

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ И СООЛИГОМЕРОВ ТОЛАНА

Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Глотова Ю. К.,
Кононенко Н. Э., Ванников А. В., Журавлева Т. С.,
Тамеев А. С., Батенгина Н. В., Тугов Н. И.

В настоящее время значительно возрос интерес к синтезу высокомолекулярных соединений с сопряженными связями. При этом значительное число такого рода полимеров, в частности полиариленов и полиариленполиленов [1, 2], получают с использованием реакции окислительной дегидрополиконденсации.

Имеется сообщение о синтезе высокомолекулярных соединений дифенилацетилена, дифенилбутадиена, стильбена, дифенилбутадиена с кратными связями в цепи, полученных в присутствии AlCl_3 в среде пентата или сероуглерода [3]. Нам казалось интересным синтезировать полимеры толана и его сополимеры с бензолом, толуолом, ксиолом. Такие полимеры, на наш взгляд, могут представлять интерес не только как системы, обладающие делокализованными электронами, но и как макромолекулярные лиганды с двумя различными координационными центрами (бензольными ядрами и тройными связями) для получения π -комплексов различных переходных металлов. В качестве окислителя и растворителя для получения политолана использовали нитробензол.

К раствору толана в нитробензоле добавляли постепенно по порциям AlCl_3 в мольном соотношении 1 : 2. Реакционную массу перемешивали в течение 8 ч при 60–70°. Образовавшийся олигомер высаживали в 10-кратное количество спирта, промывали от катализатора большим количеством воды, затем спиртом и переосаждали из хлороформа в гексан; выход 74% (от теории); $M=2600$.

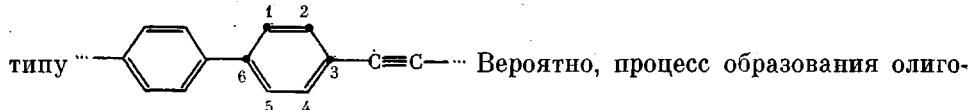
Сополимеры толана и бензола, толана и толуола, толана и ксиола при мольном соотношении исходных мономеров 1 : 2 получали в присутствии окислителя CuCl_2 . В результате были выделены в основной своей массе растворимые в обычных растворителях коричневые порошки с выходами до 75% и $M=1000–2700$.

Сопоставление ИК-спектров полученных олигомеров показало, что все они имеют полосы поглощения в области 820–840 cm^{-1} , характерные для *n*-замещенных бензольных колец. В УФ-спектрах образцов появляются широкие полосы с максимумами 280–299 и 360–370 нм, характерными для связей $-\text{C}\equiv\text{C}-$ толана. Определение иодных чисел продуктов показало, что все они, как и взятый для сравнения толан, присоединяют бром в количестве, примерно равном двум атомам галогена на одну тройную связь. В условиях бромирования олигомеров в кипящем CCl_4 [4] количество галогена, вступившего в реакцию, составляет 42–45% от теории. При этом сам толан в подобных условиях бромируется на 48–49%, т. е. 1 моль толана присоединяет не 2, а 1 моль Br_2 .

Взаимодействие образцов с *n*-бромусункцинимидом NBS в среде ДМСО убедительно подтверждает факт наличия тройных связей в полученных системах. В ИК-спектрах продуктов реакции олигомеров обнаружены по-

лосы поглощения, характерные для кетонов. При этом, как и следовало предполагать, последние легко присоединяли фенилгидразин с образованием фенилгидразона. Как известно [5], NBS избирательно реагирует с тройными и двойными кратными связями; первые он селективно окисляет до кетонов, в то время как вторые бромирует.

В спектрах ПМР олигомеров, как и в работе [3], наблюдаются весьма широкие, а потому неинформативные сигналы протонов. Между тем в спектрах ЯМР ^{13}C образцов наряду с резонансными сигналами незамещенных атомов углерода фенильных ядер (128,82, (1), 132,28 м.д. (2)) имеются сигналы 121,2 (3) и 141,4 м.д. (6), которые соответственно можно отнести к углеродным атомам бензольных колец, связанных в *n*-положениях, с одной стороны, с $-\text{C}\equiv\text{C}-$ связью, а с другой — дифенильным ядром по



меров и сополимеров толана осуществляется не по механизму переарилирования, возможному в присутствии AlCl_3 [6], а по пути окислительной дегидрополиконденсации.

Полученные олигомеры размягчаются при 100–150°. При нагревании в динамическом режиме в аргоне до 900° они теряют до 30–35% своего веса. Однако после предварительной термообработки образцов при 300° в течение 1 ч на воздухе их потери веса в изотермическом режиме на воздухе при 350 и 400° в течение 3 ч соответственно составляют 5 и 12%. Вероятно, структурируясь за счет тройных связей, образцы образуют весьма термостабильные продукты. Следовало предполагать, что полученные олигомеры как сопряженные системы (одновременное присутствие в макромолекуле кратных связей и фенильных ядер) могут представлять интерес для создания материалов, обладающих фотопроводниками свойствами. В этой связи была исследована электропроводность олигомеров в режиме стационарных токов и в электрофотографическом режиме. При этом квантовый выход фотогенерации носителей заряда достигал $0,8 \cdot 10^{-5}$ ($\lambda_{\text{возб}}=313$ нм) — $0,7 \cdot 10^{-5}$ ($\lambda_{\text{возб}}=578$ нм) при напряженности электрического поля $E=0,6 \cdot 10^6$ В/см.

Темновая σ_t и фотопроводимость σ_ϕ политолана и его смесей с хлоранилом

Соединение	σ_t	σ_ϕ
	$\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	
Политолан	$0,85 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$
Хлоранил	$3,86 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
Политолан – хлоранил	$1,53 \cdot 10^{-15}$	$0,69 \cdot 10^{-12}$

Произведение дрейфовой подвижности μ свободных носителей (дырки) на время их жизни между захватами на ловушки τ составляет $\mu\tau \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{В}$. Эти результаты подтверждают тот факт, что фотопроводимость полимеров с системой сопряженных связей обычно невелика [7].

Образцы (полимер — акцепторная добавка) готовили методом термического напыления смеси олигомера толана и хлоранила в вакууме. В таблице представлены некоторые результаты величины темновой проводимости σ_t и фотопроводимости σ_ϕ при возбуждении монохроматическим светом ($\lambda=380$ нм) с интенсивностью $1,0 \cdot 10^{-3}$ Вт/см² для пленок политолана,

низкомолекулярного акцептора электронов (хлоранила) и системы полимер:акцептор (1:1).

Следует отметить, что темновая проводимость системы политолан — хлоранил превышает проводимость исходного полимера, но ниже проводимости хлоранила. Между тем фотопроводимость системы олигомер — хлоранил существенно возрастает по сравнению с уровнем фотопроводимости олигомера и хлоранила.

Следовало также предполагать, что как фенильные ядра, так и тройные связи полученных олигомеров могут выступать в качестве координирующих агентов при взаимодействии их с соединениями переходных металлов, в частности с карбонилами металлов Cr, Mo, W, Fe.

Действительно, при 140—145° в среде координирующего растворителя диглима политолан взаимодействует с карбонилами Cr и W с образованием частично растворимых макромолекулярных π-аренметаллтрикарбонильных комплексов с содержанием металла от 4 до 7%, строение которых подтверждалось с помощью ИК-, ЯМР-спектров ¹H и ¹³C [8].

Для получения олигомеров, содержащих Mo, Co, Fe, в качестве модельных использовали реакции карбонилов Mo(CO)₆, Fe(CO)₅, Co(CO)₄ с толаном [9–11]. Fe(CO)₅ выделяли из Fe(CO)₉ по методике [12].

Для синтеза макромолекулярного комплекса железа в суспензию Fe(CO)₅ в абсолютном бензоле постепенно в токе аргона прибавляли раствор олигомера толана в абсолютном бензоле. Реакционную смесь выдерживали при интенсивном перемешивании и 20° в течение 5 ч (наблюдалось потемнение индикатора на CO). По окончании реакции полученный продукт отфильтровали от непрореагированного карбонила и высаживали в 10-кратное количество гексана. Выделили 48% растворимого коричневого продукта с содержанием в нем железа до 8%. В ИК-спектрах образовавшихся металлосодержащих олигомеров имеются полосы поглощения 2080, 2000, 1970 см⁻¹, характерные для групп CO, в Fe(CO)₄ координированных с C≡C-связью.

Для получения молибденосодержащих олигомеров смешивали абсолютный бензол, олигомер толана и Mo(CO)₆. Реакционную смесь в токе аргона облучали УФ-светом (лампа ПРК-7, 1000 Вт) в течение 5 ч (наблюдалось потемнение индикатора на CO). По окончании реакции не вступивший в реакцию карбонил отфильтровали, а продукт высаживали в 10-кратное количество гексана и выделяли 60% олигомера с $M=2840$. В ИК-спектрах образовавшихся металлосодержащих олигомеров имеются полосы поглощения 2090, 1970, 1940 см⁻¹, характерные для групп в Mo(CO)₅, координированных с тройной связью.

Таким образом, полученные олигомеры толана можно использовать в качестве макромолекулярных лигандов при образовании карбонильных π-комплексов металлов Cr, Mo, W, Fe.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovacic P., Kyriakis A. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 4, p. 454.
2. Сладков А. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1967.
3. Yaug N. L., Odian G., Pemawansa K. P. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 23, № 1, p. 280.
4. Васнева Н. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979.
5. Wolfe S., Pilgrim W. R., Camard T. F., Chamberlain N. P. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, № 8, p. 1099.
6. Колесников Г. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1965.
7. Мыльников В. С., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Лунева Л. К., Коршак В. В., Теренин А. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 2, с. 840.
8. Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Кононенко Н. Э. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1304.
9. Hubel W., Mereni R. J. Organomet. Chem., 1964, № 2, p. 213.
10. Blount I. F., Dahl Z. F., Goodzand C., Hubel W. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 2, p. 292.
11. Sternberg W., Grunfield H., Triede R. A., Wotiz J., Markby R., Wendes J. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 5, p. 1457.
12. Speyer E., Wolf H. Ber., 1927, B. 60/2, № 6, S. 1424.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
7.VI.1984