

УДК 541.64:547.317.8

© 1992 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Н. Э. Кононенко,  
 Б. Г. Антипов, А. В. Ванников, Т. С. Журавлева,  
 Е. Б. Хайлова, В. Н. Михайлов

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ ДИФЕНИЛБУТАДИИНА

Методом окислительной дегидрополиконденсации с использованием нитробензола в качестве растворителя и окислителя синтезирован ряд олигомеров и соолигомеров дифенил-1,3-бутадиина. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных олигомеров и показано, что они обладают фотоэлектрической чувствительностью.

В последние годы интенсивно развивается химия высокомолекулярных соединений, содержащих в цепи сопряженные тройные связи и обладающих интересными физико-химическими свойствами. При этом значительное число такого рода полимеров получают с использованием реакции окислительной дегидрополиконденсации [1].

Ранее нами методом окислительной дегидрополиконденсации синтезирован ряд олигомеров и соолигомеров толана, где одновременно в качестве окислителя и растворителя для олиготолана впервые использовали нитробензол [2]. Оказалось, что полученные олиготоланы могут представлять интерес как сопряженные системы для создания материалов, обладающих фотопроводниковыми свойствами.

В продолжение исследований по созданию олигомеров с кратными тройными связями в цепи нам представлялось интересным в условиях, аналогичных работе [2], синтезировать олигомеры дифенил-1,3-бутадиина (ДФБД) и его соолигомеры с бензолом, толуолом, ксиолом.

В литературе описана термическая полимеризация ДФБД в блоке [3, 4] и в растворе [5], его полимеризация в присутствии анионных инициаторов (сuspензии натрия и калия, комплексов лития и натрия с нафталином, *n*-BuLi и Et<sub>3</sub>P) [6], на комплексных катализаторах изo-Bu<sub>2</sub>Al, TiCl<sub>4</sub> и ацетилацетоната ванадила [3, 7, 8], Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>·Ph-(C≡C)<sub>n</sub>-Ph [9]. Известна также полимеризация ДФБД с использованием как диаллилникеля ( $\pi$ -алл)<sub>2</sub>Ni, так и ( $\pi$ -алл)<sub>2</sub>Ni, модифицированного PPh<sub>3</sub> [10].

Однако о возможности получения олигомеров ДФБД с сопряженными тройными связями в макроцепи методом окислительной дегидрополиконденсации имеется лишь краткое сообщение [11], в котором рассмотрен процесс окислительной дегидрополиконденсации, протекающий в присутствии окислителя (-CuCl<sub>2</sub>) и крайне токсичного, легко воспламеняющегося растворителя — сероуглерода.

Следовало ожидать, что процесс образования олигомеров и соолигомеров ДФБД, как и в случае олигомеров и соолигомеров толана [2], будет осуществляться по пути окислительной дегидрополиконденсации.

Исходные AlCl<sub>3</sub> и ДФБД применяли в молярном соотношении 1 : 2. Полученный продукт отмывали от катализатора большим количеством воды до нейтраль-

Таблица 1

## Свойства олигомеров и соолигомеров ДФБД

Исходные мономеры	Цвет получаемых продуктов	Выход, %	C, %	H, %	<i>M</i>	Содержание брома в олигомере
ДФБД	Темно-коричневый	50	95,7	2,4	1760	38,9
ДФБД, бензол	Коричневый	63	93,2	4,1	1850	21,5
ДФБД, толуол	»	68	92,9	4,7	2010	20,1
ДФБД, ксиол	»	65	92,1	5,2	1970	19,5

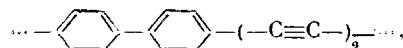
ной реакции, затем спиртом и переосаждали из ацетона в десятикратное количество тексана. В результате были выделены растворимые в обычных растворителях аморфные порошки с выходами от 45–50% (от теоретического);  $M \sim 1760$  (табл. 1).

Соолигомеры ДФБД с бензолом, толуолом, ксиолом получали при молярном соотношении исходных мономеров 1 : 2, в присутствии окислителя  $\text{CuCl}_2$ . Получены продукты с выходами ~63–68% и  $M = 1850–2010$  (табл. 1).

Следует отметить, что значения выходов соолигомеров ДФБД с перечисленными мономерами существенно не меняются при замене мономера.

Взаимодействие образцов с N-бромусинкницимидом в среде ДМСО, как и в работе [2], убедительно подтверждает факт наличия тройных связей в полученных олигомерах. Из результатов опытов, приведенных в табл. 1, следует, что в условиях бромирования олигомеров в кипящем  $\text{CCl}_4$  [12] максимальное количество галоида, вступившего в реакцию, по данным элементного анализа, составляет 38,9%. При этом в подобных условиях бромированный ДФБД содержит ~49% галоида. Таким образом, вероятно, к двум тройным связям олигодифенилбутадиена и его соолигомеров присоединяются ~3 атома брома.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов, подобно олигомерам толана [2], имеются сигналы 121,2 и 141,4 м. д., которые соответственно можно отнести к углеродным атомам бензольных колец, связанных в *пара*-положениях, с одной стороны, с кратной связью, а с другой – дифенильным ядром по типу



что, вероятно, указывает на процесс образования олигомеров и соолигомеров ДФБД по пути окислительной дегидрополиконденсации.

Следует отметить, что синтезированные олигомеры неустойчивы: например, растворимые олигомеры в процессе их длительного хранения в растворе  $\text{CCl}_4$  (от 3 месяцев до 1 года) разделяются на две фракции: растворимую в  $\text{CCl}_4$  и нерастворимую. При этом молекулярные массы растворимых фракций изменяются от  $\bar{M}_n^I = 1800$  до  $\bar{M}_n^{II} = 6000$ . (Молекулярные массы определены методом ГПХ в ТГФ.) Исследование ИК спектров фракций олигомеров, снятых на приборе «Bruker IFS-113» в диапазоне 50–4000  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках с КBr и в растворах в хлороформе, показало, что ИК-спектры двух фракций – растворимой (фракция I) и нерастворимой в  $\text{CCl}_4$  (фракция II), в основном схожи и содержат полосы, характерные для *пара*-замещенного дифенила: 697, 754  $\text{cm}^{-1}$  – вне плоскостные деформационные колебания связей C–H; 1071  $\text{cm}^{-1}$  – плоскостные деформационные C–H-колебания; 1443, 1490, 1597  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания связей C–C; 3025, 3055  $\text{cm}^{-1}$  – валентные C–H-колебания.

Однако в спектре нерастворимой фракции в отличие от спектра растворимой в  $\text{CCl}_4$  фракции наблюдается сильная узкая полоса 786  $\text{cm}^{-1}$  – вне плоскостные деформационные C–H-колебания, характерных, согласно работе [13], для короткой цепи заместителя в *пара*-положении. Наличие этой полосы позволяет предположить разветвление цепи через тройную связь за счет координации ее дифенильным фрагментом полимерной цепи.

Различие молекулярных масс нерастворимой и растворимой в  $\text{CCl}_4$  фракций, а также большая термическая устойчивость олигомера фракции II по сравнению с олигомером фракции I (потери массы в условиях ТГА на воздухе составляют: для олигомера фракции II при  $400^\circ$  10%, при  $600^\circ$  54%, в то время как для олигомера фракции I при  $400^\circ$  23%, при  $600^\circ$  90%) подтверждают сделанное выше предположение.

Полученные олигомеры размягчаются и текут при  $150\text{--}220^\circ$ , между тем термообработанные при  $250^\circ$  в течение 1 ч они не испытывают заметных деформаций до  $650^\circ$ , структурируясь за счет тройных связей. При этом способность к отверждению при переходе от олигомеров толана к олигомерам ДФБД заметно растет. Формованные олигомеры ДФБД содержат до 9% растворимых фракций, в то время как образцы олигомеров толана — до 20%.

Полученные олигомеры и соолигомеры, как и большинство известных полимеров с системой сопряженных связей, обладают парамагнетизмом ( $g$ -фактор большинства образцов  $\sim 2,00$ ). Концентрация неспаренных спинов в исследуемых продуктах находится в пределах  $10^{16}\text{--}10^{17}$  г $^{-1}$ . Следовало ожидать, что синтезированные олигомеры с кратными связями в цепи могут обладать фотоэлектрической чувствительностью.

Изучение электрофизических свойств осуществляли на структурах поверхностного типа в вакуумированных ячейках (до  $10^{-3}$  Па). Для измерения темновых и фототоков использовали измеритель малых токов ИМТ-05 с выходом на самописец КСП-4. Фотовозбуждение проводили со стороны подложки лампой ДКСШ-500 через монохроматор МДР-72. Оптические спектры поглощения записывали на спектрофотометрах ДУ-7 фирм «Beckman» и «Specord M-40».

Пленки олигомеров ДФБД получали методом полива их растворов в толуоле или ацетоне на кварцевые подложки с последующим высушиванием при комнатной температуре в атмосфере растворителя, а также методом вакуумного напыления при температуре испарителя  $200\text{--}300^\circ$ .

Пленки олигомеров с добавками хлоранила, весовое соотношение 2 : 2, получали методом полива. Толщину пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Следует отметить, что спектр поглощения олигомеров ДФБД в области  $200\text{--}800$  нм имеет вид монотонно спадающей кривой с интенсивным поглощением в УФ-области (коэффициент поглощения  $K \sim 10^5$  см $^{-1}$ ). Как известно, такой вид спектра характерен для поглощения кратных связей, расположенных между фенильными ядрами. При этом спектры пленок олигомеров ДФБД, полученных методом полива и вакуумного напыления, практически совпадают. При введении в исследуемые образцы хлоранила на кривой спектра появляются два максимума 200 и 320 нм.

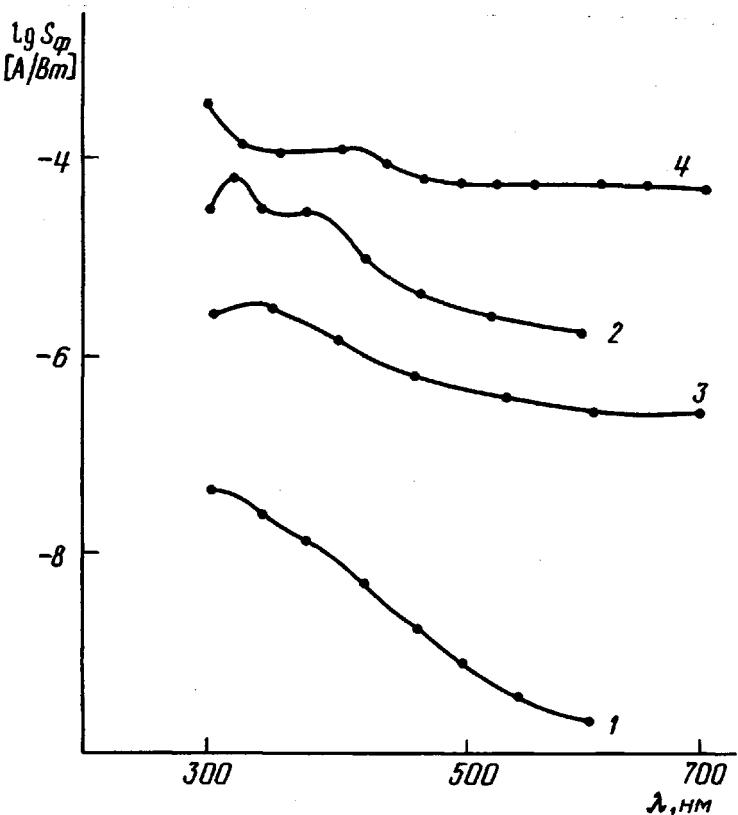
Вольтамперные характеристики исследуемых соединений имеют линейный характер и соответствуют закону Ома для полей  $\leqslant 10^5$  В·см $^{-1}$ .

Значения удельных сопротивлений  $\rho$  приведены в табл. 2. Для сравнения в таблице представлены также значения  $\rho$  олигомеров толана и смеси олигомеров толана и хлоранила. Как следует из табл. 2, олигомеры ДФБД и толана являются типичными диэлектриками.

Таблица 2

Значения удельного электрического сопротивления  $\rho$  ОДФБД, олигомера толана и их смесей с хлоранилом

Испытуемое соединение или система	$\rho$ , Ом·см	$I_m/I_\Phi$
Олигомер толана	$1,2 \cdot 10^{15}$ [2]	500
Олигомер толана + хлоранил	$6,5 \cdot 10^{14}$ [2]	3
ОДФБД	$3,0 \cdot 10^{14}$	30
ОДФБД + хлоранил	$7,0 \cdot 10^{12}$	1



Спектры фоточувствительности  $S_\phi$  ОДФБД, олигомера толана и их смесей с хлоранилом: 1 – олиготолан; 2 – олиготолан+хлоранил; 3 – ОДФБД; 4 – ОДФБД+хлоранил

Следует также отметить, что пленки олигомеров ДФБД и толана фоточувствительны при возбуждении в области собственного поглощения. На рисунке представлены спектры фоточувствительности  $S_\phi$  ОДФБД и смесей этих же олигомеров с хлоранилом. Для сравнения приведены данные по олигомерам толана и их смесей с хлоранилом [2]. Как видно из рисунка, введение хлоранила в ОДФБД способствует возрастанию его фоточувствительности в УФ- и видимой областях соответственно в 10 и 100 раз. (В данном случае и далее введена коррекция на значения напряженностей электрического поля и интенсивности света.)

Отношения фототока к темновому току приведены в табл. 2. Из люксамперных характеристик определена зависимость фоточувствительности от интенсивности падающего светового потока вида  $S_\phi \sim p^{0.7}$ .

Фоточувствительность олигомеров ДФБД и их смесей с хлоранилом более чем на 2 порядка выше соответствующих значений фоточувствительности для олигомеров толана и их смесей с хлоранилом. По фоточувствительности пленки олигомеров толана с добавкой хлоранила несколько уступают пленкам ОДФБД с хлоранилом, однако значительно превышают фоточувствительность пленок олигомеров толана. Из соответствия спектров фоточувствительности олигомеров ДФБД и толана спектрам оптического поглощения следует, что величина фототока определяется собственным поглощением олигомеров.

Наблюдаемые различия в фоточувствительности отражают, прежде всего, различия в спектрах поглощения. Следует отметить, что хлоранил по отношению к олигомерам ДФБД и толана является акцептором электронов, ибо фоточувствительность смесей ОДФБД+хлоранил и олиготолан + хлоранил выше, чем олигомеров без добавки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сладков А. М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1967.
2. Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Глотова Ю. К., Кононенко Н. Э., Ваников А. В., Журавлева Т. С., Тажеев А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 564.
3. Берлин А. А., Черкашин М. И., Чайсер М. Г., Шифрина Р. Р. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 10. С. 2219.
4. Чайсер М. Г., Черкашин М. И., Кушнарев М. Я., Процук Т. И., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 916.
5. Wiley R. H., Lee J. U. // J. Macromolec. Sci. A. 1971. V. 5. № 3. P. 513.
6. Мисин В. М., Кисилица Л. А., Болондаева Н. И., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1726.
7. Teyssie Ph., Korn-Girard A. C. // J. Polymer Sci. A-2. 1964. № 6. P. 2849.
8. Даудов Б. Э., Демидова Г. Н., Насиров Ф. М., Нирцхалава Р. Н., Розенштейн Л. Д. // Электрохимия. 1965. № 1. С. 876.
9. Глаголев Н. Н., Мисин В. М., Зайченко Н. И., Хандожко В. Н., Колобово Н. Е., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2123.
10. Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Ростомян Н. М., Арутюнян С. С. // Арм. хим. журн. 1976. Т. 29. № 4. С. 312.
11. Jaug N. L., Odian G., Petawansa K. P. W. // Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 280.
12. Лунева Л. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР. 1967.
13. La Lau C. // J. Phys. Rad. 1954. V. 15. P. 623.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук,  
Москва

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
04.05.94

V. A. Sergeev, L. I. Vdovina, N. E. Kononenko,  
B. G. Antipov, A. V. Vannikov, T. S. Zhuravleva,  
Ye. B. Khailova, V. N. Mikhailov

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DIPHENYLBUTADIENE OLIGOMERS

##### Summary

Some oligomers and cooligomers of diphenyl-1,3-butadiene have been synthesized by the oxidative dehydropolycondensation method using nitrobenzene as a solvent and precipitant. Some physico-chemical properties of obtained oligomers have been studied, and their photoelectrical sensitivity is shown.