

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ДОБАВКАМИ
9-ВИНИЛАНТРАЦЕНА**

A. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина

Вскоре после опубликования в 1957 г. Хоукинсом найденного им метода синтеза винилантраценов [1] Боргманом и Катцем [2] была предпринята попытка получения полимеров на основе 9-винилантрацена. Ими было установлено, что радикальная полимеризация 9-винилантрацена (инициированная перекисью бензола) протекает очень медленно. Несколько быстрее осуществляется сополимеризация его со стиролом, однако только в том случае, если содержание винилантрацена невелико. Например, при концентрации его в исходной смеси 25% даже при проведении полимеризации в течение 107 дней образовался лишь 61% сополимера. Никаких указаний в литературе, с чем может быть связана такая малая скорость полимеризации 9-винилантрацена и что с ним происходит в процессе его полимеризации и сополимеризации со стиролом, нам найти не удалось.

Для изучения превращений 9-винилантрацена удобно использовать спектры флуоресценции. Это связано с тем, что, как нами было показано [3], спектры флуоресценции антраценовых соединений являются весьма чувствительными к наличию сопряжения заместителя с антраценовым ядром и поэтому можно было ожидать, что насыщение двойной связи винильной группы при полимеризации должно отчетливо проявиться в их изменении. Ниже изложены результаты проведенного нами исследования спектров флуоресценции и поглощения продуктов, полученных при совместной полимеризации 9-винилантрацена со стиролом в присутствии перекиси бензоила и при термической полимеризации без инициатора.

Спектр флуоресценции бензольного раствора продукта сополимеризации¹ приведен на рис. 1, а (кривая 1). Как видно из рисунка, этот спектр смещен относительно спектра бензольного раствора 9-винилантрацена (рис. 1, а, кривая 4) в сторону больших частот (на 500 см^{-1}) и в отличие от последнего имеет хорошо выраженную колебательную структуру. По своему виду и расположению он близок к спектру бензольного раствора насыщенного аналога 9-винилантрацена — 9-этилантрацена (рис. 1, а, кривая 5). Небольшое смещение спектра в сторону меньших частот относительно спектра этилантрацена может быть обусловлено большим молекулярным весом замещающего насыщенного радикала [4]. Изменения спектра флуоресценции, наблюдающиеся в результате сополимеризации 9-винилантрацена со стиролом, вполне соответствуют изменениям, происходящим при уничтожении сопряжения заместителя с антраценовым ядром, и свидетельствуют о практически полном превращении 9-винилантрацена в соединение, у которого замещающая группа не имеет кратных связей в сопряженном положении относительно антраценового ядра.

¹ Исследовавшийся образец был приготовлен в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР в лаборатории М. М. Котона. Исходная смесь содержала 2,5 вес. % 9-винилантрацена. Пользуемся случаем выразить искреннюю благодарность М. М. Котону за предоставление нам данного образца.

Определенные изменения, хотя и менее отчетливые, наблюдаются и в спектре поглощения (рис. 1, б). Спектр поглощения бензольного раствора продукта сополимеризации (рис. 1, б, кривая 1) несколько смешен (на 100 cm^{-1}) относительно спектра поглощения 9-винилантрацена в область меньших частот, а его колебательная структура лучше разрешена. Обращает на себя внимание уменьшение интенсивности поглощения продукта сополимеризации по сравнению с интенсивностью, которой следовало бы ожидать

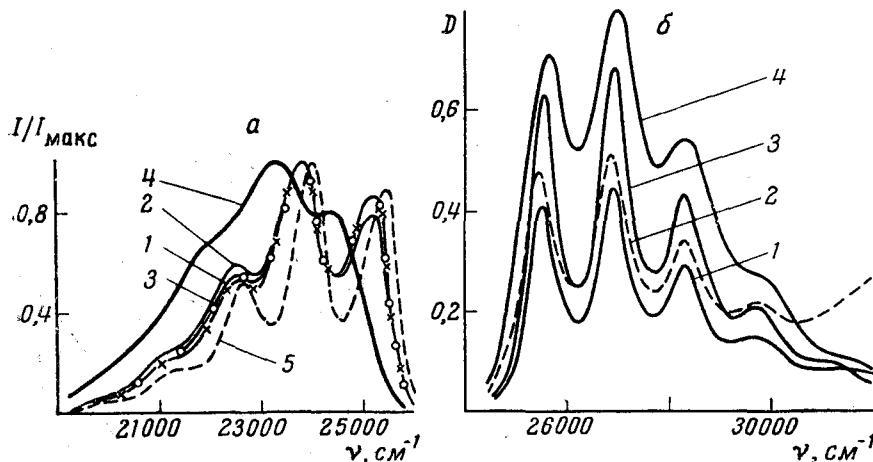


Рис. 1. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) 9-винилантрацена и продуктов его сополимеризации со стиролом в присутствии инициатора:

1 — продукты сополимеризации; 2 — переосажденный сополимер; 3 — продукты, перешедшие при переосаждении в раствор; 4 — 9-винилантрацен; 5 — 9-этилантрацен (растворитель — бензол)

на основании содержания винилантрацена в исходной смеси. Так, при концентрации антраценовых ядер (рассчитанной исходя из взятого для полимеризации количества винилантрацена) 10^{-4} моль/л оптическая плотность раствора продуктов полимеризации в максимуме полосы поглощения (0,45) почти вдвое меньше оптической плотности (0,80) раствора винилантрацена той же концентрации при одинаковой (10 мкм) толщине слоя.

Высокомолекулярные продукты полимеризации были отделены от низкомолекулярных пятикратным переосаждением полимера из бензольных растворов метиловым спиртом. Спектры поглощения и флуоресценции переосажденного сополимера (кривые 2 на рис. 1, а и б) оказались идентичными соответствующим спектрам исходного сополимера¹. Однако одинаковая оптическая плотность растворов получается при концентрации переосажденного продукта сополимеризации в 10 раз большей, чем исходного. Этот факт свидетельствует о том, что в применявшихся условиях полимеризации лишь незначительная часть молекул винилантрацена сополимеризуется со стиролом с образованием цепей с большим молекулярным весом. Основная же часть образует какие-то легкорастворимые низкомолекулярные продукты. Оставшийся после отделения переосажденного сополимера бензольно-спиртовой раствор низкомолекулярных продуктов был упарен до полного удаления растворителя. Маслянистый остаток растворен в бензole, и для него были получены спектры поглощения и флуоресценции. Как видно из рис. 1, а и б, никаких особенностей в спектрах поглощения и флуоресценции легкорастворимых продуктов полимеризации по сравнению со спектрами исходного продукта сополимеризации не замечается. Поскольку винилантрацен легко растворим в спиртах, то если он не претерпел полного превращения в процессе полимеризации, он дол-

¹ Заметно лишь небольшое ($50-75\text{ cm}^{-1}$) смещение в длинноволновую сторону положения максимумов в спектре поглощения переосажденного сополимера.

жен был бы перейти при переосаждении в раствор. Однако в спектрах никаких признаков его наличия нет, хотя по спектру флуоресценции он должен был бы обнаруживаться довольно легко, поскольку его спектр смещен относительно спектров флуоресценции продуктов полимеризации. По-видимому, если он и остался в неизмененном виде, то только в очень незначительном количестве.

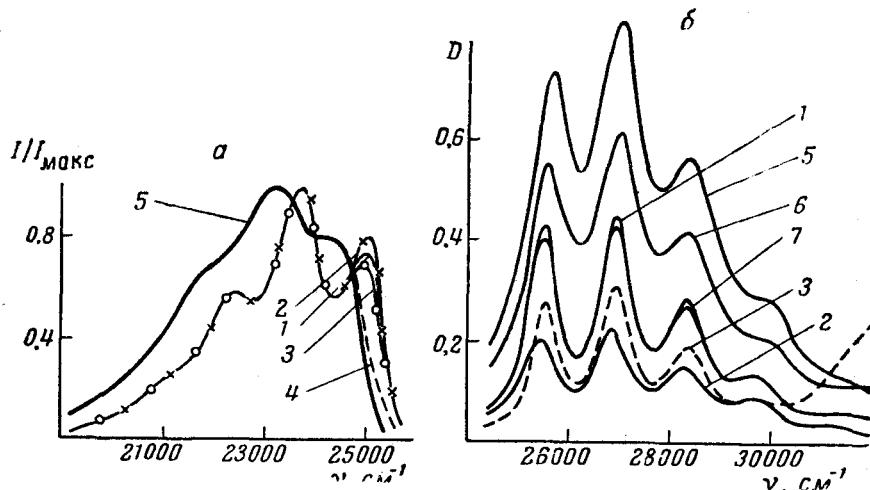


Рис. 2. Спектры флуоресценции (а) и спектры поглощения (б) продуктов термической сополимеризации 9-винилантрацена со стиролом:

1 — продукты полимеризации; 2 — переосажденный полимер; 3 — продукты, перешедшие при переосаждении в раствор; 4 — 9-винилантрацен; 5 — 9-винилантрацен, нагревавшийся с о-ксилолом 2 часа при 145°; 6 — 9-винилантрацен, нагревавшийся 2 часа при 145°; 7 — продукт, полученный после нагревания смеси стирола с 9-винилантраценом (2,5%) при 145° (растворитель — бензол)

Так как молярные коэффициенты поглощения (ε) у производных антрацена разнятся сравнительно незначительно, то по полученным значениям оптических плотностей (D) исследованного раствора низкомолекулярных продуктов можно оценить молекулярный вес этих продуктов. Поскольку $D = \varepsilon cl$ (где c — концентрация, моль/л, l — толщина поглощающего слоя), а $c = m/MV$ (m — вес растворенного вещества, г, M — его молекулярный вес, V — объем раствора, л), то молекулярный вес искомого вещества будет равен

$$M = \varepsilon ml/DV.$$

Количество выделенного нами низкомолекулярного продукта было невелико, и исследованый раствор был получен растворением 0,0005 г этого продукта в 10 мл бензола¹. Этот раствор при толщине слоя 1 см имел оптическую плотность в области наиболее интенсивного максимума поглощения 0,68. Исходя из этих величин и приняв для ε в максимуме поглощения значение 10000², получаем для молекулярного веса величину 735. Хотя этот расчет и имеет приблизительный характер, однако он с определенностью показывает, что основная масса продукта, получающегося при совместной полимеризации 9-винилантрацена со стиролом, имеет весьма низкий молекулярный вес, который лишь в несколько раз может быть больше молекулярного веса самого винилантрацена (204).

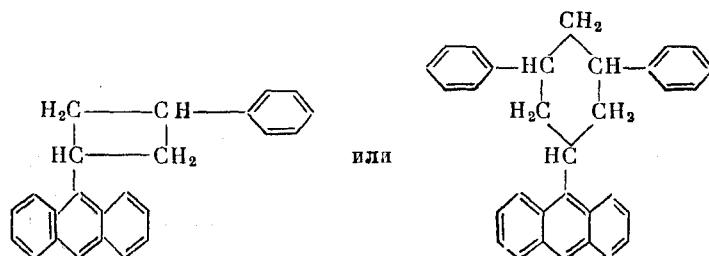
Чтобы исключить возможное влияние перекиси бензоила на наблюдаю-

¹ Из-за незначительности навески при взвешивании могла быть допущена ошибка порядка самой величины навески.

² в наиболее интенсивного максимума длинноволновой полосы поглощения антрацена равно 7800, 9-винилантрацена 8000, различных 9-моноалкилантраценов 9000—10500.

ущиеся превращения винилантрацена, нами была проведена термическая полимеризация стирола, содержащего 2,5 вес. % 9-винилантрацена¹. Исследование спектров флуоресценции и поглощения бензольных растворов полученного сополимера, сополимера, выделенного после семикратного переосаждения исходного продукта сополимеризации, и продукта, перешедшего при переосаждении в раствор (рис. 2, а и б), дало результаты, аналогичные полученным при исследовании продуктов инициированной полимеризации. Изменения спектров после проведения полимеризации свидетельствуют о полном исчезновении винилантрацена и в этом случае. Из рассмотрения спектров поглощения переосажденного продукта сополимеризации следует, что, как и при полимеризации в присутствии инициатора, при термической полимеризации лишь незначительная часть вещества с антраценовой структурой входит в состав полимера и сосредоточена в основном в масле, полученном при испарении растворителя из спирто-бензольных растворов, остающихся после отделения полимера. Оценка молекулярного веса масла описанным выше методом по интенсивности поглощения дала величину, равную 1006². Следует заметить, что наличие в данном масле примесей, не поглощающих свет в области длинноволновой антраценовой полосы, приводит к завышению вычисляемой величины молекулярного веса. При определении молекулярного веса по Раству (в камфоре) были получены значения, равные 300—400³.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что как при полимеризации в присутствии инициатора, так и при термической полимеризации стирола, в котором растворен 9-винилантрацен, происходит превращение винилантрацена в низкомолекулярное монопроизводное⁴ антрацена, не имеющее двойных связей в сопряженном положении относительно антраценового ядра. Нам представляется наиболее вероятным, что имеет место присоединение к винильной группе антрацена одной или нескольких молекул стирола с образованием соединений типа



Измерения спектров поглощения и флуоресценции, проведенные после различной продолжительности нагревания смеси 9-винилантрацена со стиролом, показывают, что скорость превращения винилантрацена довольно высока. Как видно из рис. 3, уже после двадцатиминутного нагревания раствора его в стироле (при 145°) спектр флуоресценции имеет вид, характерный для спектра продукта превращения, хотя и имеется некоторое завышение его длинноволновой части, свидетельствующее о наличии незначительного количества винилантрацена. Спектр флуоресценции, наблюдающийся после 4 час. нагревания, становится уже совершенно

¹ Полимеризацию осуществляли нагреванием откаченной ампулы, содержащей 10 мл 2,5%-ного раствора винилантрацена в стироле, в течение 5 час. в парах кипящего *o*-ксилола (т. кип. 144°) и затем в течение 50 час. в термостате при 140—145°.

² Навеска вещества 0,0155 г, объем раствора 0,5 л, $D_{\text{макс}}$ 0,308.

³ Нам не удалось добиться постоянства в температуре плавления раствора масла в камфоре, по-видимому, из-за происходящего при его нагревании частичного разложения.

⁴ При наличии двух или более заместителей следовало бы ожидать большего длинноволнового смещения спектров поглощения и флуоресценции относительно соответствующих спектров антрацена [5].

идентичным спектру продукта превращения винилантрацена, и дальнейшее увеличение продолжительности нагревания до 9 час. не изменяет его вида, что говорит о практически полном исчезновении винилантрацена.

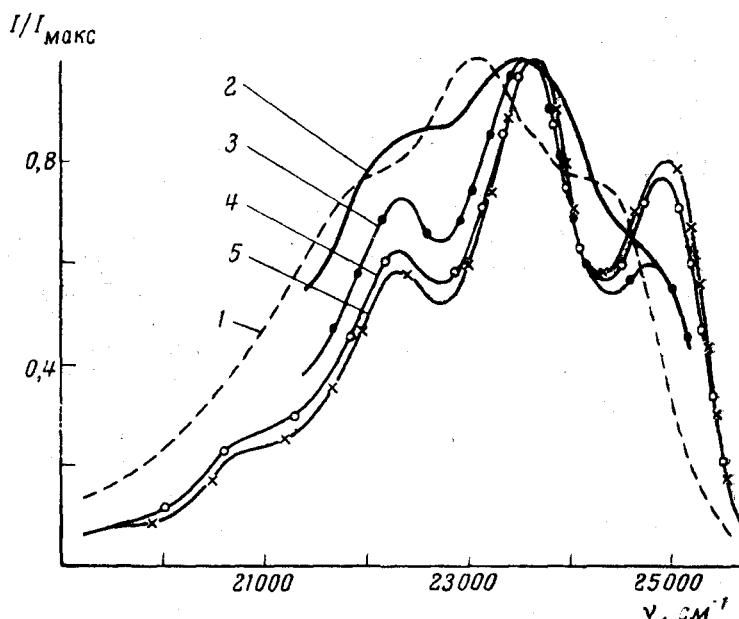


Рис. 3. Спектры флуоресценции продуктов, полученных при различной продолжительности нагревания (при 145°) стирола, содержащего $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л 9-винилантрацена:

Продолжительность нагревания: 1 — 0 мин., 2 — 20 мин., 3 — 2 часа, 4 — 4 часа, 5 — 9 час.

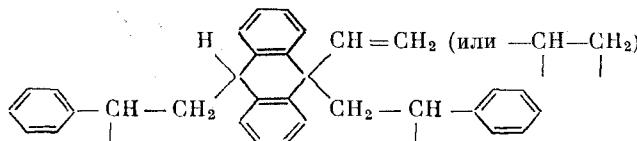
Спектр поглощения 2,5%-ного раствора 9-винилантрацена в стироле, находившегося 2 час. при 145° (рис. 2,б), практически совпадает со спектром продукта, полученного после нагревания в течение 55 час. Интенсивность поглощения при этом также, как это уже отмечалось при обсуждении результатов полимеризации в присутствии инициаторов, уменьшается почти вдвое по сравнению с интенсивностью, характерной для исходной смеси. По нашему мнению, этот факт свидетельствует о том, что при нагревании винилантрацена со стиролом, кроме превращений, связанных с его винильной группой, параллельно протекает процесс, приводящий к разрушению антраценового ядра¹. Наиболее естественно предположить, что идет реакция, приводящая к разрыву мезосвязи в антраценовом ядре, как это имеет место, например, при фотохимических реакциях димеризации и окисления антраценовых соединений [6] или при присоединении к ним малеинового ангидрида или других диенофилов [7].

Хотя нагревание одного винилантрацена также приводит к заметному уменьшению поглощения² (после двухчасового нагревания при 145° оптическая плотность его бензольного раствора концентрации 10^{-4} моль/л при толщине поглащающего слоя 1 см в области наиболее интенсивного максимума уменьшилась с 0,80 до 0,61), в стирольном растворе, по-видимому, основное значение имеет взаимодействие его со стиролом. Так, при

¹ Другое возможное объяснение уменьшения поглощения, предполагающее, что образующиеся антраценовые соединения имеют значительно меньшие молярные коэффициенты поглощения, маловероятно, потому что введение в мезоположение антраценового ядра углеводородных заместителей приводит к увеличению поглощения по сравнению с антраценом, $\epsilon_{\text{макс}}$ которого равно 7800.

² Вид спектров поглощения и флуоресценции остается аналогичным соответствующим спектрам 9-винилантрацена.

той же продолжительности нагревания 2,5%-ного раствора винилантрацена в *o*-ксилоле уменьшения интенсивности поглощения и изменения вида спектров флуоресценции и поглощения (рис. 2, а и б) практически не наблюдалось, тогда как после нагревания 2,5%-ного раствора в стироле D_{\max} бензольного раствора полученного продукта при концентрации 10^{-4} моль/л (рассчитанной в предположении отсутствия превращения винилантрацена) он уменьшается до 0,43, т. е. до меньшей величины, чем при нагревании чистого винилантрацена. Взаимодействие 9-винилантрацена со стиролом, приводящее к нарушению антраценовой структуры, можно представить таким образом, что за счет раскрытия мезосвязей антраценового кольца происходит встраивание молекул винилантрацена в полистирольные цепи с образованием группировок типа



Таким образом, в результате исследования спектров поглощения и флуоресценции продуктов полимеризации стирола с добавками 9-винилантрацена установлено, что взаимодействие винилантрацена со стиролом происходит в основном в двух направлениях: 1) взаимодействие, осуществляющееся за счет винильной группы винилантрацена, приводящее к низкомолекулярным мономезозамещенным антраценам, 2) взаимодействие, вызывающее разрушение антраценовой структуры, заключающееся, по-видимому, в присоединении полистирольных цепей в мезоположения антраценового ядра. Кроме того, в небольшой степени идет процесс, приводящий к внедрению антраценовой структуры в полистирольные цепи, очевидно, за счет взаимодействия винильных групп стирола и 9-винилантрацена.

Следует учесть, что отмечавшаяся Бергманом и Катцем [2] малая степень конверсии в полимер смеси стирола с 9-винилантраценом при большом содержании последнего объясняется, по-видимому, не замедляющим влиянием 9-винилантрацена на скорость полимеризации, как это ими предполагалось, а образованием большого количества низкомолекулярных продуктов взаимодействия винилантрацена со стиролом, аналогичных описанным выше.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения исследовавшихся веществ измеряли на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4. Для получения спектров флуоресценции использовали стеклянный монохроматор УМ-2 с фотоумножителем ФЭУ-17 в качестве приемника энергии излучения. Истинное распределение энергии в спектрах флуоресценции (в относительном числе квантов на единичный интервал частоты) получалось в результате учета спектральной чувствительности установки, определенной по источнику с известным распределением энергии по спектру.

9-(α -Оксиэтил) антрацен. Изопропилат алюминия готовили [8] кипячением 5 г алюминия (активированного сулфом) с 80 мл сухого изопропилового спирта в колбе небольшой ректификационной колонки с регулируемым отбором конденсата. После растворения всего алюминия в колбу добавляли 15 г 9-ацетилантрацена, растворенного (при нагревании) в 100 мл изопропилового спирта. Реакционную смесь доводили до кипения и низкокипящие компоненты отгоняли. После почти полной их отгонки (в течение 3 час.) оставшиеся продукты реакции обрабатывали 10%-ным водным раствором едкого натра и органическую часть извлекали эфирем. Промытый водой эфирный раствор сушили, упаривали и выпавшие твердые продукты отфильтровывали. После перекристаллизации их из спирта было получено 5,2 г 9-(α -оксиэтил) антрацена (т. пл. 123—124°) и 4 г несколько более грязного продукта (т. пл. 120—122,5°).

¹ В некоторых опытах вместо изопропилового спирта в качестве растворителя использовали толуол.

9-Винилантрацен [1]. 9-(α -Оксизтил)антрацен (3 г) перегоняли в вакууме (10—12 мм) в присутствии незначительного количества KHSO_4 , причем перегоняли колбу погружали в предварительно нагретый до 250° сплав Вуда. Основное количество вещества перегоняли при температуре бани 270—285°. Отогнавшееся желтое масло (2 г) при охлаждении закристаллизовалось. Для извлечения легкорастворимого 9-винилантрацена полученный продукт был обработан петролейным эфиром и раствор пропущен через хроматографическую колонку с окисью алюминия. Кристаллы, полученные после испарения растворителя, перекристаллизованы из метилового спирта. Был получен 1 г 9-винилантрацена с т. пл. 66—67° (крупные, плотные светло-желтые кристаллы) и 0,7 г более грязного продукта. Положения максимумов поглощения и флуоресценции спиртового раствора полученного 9-винилантрацена совпадали с приведенными в литературе [2].

Выходы

1. Исследованы спектры поглощения и флуоресценции продуктов, образующихся при полимеризации в присутствии инициаторов и термической полимеризации стирола с добавками 9-винилантрацена.

2. Показано, что при полимеризации стирола с добавками 9-винилантрацена превращение последнего происходит в основном с образованием трех видов продуктов: низкомолекулярных мономезозамещенных антрацена, продуктов с нарушенной антраценовой структурой и высокомолекулярных сополимеров винилантрацена со стиролом.

3. Обсуждены возможные структуры соединений, образующихся при взаимодействии 9-винилантрацена со стиролом в процессе полимеризации.

Поступила в редакцию
12 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc., 1957, 3858.
2. E. D. Bergmann, D. Katz, J. Chem. Soc., 1958, 3216.
3. А. С. Черкасов, Докл. АН СССР, 125, 848, 1959.
4. А. С. Черкасов, Ж. физ. химии, 29, 2209, 1955.
5. А. С. Черкасов, Оптика и спектр., 6, 496, 1959.
6. А. С. Черкасов, Т. М. Вембер, Оптика и спектр., 4, 79, 1958; А. С. Черкасов, Т. М. Вембер, Оптика и спектр., 6, 503, 1959; Т. М. Вембер, А. С. Черкасов, Оптика и спектр., 6, 232, 1959.
7. Органические реакции, Сб. 4, Изд. ин. лит., М., 1951.
8. Органические реакции, Сб. 2, Изд. ин. лит., М., 1950.

SPECTRAL INVESTIGATION OF THE PRODUCTS FORMED DURING POLYMERIZATION OF STYRENE WITH 9-VINYLANTHRACENE ADDITIONS

A. S. Cherkasov, K. G. Voldaiikina

Summary

From a study of the absorption and fluorescence spectra of the products formed during the catalytic and thermal polymerization of styrene with 9-vinylanthracene additions it was found that interaction of these compounds leads mainly to low molecular monomesosubstituted anthracene and to products with disrupted anthracene structure. Only insignificant amounts of high molecular styrene-vinylanthracene polymers are formed.

The possible structures of the reaction products of styrene with 9-vinylanthracene in the polymerization process have been discussed.