

УДК 541.64:547.538.7

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЛИГОАРИЛЕНОВ  
С *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛОМ**

***Берлин А. А., Скачкова В. Е., Григоровская В. А.,  
Кузаев А. И., Никитаев А. Т., Некипелов В. М.***

Исследован процесс взаимодействия олигоариленов с *n*-диэтинилбензолом. Проведение реакции при низких концентрациях *n*-диэтинилбензола обеспечило условия, при которых превалирующим является взаимодействие олигоариленов с *n*-диэтинилбензолом, а не гомополимеризация последнего. Показано, что *n*-диэтинилбензол является дифункциональным спивающим агентом по отношению к олигоариленам. Методом ИК-спектроскопии обнаружен *транс*-виниленовый мостик, образующийся в результате взаимодействия *n*-диэтинилбензола с олигоариленом. На основании данных ПМР-спектроскопии сделано предположение о том, что взаимодействию предшествует образование донорно-акцепторного комплекса. С помощью метода ГПХ показано, что неравномерное распределение *n*-диэтинилбензола в цепях олигоариленов связано с возрастанием реакционной способности по мере увеличения  $M_n$  исходного олигоарилена, а также с наличием заместителей в основном ароматическом звене, активирующих реакцию в разветвленное звено. На основании данных ИК-спектроскопии сделано заключение о преимущественном положении заместителя (*n*-диэтинилбензола) в цепях олигоарилена в зависимости от температуры реакции и концентрации *n*-диэтинилбензола.

Полимеры с ароматической системой сопряжения — полиарилены — являются одними из самых термостойких органических полимеров. В настоящее время известен ряд способов получения растворимых и плавких олигоариленов [1—3], которые за счет реакции со специальными спивающими агентами могут быть превращены на стадии переработки в высокомолекулярные пространственно-сетчатые полимеры. В работах [4, 5] в качестве спивающих агентов для ароматических олигомеров рассмотрены *n*-дихлорксилол и *m*-бензодисульфохлорид. Известны также композиции растворимых и плавких полифениленов с теломером на основе *n*-ксилиленгликоля, а также с фенольными смолами [6]. Однако во всех этих случаях отверждение сопровождается выделением побочных продуктов (HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), а в двух последних, кроме того, требуется присутствие кислого катализатора.

Между тем ранее было показано, что олигоарилены и другие олигомеры с системой сопряжения способны к блок-сополимеризации с электроакцепторными непредельными мономерами, в том числе с диэтинильными ароматическими углеводородами, с образованием сетчатых блок-сополимеров [7]. Этот новый тип полиреакций был назван «квазирадикальной полимеризацией», при этом предполагалось, что протекание этого процесса обусловлено каталитическим влиянием содержащихся в олигомерах с системой сопряжения параметрических центров [8].

Несмотря на большой научный и практический интерес, до последнего времени отсутствовали работы, посвященные исследованию механизма протекания указанной выше полиреакции и химической природы образующихся полимеров.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей процесса взаимодействия растворимых и плавких ОА с *n*-диэтилбензолом (*n*-ДЭБ). Отвреждение олигоариленов *n*-ДЭБ представляет собой интерес для получения высокотермостойких пространственно-сетчатых полимеров, так как реакция проходит без выделения побочных газообразных продуктов и приводит к образованию полностью сопряженных структур [9]. Основное внимание в работе уделено исследованию первой стадии процесса, а именно, образованию растворимых продуктов взаимодействия.

В качестве объектов исследования использовали растворимые и плавкие олигоарилены, представляющие собой продукты окислительной катионной дегидрополиконденсации нафталина (ПН), антрацена (ПА) [1], а также сополиконденсации нафталина с бензолом (ПНБ) [2]. Отвреждение проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Нерастворимые продукты реакции выделяли после экстракции растворимой части горячим бромбензолом. ИК-спектры продуктов как в растворе, так и в виде твердых образцов, запрессованных в таблетки с КBr, снимали на приборе UR-20. Содержание этинильных групп в исходных смесях и в растворимых продуктах реакции определяли по изменению в ИК-спектрах интенсивности полосы при  $3300\text{ cm}^{-1}$ , характеризующей валентные колебания  $\equiv\text{C}-\text{H}$  [10]. В качестве растворителя использовали  $\text{CHCl}_3$ . Анализ ИК-спектров твердых образцов проводили в области  $700-900\text{ cm}^{-1}$ , характерной для внеплоскостных деформационных колебаний связей C–H в ароматическом кольце [11]. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу при  $480\text{ cm}^{-1}$ , характеризующую плоскостные колебания углеродного скелета нафтилового ядра [12]. Молекулярные массы определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации [13], в качестве растворителя применяли хлороформ. Препартивное фракционирование растворимых продуктов взаимодействия проводили методом ГПХ, в качестве жидкой фазы использовали ТГФ, а в качестве твердой – дивинилполистирольный гель марки СДВ-п- $10^3$  [14]. Гельхроматографические исследования проводили на хроматографе «Waters» с тремя последовательно включенными колонками, заполненными стирогелеми пористостью 200, 500 и 1000 Å. Элюментом служил ТГФ, скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Для калибровки колонок использовали нафтилин,  $\alpha,\alpha'$ -бинафтил и полинафталины с известной степенью полимеризации, выделенные препартивной ГПХ из исходного ПН. Обсчет хроматограмм и построение функций ММР проводили по методике, использованной в работах [14, 15]. Спектры ПМР снимали на спектрометре «Bruker» SXP-4-100 при  $90\text{ MHz}$ . Измерения проводили при температуре  $-30-30^\circ$ , используя температурную приставку B-ST 100/700. В качестве внутреннего эталона применяли гексаметилдисилоксан, а в качестве растворителя  $\text{CDCl}_3$ .

Процесс взаимодействия олигоариленов с *n*-ДЭБ изучали в диапазоне температур  $100-280^\circ$ . Соответствующие данные по конверсии этинильных групп и накоплению нерастворимых продуктов взаимодействия в системе ПНБ – *n*-ДЭБ приведены на рис. 1. Несмотря на возможность образования *n*-диэтилбензолом гомополимера в данном температурном интервале [16], приведенные ниже факты свидетельствуют о том, что он является эффективным спивающим агентом по отношению к олигоариленам, которые в этих условиях не претерпевают заметных изменений.

Действительно, как видно из рис. 1, *a*, выходы нерастворимых фракций, полученные при  $250-280^\circ$ , в несколько раз превышают содержание *n*-ДЭБ в исходной смеси. Это однозначно указывает на наличие реакции между ПНБ и *n*-ДЭБ. При  $115-160^\circ$  для той же реакционной смеси образуются только растворимые продукты реакции. Анализ ММР этих продуктов позволяет предположить, что в рассмотренных условиях также протекает взаимодействие между олигоариленом и *n*-ДЭБ. Так, из сопоставления гель-хроматограмм исходного ПНБ и продукта, полученного после прогревания его смеси с *n*-ДЭБ при  $160^\circ$ , следует, что для последнего она смешена в сторону высоких молекулярных масс и имеет бимодальный характер (рис. 2, *a*). При этом количество молекул, увеличивших свою массу по сравнению с исходным ПНБ, в  $\sim 2$  раза больше количества введенного *n*-ДЭБ. Наличие второго максимума на кривой 2 (рис. 2, *a*) может быть связано с процессом спивания молекул олигоарилена *n*-диэтилбензолом без потери растворимости. Как показал анализ, доля спитых таким образом молекул от общей массы продуктов взаимодействия составляет 19,2%.

В процессе прогревания данной реакционной смеси при  $160^\circ$  в течение 50 мин.  $\bar{M}_n$  возрастает от 490 для исходной смеси до 1600. Интересно, что при замене ПНБ на химически индифферентный по отношению к *n*-ДЭБ фенил при тех же условиях было получено 4,5% гомополимера *n*-ДЭБ с молекулярной массой 470.

На основании этих данных можно предположить, что вклад гомополимера в структуру продукта взаимодействия при содержании *n*-ДЭБ в смеси, близком к эквимольному, очень незначителен. Действительно, в

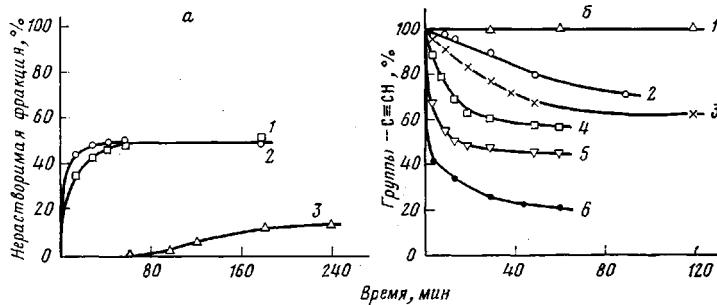


Рис. 1. Кинетические кривые процесса взаимодействия ПНБ с *n*-ДЭБ:

*a* — зависимость выхода нерастворимой в  $C_8H_8Br$  фракции от времени реакции при температурах: 1 — 280, 2 — 250, 3 — 200°; *b* — конверсия *n*-ДЭБ при температурах: 1 — 100, 2 — 115, 3 — 130, 4 — 140, 5 — 160, 6 — 200°. Весовое соотношение ПНБ : *n*-ДЭБ = 88 : 12, ПНБ :  $M_n = 1100$ , т. размягч.  $\sim 236^\circ$

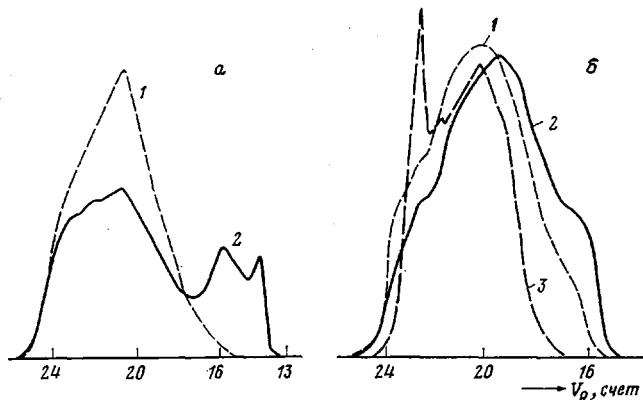


Рис. 2. Данные ГПХ:

*a* — 1 — ПНБ ( $M_n = 1100$ , т. размягч.  $\sim 236^\circ$ ); 2 — продукты термообработки смеси ПНБ : *n*-ДЭБ (88 : 12) при  $160^\circ$ , 60 мин.; 6 — 1 — ПНБ ( $M_n = 1100$ , т. размягч.  $\sim 236^\circ$ ; 2 — продукты термообработки смеси ПН : фенилацетилен (82 : 18) при  $160^\circ$ , 60 мин.; 3 — продукты термической полимеризации фенилацетилен в растворе *n*-ксилола при  $160^\circ$ , 60 мин. (концентрация фенилацетилен 18%)

смеси олигоарилена с *n*-ДЭБ вероятность гомополимеризации должна быть много меньше, чем для модельной смеси с дифенилом, так как в случае олигоарилена *n*-ДЭБ распределен в реакционноспособной по отношению к нему среде; кроме того, молекулярная подвижность системы ниже как вследствие сравнительно высокой температуры размягчения олигоарилена ( $180\text{--}290^\circ$ ), так и в результате комплексообразования, о чём будет сказано ниже.

Однако на основании исследования структуры продуктов реакции олигоарилена как с *n*-ДЭБ, так и с фенилацетиленом нельзя однозначно исключить линейную гомополимеризацию последних, так как идентификация фрагментов линейного гомополимера методами ИК- и ПМР-спектроскопии невозможна вследствие совпадения спектров.

В отличие от линейного гомополимера продукты циклотримеризации этинильных мономеров в исследуемых системах могут быть обнаружены.

Для оценки вероятности протекания побочной реакции циклотримеризации были использованы смеси олигоарилена с фенилацетиленом. Известно, что в процессе термообработки фенилацетилена образуется значительное количество 1,3,5-трифенилбензола [17], который наряду со спектральными методами может быть обнаружен методом ГПХ. Как видно из рис. 2, б на гель-хроматограмме продуктов, полученных при прогревании смеси ПН с фенилацетиленом, отсутствует пик, характерный для 1,3,5-трифенилбензола (счет 22,7), в то время как в контрольном образце полифенилацетилене он имеет достаточно большую интенсивность.

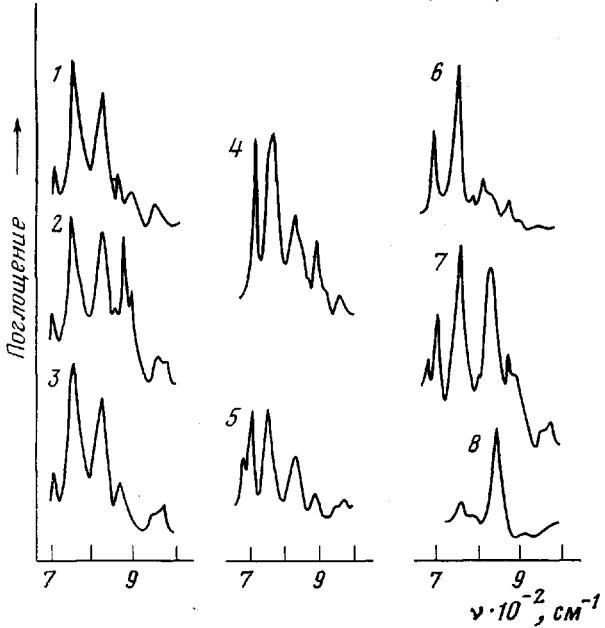


Рис. 3

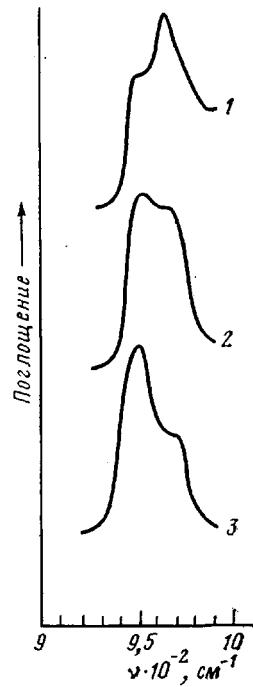


Рис. 4. Изменение интенсивности полосы  $965 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от количества «подшитых» молекул  $n$ -ДЭБ. Число этинильных групп в расчете на 1 звено олигоарилена: 1 - 0,3; 2 - 0,17; 3 - 0,04

Методами ПМР- и ИК-спектроскопии также не удается обнаружить циклотримеры [17].

Таким образом, совокупность приведенных данных подтверждает наличие взаимодействия между олигоариленом и  $n$ -ДЭБ при нагревании.

Смещение гель-хроматограмм продуктов термообработки смесей олигоарилена с фенилацетиленом в сторону более высоких молекулярных масс по сравнению с исходным олигоариленом свидетельствует о том, что фенилацетилен, так же как и  $n$ -ДЭБ, взаимодействует с олигоариленом (рис. 2, б). Однако в случае фенилацетиленена в отличие от  $n$ -ДЭБ гель-хроматограммы не имеют бимодального характера, что свидетельствует об отсутствии процессов сшивания молекул олигоарилена. Интересно, что при прогревании смесей различных олигоариленов с 30% фенилацетиленена

Таблица 1

Конверсия групп  $-C\equiv CH$  при взаимодействии *n*-ДЭБ ([*n*-ДЭБ]=12%) с ПНБ различной степени разветвленности

Свойства ПНБ		$C_B/C_{HF}^{**}$	Конверсия <i>n</i> -ДЭБ (%) за 100 мин. при	
$M_n$	т. размягч., °С		130°	160°
1090	290	0,01	21,5	48
1100	236	0,06	38	56
1100	182	0,34	43	65

\* Определяли по термомеханическим кривым, снятым при постоянно приложенной нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup>.

\*\* Оценивали по методике, предложенной в работе [24];  $C_B$  — доля фенильных звеньев в сополимере,  $C_{HF}$  — доля нафтиловых звеньев.

не наблюдается образования нерастворимых продуктов реакции даже при температуре 250°. Отсутствие «шитых» продуктов реакции позволяет сделать вывод о том, что фенилацетилен по отношению к олигоарилену является монофункциональным реагентом, а *n*-ДЭБ по аналогии должен быть дифункциональным.

Предположению о монофункциональности этинильной группы по отношению к олигоарилену соответствуют результаты исследования ИК-спектров продуктов взаимодействия. В спектрах этих продуктов было обнаружено поглощение в области 965 см<sup>-1</sup>, характерное для структуры  $-CH=CH-$  (*транс*) (рис. 3). Такая структура могла возникнуть за счет реакции так называемого заместительного присоединения. Интенсивность поглощения при 965 см<sup>-1</sup> изменяется симбатно количеству «подшитых» молекул *n*-ДЭБ (рис. 4). Следует отметить, что виниленовый мостик отсутствует в структуре гомополимера *n*-ДЭБ, а также в продуктах термообработки исходных олигоариленов. Следовательно, он мог возникнуть только за счет реакции взаимодействия олигоарилена с *n*-ДЭБ.

Такого рода процессы с передачей атома Н наблюдали ранее при взаимодействии олигомеров с системой сопряжения с радикалами [18–21]. В свою очередь для ацетиленовых производных характерны реакции с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (спирты, тиолы, амины), сопровождающиеся его миграцией [22]. С предположением о миграции водорода из ароматической системы олигоарилена согласуется тот факт, что скорость реакции взаимодействия зависит от подвижности атомов водорода в ароматическом звене олигомера. Как следует из рис. 5, скорость конверсии групп  $-C\equiv CH$  уменьшается в ряду ПА>>разветвленный ПНБ>малоразветвленный ПНБ>ПН. Для оценки реакционной способности ПНБ с различной степенью разветвленности был исследован ряд ПНБ, свойства которых приведены в табл. 1.

Под степенью разветвленности в случае ПНБ подразумевается содержание фенильных звеньев в цепи олигоарилена. Увеличение конверсии групп  $-C\equiv CH$  при переходе от малоразветвленных ПНБ к разветвленным является подтверждением более высокой подвижности атомов водорода в фенилзамещенных нафтиленовых звеньях, что согласуется с представлениями, развиваемыми в работе [23].

Таким образом, реакционная способность олигоарилена по отношению к *n*-ДЭБ в значительной степени определяется подвижностью атомов водорода в ароматическом звене.

Можно было предположить, что решающее влияние на процесс миграции атома водорода из ароматического ядра в этинильную группу *n*-ДЭБ оказывает предшествующее образование донорно-акцепторного комплекса. Известно, что полимеры и олигомеры с системой сопряжения характе-

ризуются высокой склонностью к комплексообразованию [8, 25]. Для исследования комплексообразования был использован метод ПМР-спектроскопии.

На рис. 6 приведена зависимость величины химического сдвига протона этинильной группы *n*-ДЭБ от концентрации донора. В качестве доноров были использованы ПА, ПН, ПНБ. Константы комплексоустойчивости для этих систем лежат в пределах  $0 < K < 0,67 \text{ л/моль}$ , а энталпия комплексообразования, определенная в случае ПА, составляет  $\sim 2 \text{ ккал/моль}$ . Можно ожидать, что обнаруженный в растворе комплекс в еще большей степени проявляется в конденсированной фазе. Интересно,

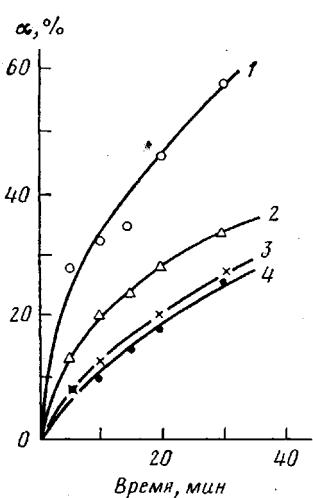


Рис. 5

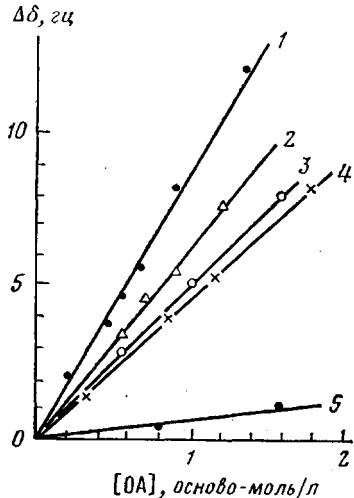


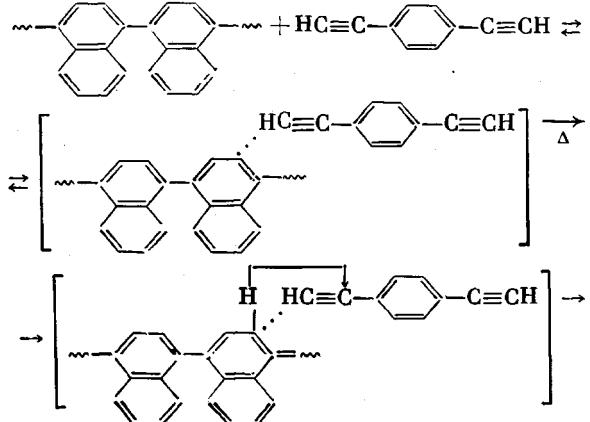
Рис. 6

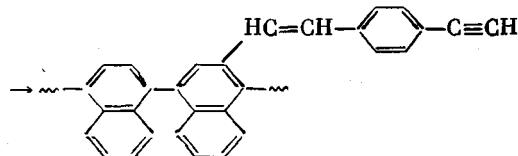
Рис. 5. Конверсия  $\alpha$ -п-ДЭБ при 150° в смесях со следующими олигоариленами: 1 — ПА ( $M_n=670$ , т. размягч. ~140°); 2 — ПНБ ( $M_n=1000$ , т. размягч. ~152°); 3 — ПНБ ( $M_n=1100$ , т. размягч. ~236°); 4 — ПН ( $M_n=1100$ , т. размягч. ~180°). Содержание п-ДЭБ в исходной смеси 1 моль на 4,8 звена олигоарилена.

Рис. 6. Зависимость величины химического сдвига протона этинильной группы  $n$ -ДЭБ от концентрации донора (олигоарилена (ОА)): 1, 2 — ПА ( $M_n=1410$  и 670 соответственно), 3, 5 — ПН ( $M_n=1200$  и 600 соответственно), 4 — ПНБ ( $M_n=1100$ )

что величина химического сдвига (рис. 6) коррелирует с данными по конверсии групп  $C\equiv CH$  для олигоарилена с различной природой мономерного звена (рис. 5).

Общую схему реакции взаимодействия олигоарилена с *n*-ДЭБ в случае невысоких концентраций последнего в исходной смеси можно изобразить следующим образом:





В соответствии с представлениями, развивамыми одним из нас, реакции такого типа могут катализироваться парамагнитными центрами, содержащимися в исходном олигоарилене [8, 18–20, 25]. При достаточно высоких концентрациях *n*-ДЭБ в реакционной смеси, по-видимому, возможно образование значительного количества блоков гомополимера *n*-ДЭБ. В этом случае взаимодействие можно рассматривать как обрыв цепей гомополимера *n*-ДЭБ на ароматических звеньях олигоарилена.

Эффективная энергия активации взаимодействия ПНБ с *n*-ДЭБ при весовом соотношении компонентов 88:12 составляет 26 ккал/моль. Эта величина рассчитана на основании данных по конверсии *n*-ДЭБ в температурном интервале 115–160° (рис. 1, б).

Известно, что олигомеры с системой сопряжения представляют собой полидисперсные системы с набором молекул, различающихся между собой величиной  $\bar{M}_n$  и, следовательно, степенью сопряжения [25]. В работе [26] теоретически показано, что реакционная способность полиенов в реакциях присоединения увеличивается с ростом длины цепи, приближаясь к пределу при  $n > 8$  (экспериментальных работ, в которых реакционная способность рассматривалась бы в зависимости от длины цепи сопряжения олигомера, очень мало). На примере реакции с дифенилпиррилгидразилом была показана неодинаковая реакционная способность фракций полифенилацетилена различной молекулярной массы [27]. Ранее было установлено влияние длины цепи сопряжения на реакционноспособность олигоариленов в процессе взаимодействия с перекисными радикалами [28], межмолекулярной дегидрополиконденсации [24], а также электрофильного замещения при сульфировании [29]. Представляло интерес исследовать влияние  $\bar{M}_n$  на реакционную способность олигоариленов по отношению к *n*-ДЭБ.

Исследование узких фракций растворимых продуктов реакции ПНБ с *n*-ДЭБ, полученных методом препаративной ГПХ, показало, что распределение этинильных групп по фракциям неравномерно (табл. 2). На долю первых трех фракций приходится лишь 34,8% от общего веса продуктов взаимодействия, а содержание в них привитых этинильных групп состав-

Таблица 2

Анализ фракции растворимого продукта взаимодействия ПНБ с *n*-ДЭБ  
(Содержание *n*-ДЭБ в исходной смеси 12%, температура реакции 160°,  
время 90 мин.)

Фракция, №	Содержание фракций, вес. доли	Содержание * группы $\text{C}\equiv\text{CH}$ в расчете на одно звено олигоарилена	$\frac{D_{705}^*}{D_{480}}$	Анализ фракций методом ГПХ			
				$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	содержание высокомолекулярной составляющей при бимодальном распределении, вес. доли
1	4,9	0,30	1,5	7800	4050	1,92	90,3
2	13,7	0,23	0,8	5280	3006	1,76	76,6
3	16,2	0,17	0,8	3670	1910	1,92	46,0
4	13,0	0,07	0,8	1100	940	1,06	Следы
5	18,5	0,04	0,8	860	780	1,10	0,0
6	16,9	0,04	0,7	850	790	1,08	0,0
7	16,8	0,02	0,5	575	440	1,30	0,0

\* По данным ИК-спектроскопии.

ляет 91,5 %. Каждая из этих фракций содержит частично спицые, но не потерявшие растворимости продукты, о чем свидетельствует бимодальный характер кривых ММР. Очевидно, что в состав продуктов, ответственных за высокомолекулярную составляющую кривых ММР, вошли наиболее реакционноспособные фракции исходного олигоарилена. Из сопоставления хроматограмм исходного ПНБ и продукта взаимодействия его с *n*-ДЭБ (рис. 2, *a*) видно, что в реакции присоединения может участвовать уже тример, которому соответствует счет 22,6, однако по мере увеличения молекулярной массы доля вступающих в реакцию молекул исходного слигоарилена существенно увеличивается. Согласно данным табл. 2, во фракциях 4—7, не имеющих в своем составе частично спицых продуктов, содержание этинильных групп падает по мере уменьшения молекулярной массы фракции.

Следует отметить и тот факт, что первая фракция, содержащая наибольшее количество фрагментов на основе *n*-ДЭБ, характеризуется высоким содержанием фенильных циклов, которые составляют боковые разветвления цепи ПНБ. Количество фенилов оценивали по изменению относительной интенсивности полосы ИК-спектра при  $705 \text{ см}^{-1}$  [30]. Очевидно, что паряду с молекулярной массой наличие фенилзамещенных звеньев также является фактором, существенным образом влияющим на реакционную способность олигоарилена.

Более высокая реакционная способность высокомолекулярных фракций олигоарилена проявляется, по-видимому, и на стадии комплексообразования. Действительно, из рис. 6 видно, что величина химического сдвига для протона этинильной группы *n*-ДЭБ, комплексующегося с ПА и ПН, увеличивается с ростом молекулярной массы донора.

Таким образом, неравномерность распределения этинильных групп по макромолекулам полидисперсного олигоарилена, вероятно, связана с увеличением реакционной способности по мере возрастания молекулярной массы олигомерных молекул, а также с активирующим влиянием заместителей в мономерном звене олигоарилена.

Наряду с приведенными выше данными по исследованию растворимых продуктов реакции представляло интерес исследовать методом ИК-спектроскопии структуру нерастворимых продуктов взаимодействия олигоарилена с *n*-ДЭБ, полученных при температурах 200—250°, что позволяет определить преимущественное положение заместителя (*n*-ДЭБ) в цепи олигоарилена при варьировании температуры реакции и соотношения компонентов. При сравнительно низкой температуре реакции и малом содержании спивающего агента можно ожидать присоединения *n*-ДЭБ лишь по наиболее реакционноспособным положениям цепи олигоарилена. Повышение температуры, а также содержания *n*-ДЭБ, по-видимому, должно приводить к реализации замещения и в другие положения ароматических ядер.

Прежде чем перейти к анализу ИК-спектров следует еще раз подчеркнуть, что синтез рассмотренных ниже продуктов не сопровождался какими-либо побочными конденсационными процессами, о чем свидетельствует идентичность элементов состава нерастворимых фракций и смеси исходных реагентов, а также отсутствие выделения водорода в ходе реакции.

Относительные оптические плотности для основных полос исследуемых продуктов приведены в табл. 3, а ИК-спектры — на рис. 3. Из анализа данных табл. 3 можно сделать вывод о том, что при температуре 200° и концентрации *n*-ДЭБ 8 % заметную долю составляет замещение по концевым нафтильным группам. Увеличение относительной интенсивности полосы  $857 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о реакции в орто-положение  $\alpha$ -нафтильной группы. Возрастание относительной интенсивности полосы  $817 \text{ см}^{-1}$  может быть связано как с замещением в *пара*-положение той же группы, так и с поглощением *n*-ДЭБ. В случае ПА уменьшение величины

Таблица 3

Исследование ИК-спектров нерастворимых фракций продуктов взаимодействия олигоарилена с *n*-ДЭБ

(Время реакции 3 часа. Характеристики олигоарилатов: ПН —  $\bar{M}_n=1100$ , т. размягч.  $\sim 180^\circ$ ; малоразветвленный ПНБ —  $\bar{M}_n=1100$ , т. размягч.  $\sim 236^\circ$ ,  $C_B/C_{\text{нф}}=0,06$ ; разветвленный ПНБ —  $\bar{M}_n=1000$ , т. размягч.  $\sim 126^\circ$ ,  $C_B/C_{\text{нф}}=0,94$ ; ПА —  $\bar{M}_n=670$ , т. размягч.  $\sim 138^\circ$ )

Образец	Содержание <i>n</i> -ДЭБ в исходной смеси, вес. %	T, °C	Относительные оптические плотности *			
			$D_{817}/D_{480}$	$D_{857}/D_{480}$	$D_{890}/D_{480}$	$D_{894}/D_{740}$
ПН	—	—	1,7	0,4	0,5	—
Продукты его взаимодействия с <i>n</i> -ДЭБ	8	200	2,2	0,7	0,9	—
	13	200	2,3	0,6	0,5	—
	8	250	2,6	0,4	0,7	—
	13	250	2,1	0,4	0,5	—
Малоразветвленный ПНБ	—	—	2,2	0,5	—	—
Продукты его взаимодействия с <i>n</i> -ДЭБ	8	250	2,8	0,6	1,3	—
	12	250	2,9	—	—	—
Разветвленный ПНБ	—	—	2,0	—	1,4	—
Продукт его взаимодействия с <i>n</i> -ДЭБ	8	250	2,7	—	0,4	—
ПА	—	—	—	—	—	0,6
Продукты его взаимодействия с <i>n</i> -ДЭБ	13	200	—	—	—	0,3
	13	250	—	—	—	0,5

\* Полосы в ИК-спектрах относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям, характеризующим:  $817 \text{ см}^{-1}$  — два рядом стоящих атома водорода в 1,4-дизамещенном нафталиновом ядре;  $857 \text{ см}^{-1}$  — два рядом стоящих атома водорода в  $\beta$ -замещенном нафтиле;  $880$ — $890 \text{ см}^{-1}$  — один изолированный атом водорода в замещенном нафталиновом кольце;  $894 \text{ см}^{-1}$  — атом водорода в мезо-положении антраценового ядра;  $740 \text{ см}^{-1}$  — четыре рядом стоящие атомы водорода в боковом кольце антраценового ядра [30].

$D_{894}/D_{740}$  для продукта, полученного при  $200^\circ$ , по сравнению с  $250^\circ$ , а также — с исходным ПА может быть связано с преимущественной реакцией по концевым антильным группам при  $200^\circ$ . Наряду с реакцией по концевым группам при данных условиях идет замещение и в другие положения ароматических ядер. Так, для продуктов, полученных при  $200$  и  $250^\circ$  при концентрации *n*-ДЭБ 8%, интенсивность поглощения в области  $890 \text{ см}^{-1}$  возрастает по сравнению с исходным олигоариленом. Для продуктов, полученных при  $250^\circ$ , как в случае ПН, так и мало разветвленного ПНБ, кроме того, появляется интенсивная полоса в области  $880 \text{ см}^{-1}$ . Обе эти полосы характеризуют один незамещенный атом водорода в ароматическом кольце, и появление их, по-видимому, связано с реакцией в нафтиленовое звено. Однако с увеличением концентрации *n*-ДЭБ в исходной смеси до 12—13% интенсивность этих полос падает. Такая закономерность, очевидно, связана с тем, что изолированные СН-группы ароматического ядра, возникающие в ходе реакции, обладают высокой реакционной способностью, поэтому при достаточно большой концентрации *n*-ДЭБ реакция идет по этим, возникающим в ходе процесса, реакционноспособным положениям. Таким образом, возможно присоединение двух молекул *n*-ДЭБ в одно нафталиновое ядро. Это может увеличивать неравномерность распределения этинильных групп в цепях олигоарилена, вызванную различными значениями  $\bar{M}_n$  исходных фракций.

Интересно, что в случае разветвлений ПНБ поглощение при  $880$ — $890 \text{ см}^{-1}$  в продуктах реакции, напротив, уменьшается по сравнению с исходным олигоариленом, что также свидетельствует о преимущественной реакции в разветвленное нафтиленовое звено.

Таким образом, реакционная способность нерастворимых промежуточных звеньев, по-видимому, ниже, чем концевых нафтильных и ан-

трильных, а также промежуточных звеньев с заместителем, активирующим присоединение в то же самое ароматическое кольцо.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, Авт. свид. № 298613; Бюлл. изобретений, 1971, № 11.
3. N. Bilow, L. D. Miller, J. Macromolec. Sci., A1, 183, 1967.
4. L. Phillips, Plastic Inst. Trans. and J., 32, 298, 1964.
5. G. R. Ensor, F. Long, R. J. Roberts, Brit. Polymer J., 2, 264, 1970.
6. N. Bilow, L. J. Miller, J. Macromolec. Sci., A3, 501, 1969.
7. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Е. И. Лиогонький, Докл. АН СССР, 144, 1316, 1962.
8. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Сб. Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 238.
9. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, О. Г. Сельская, М. А. Масенкис, И. П. Хорошилова, Авт. свид. 473727; Бюлл. изобретений, 1975, № 22.
10. М. Г. Чусер, В. Д. Ермакова, О. Б. Мищенко, В. А. Гунова, М. И. Черкашин, Арм. химич. ж., 26, 608, 1973.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 97.
12. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений, Новосибирск, «Наука», 1971, вып. 2, стр. 5.
13. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
14. В. В. Евреинов, В сб. Гель-проникающая хроматография, ИХФ АН СССР, 1974, стр. 61.
15. А. И. Кузаев, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., А17, 1327, 1975.
16. М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2450.
17. И. Д. Калихман, И. М. Щербакова, М. И. Черкашин, Г. И. Банцырев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1848.
18. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, 154, 627, 1964.
19. В. А. Вонсяцкий, Г. И. Каляев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 304.
20. А. А. Берлин, Р. И. Белова, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., Б10, 366, 1968.
21. А. А. Берлин, В. М. Кобрянский, В. М. Мисин, Высокомолек. соед., Б14, 668, 1972.
22. Г. Г. Вийе, Химия ацетилена, «Наука», 1973, стр. 134.
23. В. В. Некрасов, Докл. АН СССР, 208, 614, 1973.
24. W. A. Grigorowskaja, O. G. Selskaja, N. J. Astrachanzewa, A. A. Berlin, Plaste und Kautschuk, 21, 897, 1974.
25. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
26. А. А. Овчинников, В. А. Тихомиров, Кинетика и катализ, 15, 508, 1974.
27. А. А. Берлин, С. И. Басс, Р. Н. Белова, Н. Г. Сацко, Высокомолек. соед., Б9, 539, 1967.
28. А. П. Фирсов, В. А. Григоровская, Н. В. Пажитнова, А. А. Иванов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 1881, 1973.
29. В. А. Григоровская, А. А. Берлин, Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по олигомерам, Алма-Ата, 1979.
30. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., А12, 1497, 1970.

ON THE INTERACTION OF OLIGOARYLENES WITH *n*-DIETHYLBENZENE

Berlin A. A., Scatshkova B. K., Grigorovskaya V. A., Kuzairov A. I.,

Nikitairov A. T., Nekipelov V. M.

S u m m a r y

The interaction process of oligoarylenes with *n*-diethylbenzene is investigated. By conducting of the reaction under low concentration the conditions are made for which the main is the interaction of oligoarylenes with *n*-diethylbenzil without homopolymerization of latter one. It was shown that for the oligoarylenes the *n*-diethylbenzene is a difunctional crosslinking agent. Using the IR-method, the *trans*-vinylic bridge forming as the result of the interaction is found. After the NMR-data it is assumed that the formation of donor-acceptor complex takes place earlier than the reaction of interaction. Using the GPC method it is shown that the irregular distribution of *n*-diethylbenzene units along the chains of oligoarylenes is conditioned by the increase of the reactivity with increase of  $\bar{M}_n$  of initial oligoarylene and so with the presence of substituent in the basic aromatic chain activating the reaction into crosslinked chain. Basing on the IR-data, the conclusion about the predominant position of *n*-diethylbenzene in the oligoarylenes chains, which depends on the reaction temperature and the concentration of *n*-diethylbenzene is made.

---