1}^n \frac{1}{1 + f(i)} \right) \quad (1)$$

где $f(n) = (k_{\text{обр}}/k_p M) \cdot K_n^p$, $k_{\text{обр}}$ — константа скорости линейного обрыва радикалов, k_p — константа скорости роста цепи, M — концентрация мономера, K_n^p — константа равновесия реакции переноса электрона.

В табл. 2 приведены значения среднечисловой $\bar{\Pi}_n$, средневесовой $\bar{\Pi}_w$, z -средней ($\bar{\Pi}_z$) степени полимеризации и величины отношений $\bar{\Pi}_w/\bar{\Pi}_n$ и $\bar{\Pi}_z/\bar{\Pi}_w$, рассчитанные по уравнению (1) для анионной полимеризации фенилацетилена. Из табл. 2 видно, что, независимо от соотношения констант скорости обрыва и роста цепи, образуются низкомолекулярные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением. Некоторого увеличения молекулярной массы можно добиться уменьшением константы скорости обрыва или введением в молекулу ацетилена заместителя, стабилизирующего ион на конце цепи.

ТАБЛИЦА 1

Константы равновесия переноса электрона

n	Анионная полимеризация		Катионная полимеризация	
	полиацетилен	полифенилацетилен	полиацетилен	полифенилацетилен
2	$7,95 \cdot 10^{-11}$	$7,85 \cdot 10^{-19}$	$2,35 \cdot 10^2$	$7,9 \cdot 10^{-13}$
3	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$6,41 \cdot 10^{-12}$	$5,26 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
4	$1,7 \cdot 10^{12}$	$4,16 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{27}$	$4,55 \cdot 10^{-2}$
5	$4 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$2,2 \cdot 10^1$
6	—	$9,5 \cdot 10^{-4}$	—	$1,05 \cdot 10^3$
7	—	$1,41 \cdot 10^{-2}$	—	$1,59 \cdot 10^4$
8	—	$9,7 \cdot 10^{-2}$	—	$1,1 \cdot 10^5$
9	—	0,312	—	—
10	—	2,16	—	—

ТАБЛИЦА 2

Параметры анионной полимеризации фенилацетилена *

$E_R = 1,6 \text{ эВ}$						$E_R = 1,3 \text{ эВ}$					
$k_{\text{обр}}/k_p M$	$\bar{\Pi}_n$	$\bar{\Pi}_w$	$\bar{\Pi}_z$	$\bar{\Pi}_w/\bar{\Pi}_n$	$\bar{\Pi}_z/\bar{\Pi}_w$	$\bar{\Pi}_n$	$\bar{\Pi}_w$	$\bar{\Pi}_z$	$\bar{\Pi}_w/\bar{\Pi}_n$	$\bar{\Pi}_z/\bar{\Pi}_w$	
10^3	5,805	5,870	5,935	1,011	1,010	3,451	3,523	3,594	1,020	1,020	
10^2	6,675	6,757	6,837	1,012	1,011	3,901	3,929	3,952	1,007	1,006	
10	7,845	7,953	8,059	1,014	1,013	4,084	4,109	4,137	1,006	1,006	
1	9,465	9,619	9,767	1,016	1,015	4,528	4,588	4,646	1,013	1,012	
10^{-1}	11,83	12,06	12,29	1,020	1,019	5,065	5,111	5,157	1,009	1,009	
10^{-2}	15,47	15,88	16,27	1,026	1,024	5,717	5,782	5,846	1,011	1,011	
10^{-3}	21,58	22,38	23,12	1,037	1,033	6,562	6,642	6,720	1,012	1,011	
10^{-4}	32,92	34,75	36,43	1,055	1,048	7,690	7,793	7,849	1,013	1,012	
10^{-5}	56,79	61,69	66,16	1,086	1,072	9,252	9,399	9,541	1,045	1,015	
10^{-6}	114,7	130,0	143,7	1,130	1,105	11,50	11,72	11,94	1,019	1,018	

E_R — средство к электрону радикала, образующегося при переносе электрона.

Из рассмотренной схемы ионной полимеризации следует, что получение высокомолекулярных полимеров возможно только при отсутствии реакций изомеризации активных центров. Одним из возможных путей полимеризации без изомеризации активных центров может быть образование комплексов с системой сопряжения непосредственно в ходе роста цепи. Рассмотрим схему такого процесса на примере катионной полимеризации производных ацетилена. Реакционная система, кроме мономера и инициатора, должна содержать молекулы сильного акцептора электронов, способного образовывать прочные донорно-акцепторные или ион-радикальные комплексы с полиеновой цепью. В этом случае рост цепи сопряжения будет сопровождаться образованием комплексов между макромолекулами и молекулами акцептора, в которых электронная плотность смешена в направлении от полиеновой цепи. Такие макромолекулы не способны отдавать электрон активному центру. Поэтому в присутствии достаточного количества молекул акцептора электронов ка-

тионная полимеризация должна протекать без изомеризации активных центров. Поскольку сильные кислоты Льюиса являются одновременно акцепторами электронов и инициаторами катионной полимеризации, то при осуществлении описанного выше процесса с их участием нет необходимости в использовании инициатора и комплексообразователя различной природы. Полимеризация ведется в присутствии значительных количеств кислот Льюиса, а скорость инициирования регулируется введением определенного количества сокатализатора. Необходимо только, чтобы образование комплексов кислот Льюиса с мономером не препятствовало реакции роста цепи.

Проведение аналогичного процесса возможно и при анионной полимеризации производных ацетилена, но в этом случае в качестве инициатора и одновременно комплексообразователя должны использоваться сильные доноры электронов. Такими соединениями могут быть щелочные металлы.

Анализ модельной кинетической схемы ионной полимеризации с комплексообразованием показывает, что молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров описывается уравнением:

$$\rho(n) = f(n) \cdot \left[\prod_{i=1}^n \frac{(1 + K_{n-i}^k)}{(1 + K_n^k) + f(i)} \right] \quad (2)$$

где K_n^k — константа равновесия комплексообразования. Из уравнения (2) следует, что если константа равновесия комплексообразования K_n^k значительно больше константы равновесия реакции переноса электрона K_n^p , то полимеризация будет протекать без изомеризации активных центров.

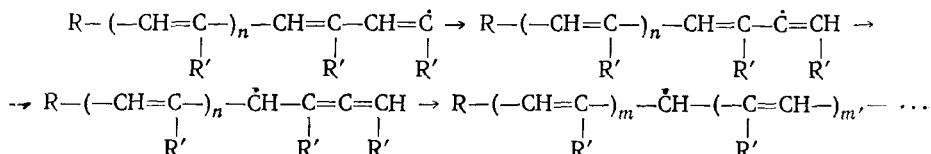
Впервые возможность получения пленок полиацетилена, допированных AsF_5 , непосредственно в ходе синтеза, была показана в 1980 г. в работе [34]. Процесс осуществлялся смешением в газовой фазе ацетилена и AsF_5 при различных давлениях и температурах. Аналогичным способом нами [35, 36] были синтезированы допированные SbF_5 пленки полифенилацетилена и поливинилацетилена с проводимостью до $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; исследование полимеризации винилацетилена в присутствии различных акцепторов показало, что выход полимера падает в следующем ряду: $\text{SbF}_5 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 >$ полифосфорная кислота [35, 36].

Полученные результаты показывают, что ионная полимеризация производных ацетилена в присутствии значительных количеств комплексообразователя перспективна для синтеза органических полупроводников и металлов, поскольку процесс комплексообразования фактически является допированием полимера и позволяет в одну стадию получать высокопроводящие материалы в виде пленок. Такие процессы легко осуществляются технологически и позволяют получать пленки на различных поверхностях.

2. Радикальная полимеризация

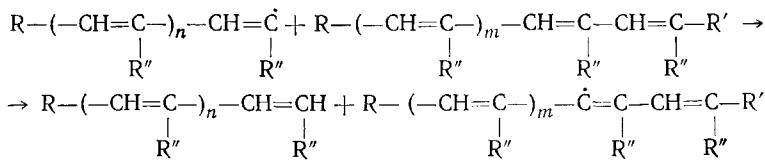
По нашему мнению, процесс радикальной полимеризации производных ацетилена не имеет принципиальных ограничений для образования высокомолекулярных полимеров. Однако известно [6], что ПСС являются эффективными ингибиторами термической и термоокислительной деструкции, т. е. обладают повышенным средством к радикалам. Поэтому при радикальной полимеризации производных ацетилена возможно протекание побочных реакций, наиболее важными из которых являются:

а) внутримолекулярная изомеризация радикала, ведущего цепь:



б) межмолекулярное взаимодействие радикала, ведущего цепь, с со-

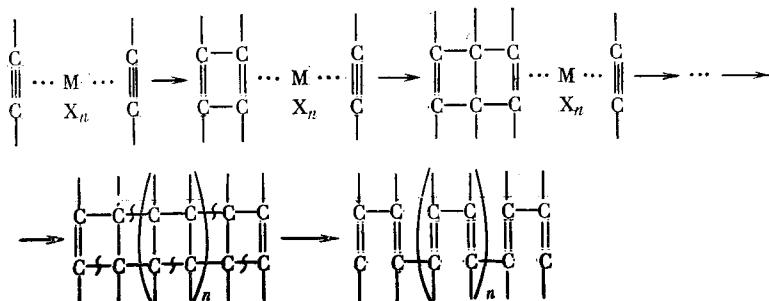
пряженной макромолекулой по механизму присоединения или замещения:



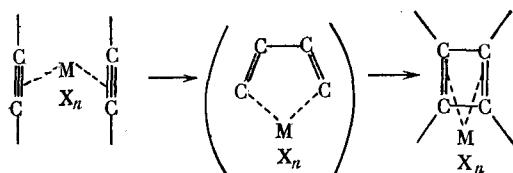
В ходе этих реакций образуются радикалы, делокализованные по системе сопряжения, и рост цепи прекращается. Вклад таких реакций в процесс полимеризации зависит от химической структуры мономера, концентрации, температуры и агрегатного состояния. Вероятно, наиболее подходящим процессом для получения высокомолекулярных полимеров является твердофазная полимеризация при низких температурах, типа полимеризации монокристаллов замещенных диацетиленов. В растворах высокомолекулярные полимеры образуются только в том случае, если полимеризация сопровождается нарушениями в системе сопряжения. Например, полимеризация винилацетиленовых мономеров [37, 38] идет статистически по двойной связи и в положении 1—4. Нарушения в цепи сопряжения позволяют получить полимеры с молекулярной массой 10^4 — 10^6 [39, 40]. Последующая термообработка приводит к перегруппировкам и образованию сопряженного полимера.

3. Полимеризация ацетиленов и его производных на комплексных катализаторах и металлах переменной валентности

В литературе мало данных по этому вопросу, однако имеющиеся результаты позволяют предположить, что и для таких катализических систем возможность получения высокомолекулярных полимеров связана с отсутствием процессов изомеризации активных центров. В работах [41—43] исследовалась полимеризация фенилацетиленов на карбонилах металлов в присутствии различных добавок. Авторы предположили, что рост цепи идет с образованием четырехчленных циклов, которые затем изомеризуются в полисопряженный полимер по следующей схеме:

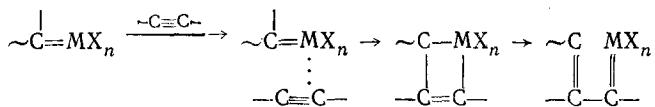


Приведенный механизм базируется на данных по получению циклобутадиеновых комплексов на карбонилах металлов. Например, в работе [47] показано, что дифенилацетилен образует циклобутадиеновый комплекс в присутствии производных трикарбонила железа:



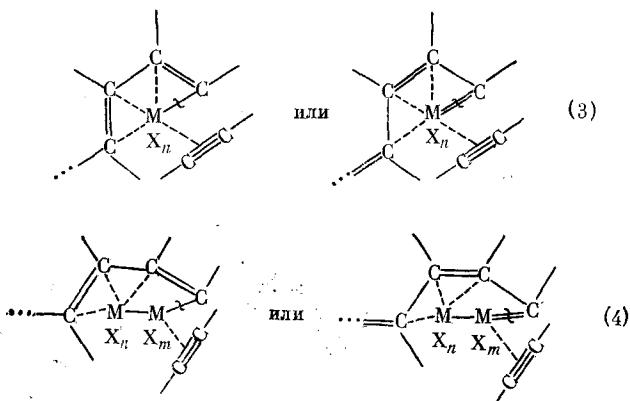
При этом в ходе реакции иногда удается наблюдать промежуточные продукты. Из приведенной выше схемы видно, что получение высокомолекулярных полимеров связано с образованием на первой стадии лестничных несопряженных макромолекул.

Интересный механизм полимеризации предложен в большом цикле работ Масуды с сотр. [28, 29, 45—47]. Авторы изучали полимеризацию производных ацетилена в присутствии различных хлоридов и карбонилов металлов. Показано, что полимеризация фенилацетиlena на $\text{W}(\text{CO})_6$ в CCl_4 под действием УФ-облучения позволяет получать полимеры с молекулярной массой $\bar{M}_n \approx 80000—100000$, а 2-хлорфенилацетилен в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и УФ-облучения образует полимеры с $\bar{M}_w \approx 400\,000$. Эти же авторы показали, что путем подбора растворителя можно получать полифенилацетилен с $\bar{M}_n \approx 100\,000$ и на хлоридах металлов и их комплексах. Предполагалось, что полимеризация идет через стадию образования четырехчленного металлокомплекса, содержащего циклобутенового звена:



По нашему мнению, образование высокомолекулярных полимеров при полимеризации производных ацетилена на комплексных катализаторах и металлах переменной валентности связано со склонностью образующихся полисопряженных макромолекул к формированию донорно-акцепторных комплексов. Уже указывалось, что увеличение длины цепи сопряжения приводит к понижению потенциала ионизации и к росту сродства к электрону макромолекул. Поэтому независимо от природы активного центра и его связи с катализатором, растущая макромолекула также будет стремиться к образованию координационной связи с катализатором. Прочность такой связи должна возрастать с ростом длины цепи.

Для получения высокомолекулярных полимеров необходимо, чтобы образующийся комплекс не препятствовал протеканию реакции роста цепей. В противном случае образуются производные циклобутадиена и бензола или низкомолекулярные полимеры. Схему реакционного комплекса можно изобразить следующим образом:



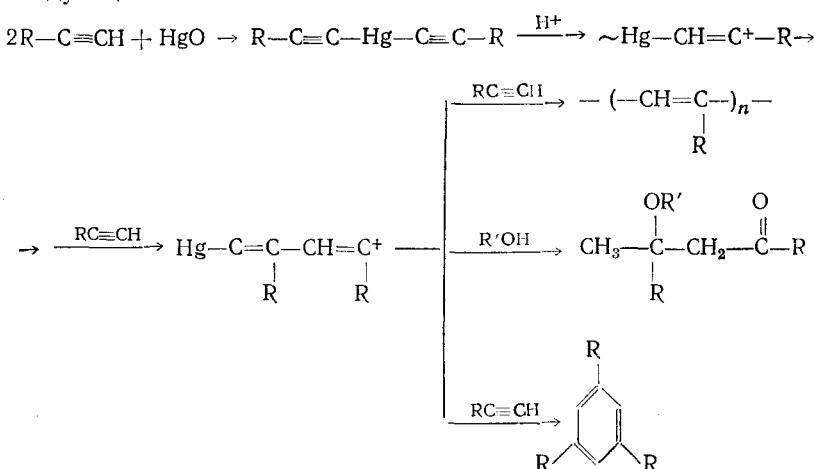
В таком комплексе активный центр закреплен на катализаторе за счет дополнительной координационной связи с сопряженной системой, что препятствует его изомеризации и гибели. Имеющиеся в литературе [48, 49] разрозненные данные о структуре таких комплексов позволяют предположить, что преимущественное образование высокомолекулярных полимеров наблюдается в том случае, когда катализический центр содержит несколько атомов металла (см. схему (4)). Если же катализический центр содержит один атом металла, то образуются низкомолекулярные продукты (см. (3)).

Нами изучалась полимеризация ацетилена, винилацетилена и их производных на солях палладия, на окиси ртути в присутствии кислот Льюиса, на циглеровских и латинжеровских катализаторах [50].

Катализическая система на основе растворимых солей палладия с лигандами (пиридин, диметилформамид) обеспечивает высокий выход полимеров при полимеризации пропаргиловых производных, особенно с электроноакцепторными заместителями [51, 52]. Полимеры, полученные из бромзамещенных пропаргиловых производных и их сополимеров с диэтилбензолом и дивинилэтинилкарбинолом, обладают электропроводностью 10^{-8} — 10^{-4} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. По-видимому, ковалентно связанный атом брома в этих полимерах достаточно лабилен и может отщепляться непосредственно в ходе синтеза, образуя комплексы с системой сопряжения.

Катализическая система, представляющая собой смесь окиси ртути с кислотами Льюиса, инициирует процесс, который сочетает особенности ионной и координационной полимеризации. Она оказалась эффективной в реакции полимеризации ацетилена и его производных. Полимеризация ацетилена на гомогенной катализической системе окись ртути — эфират трехфтористого бора изучалась при различных соотношениях компонентов. На первой стадии образуется растворимый комплекс с максимумом поглощения при 390 нм. При концентрации компонентов 10^{-4} моль/л образование комплекса наблюдается сразу после добавления раствора ацетилена. Полимер выпадает в виде красно-коричневого осадка, чернеющего при стоянии, и содержит остатки катализатора. При полимеризации ацетилена из газовой фазы на нанесенный на подложку слой катализатора удалось вырастить пленки толщиной в несколько миллиметров. Полимеризация винилацетилена на той же катализической системе начинается уже при -70°C . Выход полимера растет с увеличением температуры.

Пропаргильные производные, несмотря на их инертность, полимеризуются почти количественно, причем на первой стадии образуются *бис*-ацетилениды ртути, которые далее катализируют полимеризацию [50]. Полимеризация фенилацетилена также идет через стадию образования *бис*-ацетиленда ртути. Выделенный *бис*-ацетиленид ртути растворим в мономере и имеет высокую катализическую активность. Предполагается, что процесс полимеризации идет по катионному механизму. Образование σ -комплекса ртути с ацетиленовой связью разрывает эту связь и облегчает атаку протона. В упрощенном виде процесс можно представить в виде следующей схемы:



В присутствии спирта удалось выделить димерный продукт обрыва кationa, 1,3-дифенил-3-метоксибутанон-1, что подтверждает справедливость приведенной выше схемы.

В работе [27] показано, что катализическая система $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — NaBH_4 позволяет получать высокоупорядоченный полиацетилен, степень

кристалличности которого выше, чем полученного по методу Шираакавы. На этой системе можно получать¹ пленки полиацетилена любых размеров на различных поверхностях.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в настоящем обзоре данные показывают, что в последние годы произошел качественный скачок в создании органических полупроводников и металлов на основе полимеров с системой сопряжения. Разработаны методы получения полимеров в виде пленок, которые увеличивают свою проводимость на 10—16 порядков при введении сильных доноров или акцепторов электронов. Электрофизические характеристики полиацетилена, полифенилена и некоторых других полимеров уже сегодня позволяют создавать на их основе аккумуляторы, фотопреобразователи и полупроводниковые приборы.

Анализ механизмов ионной, радикальной и стереоспецифической полимеризации производных ацетилена показывает, что гибель активных центров связана с понижением потенциала ионизации и ростом сродства к электрону полимерной цепи. Наиболее перспективными для получения органических полупроводников и металлов являются ионная полимеризация в присутствии комплексообразователя и полимеризация на металлокомплексных катализаторах. Приведенные результаты позволяют предположить, что в ближайшие годы будут разработаны методы получения органических полупроводников, по своим параметрам способных конкурировать с неорганическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутман Ф., Лайонс П. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970.
2. Органические полупроводники. Ред. Каргин В. А. М.: Наука, 1968.
3. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лунин А. Ф., Низов С. А. Органические полимерные полупроводники. М.: Химия, 1971.
4. Богуславский Л. И., Ванников А. В. Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
5. Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
6. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Даудов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
7. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Погосян Э. Т. Арм. хим. ж., 1981, т. 34, с. 342.
8. Wegner G. Z. Naturforsch., 1969, B. B24, S. 824.
9. Wegner G. In: Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals. Ed. Keller H. J. New York: Plenum, 1977, p. 297.
10. Wegner G. Makromol. Chem., 1971, B. 45, S. 85.
11. Shirakava H., Ikeda S. Polym. J., 1971, v. 2, p. 231.
12. Shirakava H., Ito T., Ikeda S. Ibid., 1973, v. 4, p. 460.
13. Ito T., Shirakava H., Ikeda S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 1943.
14. Chiang C. K., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakava H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G. Phys. Rev. Letters, 1977, v. 39, p. 1098.
15. Chiang C. K., Gau S. G., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. Appl. Phys. Letters, 1978, v. 33, p. 188.
16. Baughman R. H., Ivory D. M., Miller G. C., Shaklette L. W., Chance R. R. Organic Coating and Plastic Chem., 1979, v. 30, p. 15.
17. Jones M. B., Kovacic P., Howe R. F. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 235.
18. Naarmann H. J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, p. 84.
19. Diaz A. F., Castillo J. I. Chem. Comms., 1980, v. 9, p. 397.
20. Diaz A. F., Vazquez J. M., Martinez A. J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, p. C125.
21. Rabolt J. F., Clarke T. C., Kanazawa K. K., Reynolds J. R., Street B. C. Chem. Comms., 1980, v. 8, p. 347.
22. Chance R. R., Chaklette L. W., Miller G. G., Ivory D. M., Sowa J. M., Elsenlaufer R. L., Baughman R. H. Ibid., 1980, v. 8, p. 348.
23. Gibson H. W., Bailey F. C., Epstein A. J., Rommelman H., Pochan J. M. Ibid., 1980, v. 10, p. 426.
24. Чайсер М. Г., Радионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 695.
25. Simionescu C. I., Percec V. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1980, v. 67, p. 43.

¹ См.: Кобрянский В. М., Матнишян А. А. Материалы III Всесоюзн. научн. семинара «Ионика твердого тела», Вильнюс, 1983, с. 5.

26. Young R. J., Read R. T., Bloor D., Ando D. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, v. 68, p. 509.
27. Wegner G. Makromol. Chem., Suppl. 4, 1981, B. 182, S. 155.
28. Masuda T., Kuvane Y., Migahimura T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 1043.
29. Masuda T., Takahashi T., Yamamoto K., Migashimura T. Ibid., 1980, v. 20, p. 2603.
30. Кобрянский В. М., Казанцева Е. И., Берлин А. А. VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилена и его производных. Тезисы докл. Баку, 1979, с. 82.
31. Кобрянский В. М., Казанцева А. И., Берлин А. А. Высокомолек. соед., 1960, т. Б9, с. 666.
32. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Ред. Кондратьев В. Н. М.: Наука, 1974.
33. Кобрянский В. М., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам. Тезисы докл. Пассанаури, 1982.
34. Soga K., Kobayashi Y., Ikeda S., Kawakami S. Chem. Commun., 1980, v. 19, p. 1931.
35. Матнишян А. А., Кобрянский В. М., Григорян С. Г. Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам. Пассанаури, 1982.
36. Григорян С. Г., Кобрянский В. М., Арзуманян А. М., Матнишян А. А. Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 000.
37. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Погосян Э. Г. Там же, 1961, т. 34, с. 342.
38. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Кобрянский В. М. Там же, 1982, т. 35, № 3, с. 181.
39. Мацоян С. Г., Морлян Н. М. Изв. АН Арм. ССР, 1963, т. 16, с. 347.
40. Мацоян С. Г., Морлян Н. М., Кноян Ф. С. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, с. 1159.
41. Farona P. F., Lofgren P. A., Woon P. S. Chem. Commun., 1974, v. 7, p. 246.
42. Woon P. S., Farona M. F. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 1749.
43. Navarro F. R., Farona M. F. Ibid., 1976, v. 14, p. 2335.
44. Nakamura A. Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univers., 1962, v. 19, p. 81.
45. Masuda T., Hasegawa K., Higashimura T. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 728.
46. Hasegawa K., Masuda T., Higashimura T. Ibid., 1975, v. 8, p. 255.
47. Masuda T., Kishane Y., Yamamoto K., Higashimura T. Polymer Bulletin, 1980, v. 2, p. 823.
48. Темкин О. Н., Флид Р. М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М.: Химия, 1968.
49. Помогайло А. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН ССР, 1981, с. 249.
50. Григорян С. Г., Давтян М. М., Матнишян А. А. Труды XII Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам. Пассанаури: 1982.
51. Акопян Л. А., Цатурян И. С., Геворкян С. Б., Мацоян С. Г. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 601.
52. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Мацоян С. Г. Высокомолек. соед., 1975, т. А17, с. 2517.

Институт химической физики АН ССР, Москва
Армянский филиал Института химических реактивов
и особочистых химических веществ, Ереван