

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 11

1966

УДК 678.01 : 54

О ВЛИЯНИИ ПОЛИМЕРНОЙ ФРАКЦИИ ТЕРМОЛИЗОВАННОГО
АНТРАЦЕНА, СОДЕРЖАЩЕЙ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ,
НА ХОД НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОЛИЗА АНТРАЦЕНА
И БИАНТРИЛА

A. A. Berlin, V. A. Григоровская, B. E. Скурат

Ранее сообщалось об образовании парамагнитных полимеров в процессе термообработки антрацена и биантрила в отсутствие воздуха при 450° [1, 2]. Сообщалось также об активировании этого процесса добавками катализических количеств полимерной фракции, выделенной из продуктов 2-часового термолиза антрацена (ПМЧ), содержащей парамагнитные центры в концентрации $\sim 10^{18}$ спин/г [2].

Настоящая работа посвящена исследованию динамики газообразования, а также динамики накопления растворимых и нерастворимых полимеров и побочных продуктов в процессе термообработки указанных углеводородов при добавлении ПМЧ и без него.

Экспериментальная часть

Для работы использовали антрацен марки «синтетический для научных работ» с т. пл. 216°. Биантрил был получен из антрахинона [3] и после перекристаллизации из толуола имел т. пл. 308°.

Растворимая в бензole парамагнитная фракция была выделена из продуктов 2,5—3-часового термолиза антрацена под вакуумом 10^{-5} мм рт. ст. при 450° путем высаживания из концентрированного бензольного раствора избыtkом метанола. Выделенная фракция имела средний молекулярный вес ~ 1000 —1100 и концентрацию парамагнитных центров $9 \cdot 10^{17}$ спинов/г. Парамагнитную фракцию вводили в антрацен через совместный раствор в бензole с последующим удалением растворителя при 20° под вакуумом.

Исходные продукты помещали в стеклянные ампулы, откачивали 6—8 час. при 10^{-5} мм рт. ст. и прогревали при $450 \pm 3^\circ$. Максимальное время прогрева антрацена — 6 час., антрацена с добавкой парамагнитной фракции — 4,5 часа, биантрила — 1 час. 10 мин.

Количество выделяющихся газов определяли по давлению в ампулах, вскрываемых при 20°, состав газов — в масс-спектрометре МХ 1302, парамагнетизм твердого остатка — на радиоспектрометре ЭПР-2.

Растворимую в бензole часть твердого остатка анализировали методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия. Полимерную фракцию антрацена высаживали из концентрированного бензольного раствора избыtkом метанола и характеризовали элементарным составом, средним молекулярным весом, полученным методом криоскопии, и концентрацией парамагнитных центров.

Для определения количества нерастворимых фракций твердые остатки экстрагировали в аппарате Сокслета бензолом до получения бесцветного экстракта. Структуру полученных растворимых и нерастворимых в бензole фракций, содержащих парамагнитные центры, анализировали методом ИК-спектроскопии.

Из рис. 1 следует, что при термообработке биантрила (Б) уже в течение первых 15 мин. обнаруживается резкий рост концентрации неспаренных

электронов до $5 \cdot 10^{18}$ спинов/г, тогда как исходный продукт обладал парамагнетизмом ниже чувствительности ЭПР-спектрометра.

При термолизе антрацена (1) в тех же условиях начала возникновения ПМЧ можно было наблюдать начиная с 2 час., скорость образования ПМЧ была максимальной в период от 2 до 3 час. обработки и замедлялась в дальнейшем.

Введение в антрацен указанным выше способом весьма малых количеств, соответствующих содержанию $8-10^{15}$ спинов/г, растворимой парамагнитной фракции полностью снижает индукционный период кривой, характеризующей скорость накопления ПМЧ, и обусловливает ускорение процесса (рис. 1).

В табл. 1 и на рис. 2 и 3 представлены данные, характеризующие состав и количество газообразных продуктов, выделяющихся в процессе термообработки антрацена и биантрила при 450° .

Из приведенных данных следует, что введение ПМЧ увеличивает общее количество и изменяет состав выделяющихся при пиролизе А газообразных продуктов: в этом случае наиболее значительную долю образовавшихся за первые 60 мин. газов составляют непредельные углеводороды: пропилен и бутилен. Следует отметить, что отсутствие заметных количеств предельных углеводородов пентана и гексана, характеризующихся теми же линиями масс-спектра, что и бутилен и пропилен, подтверждено хромато-

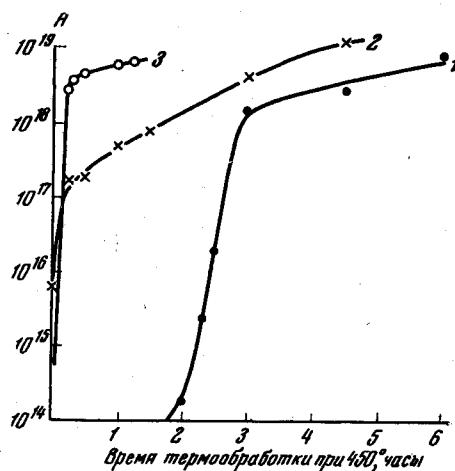


Рис. 1. Нарастание парамагнетизма в процессе термообработки при 450° :
1 — антрацен, 2 — антрацен + 1% ПМЧ, 3 — биантрил. По оси ординат: количество неспаренных электронов, спинов/г (А)

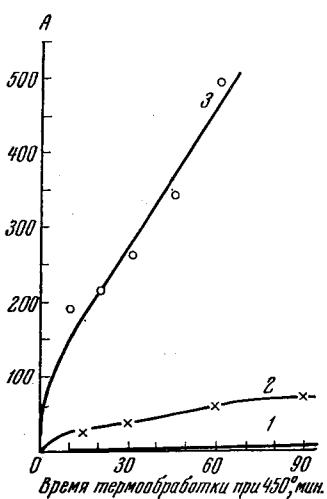


Рис. 2

Рис. 2. Количество газов, выделяющихся при термолизе.

Пояснение кривых см. рис. 1. По оси ординат: общее количество выделяющихся газов, ммоли/моль антрацена (А)

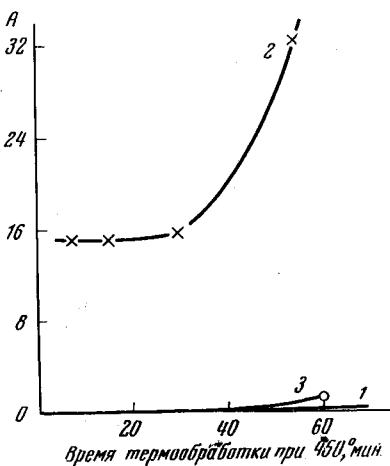


Рис. 3

Рис. 3. Содержание пропилена и бутилена, %, выделяющихся в процессе термообработки.

Пояснение кривых см. рис. 1. По оси ординат: содержание пропилена и бутилена в газовой части, % (А)

графически. Ранее было отмечено [2], что в отсутствие ПМЧ, даже при длительном пиролизе А, в течение 4—5 час. образования непредельных газообразных продуктов не наблюдалось. Газообразование при термообработке биантрила, так же как и антрацена с добавкой малых количеств

Таблица 1

Количество и состав газообразных продуктов, выделяющихся в начальный период термолиза антрацена и биантрила

Газ	Антрацен		Антрацен + 1% ПМЧ						Биантрил	
	Время термообработки при 450° С, мин.									
	60	15	30	60	10	20	30	60		
Количество ммоль/моль антрацена										
Бензол	0	0	0	0	0	0,2	0,2	1		
Бутан	0	1	1	9,8	0	0	0	0		
Бутилен	0	1	1,2	14,8	0	0	0	0		
Пропан	0	4,7	3,6	6,8	25	30,5	37,8	20		
Пропилен	0	2,8	3,2	7,5	0	0	0	5		
Этан	0	1,5	1,3	5,5	18	20	26	36		
Этилен	0	0	0,5	0	10	12,4	16	21		
Метан	0	1,3	1,2	7,3	55	58,6	76	122		
Водород	4	16	16	16	83	95,3	110	250		
Всего газов	4	28,3	30	67,7	190	217	266	465		

ПМЧ, протекает без индукционного периода, в отличие от антрацена без введения ПМЧ. Интересно, что в случае биантрила образуется наибольшее количество газообразных продуктов, причем 70—80% их составляют водород и метан, остальное — этилен и предельные углеводороды: этан и пропан. Как и в случае антрацена без добавки ПМЧ, выделения газообразных продуктов типа пропилена и бутиленов не наблюдалось.

Наряду с общей картиной изменения парамагнетизма по мере термообработки А, А с добавкой 1% ПМЧ и Б, интересно более детально проследить изменение состава твердой фазы.

При пиролизе А без добавки ПМЧ накопление нерастворимых в бензole полимерных продуктов начинается через 1 час. 45 мин.— 2 часа после начала, резко растет в период между 2 и 3 час. и несколько медленнее в дальнейшем. Таким образом, кривая накопления нерастворимых продуктов при пиролизе А симметрична кривой роста парамагнетизма суммарного продукта. То же самое наблюдается и для биантрила. Последний в тех же условиях с гораздо большей скоростью, чем А, превращается в нерастворимые в бензole парамагнитные продукты (рис. 4); уже в течение первых 30 мин. термообработки Б образуется 70—75% нерастворимых ПМЧ. Обращает на себя внимание тот факт, что накопление последних по времени протекает почти аналогично увеличению содержания водорода в газообразных продуктах термолиза. Содержание растворимой парамагнитной фракции в продуктах пиролиза Б незначительно и практически не меняется по времени в период от 10 до 60 мин.

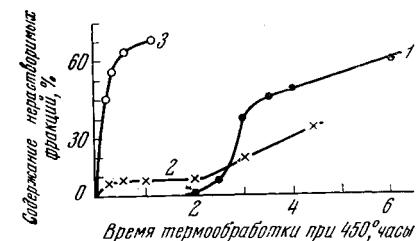


Рис. 4. Нарастание количества нерастворимых в бензоле фракций в ходе термолиза

Пояснение кривых см. рис. 1

ные продукты (рис. 4); уже в течение первых 30 мин. термообработки Б образуется 70—75% нерастворимых ПМЧ. Обращает на себя внимание тот факт, что накопление последних по времени протекает почти аналогично увеличению содержания водорода в газообразных продуктах термолиза. Содержание растворимой парамагнитной фракции в продуктах пиролиза Б незначительно и практически не меняется по времени в период от 10 до 60 мин.

В случае антрацена с добавкой 1% растворимых ПМЧ в первые же минуты образуется небольшое количество нерастворимых в бензоле, но в значительной степени растворимых в хинолине полимерных продуктов,

которое остается постоянным до 2 час. пиролиза и растет в дальнейшем.

Интересно сравнить суммарные твердые продукты термолиза А и А с добавкой 1% растворимых в бензоле ПМЧ, характеризующиеся одинаковым содержанием парамагнитных центров.

Таблица 2

Характеристика растворимых в бензоле полимерных фракций антрацена

Характеристика фракций	Синтетически полученный из А по методу Ковачика при 50° С	Полученный из А термообработкой при 450° С	Полученный из А + 1% ПМЧ при 450° С	Полученный из Б при 450° С
Средний молекулярный вес (\bar{M}_n) _{ср}	1050÷1150	1000÷1100	1000÷1100	800
Элементарный состав: С, %	95,5	95,15	95,15	
Н, %	4,40	4,85	4,85	
Концентрация парамагнитных центров, спин/г	$8,5 \cdot 10^{17}$	$1 \div 2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{17}$
Окраска		Темно-коричневая		Коричневая, более светлая
Растворимость в бензоле, %	2,0	0,4—0,5	0,4—0,5	—
Интервал плавления под нагрузкой 0,4 кГ/см ² , °С	270—280	150—175	150—175	—
Термостабильность на воздухе, потеря веса, %	350°, 5 час. 400°, 5 час.	13 43	4 9	4 9

Продукт, содержащий $1 \div 2 \cdot 10^{18}$ спинов/г, может быть получен из А при 450° за 2,5÷3 часа; содержание в нем нерастворимых в бензоле ПМЧ составляет $\sim 20\text{--}25\%$. При добавке же 1% растворимых ПМЧ продукт с тем же парамагнетизмом может быть получен за 1,5—2 часа; он содержит всего 6—8% нерастворимых в бензоле полимеров.

Содержание растворимых ПМЧ в сравниваемых пиролизатах составляет соответственно 8—10 и 15—17%. Из остальной части продуктов пиролиза выделены антрацен, дигидроантрацен и биантрил, количество которого значительно меньше при введении ПМЧ. Кроме того, в обоих случаях обнаружены следы нафталина. Другие продукты термолиза не идентифицированы.

Следует отметить, что при одинаковом содержании парамагнитных центров в суммарных продуктах соотношение компонентов различно как по данным тонкослойной, так и обычной газожидкостной хроматографии.

Сравнение свойств растворимых парамагнитных полимеров, полученных при термообработке антрацена, биантрила, а также при синтезе из антрацена в растворе по методу, предложенному Ковачиком для полифенилена [4, 5], приведено в табл. 2. Из таблицы следует, что растворимые в бензоле парамагнитные полимеры, полученные при термообработке А и А с добавкой 1% ПМЧ, практически идентичны между собой. Элементарный состав и молекулярный вес полимеров антрацена, полученных при 450°, так же как синтезированных по методу Ковачика, соответствуют в среднем содержанию 5—6 мономерных единиц в цепи. Полимер, полученный синтетически, содержит ~ 2 атома хлора в цепи, очевидно, за счет частичного замещения водорода. Однако в таблице приведены данные, пересчитанные на углерод и водород.

Растворимая полимерная фракция, полученная при термообработке биантрила, имеет более светлую окраску, характеризуется меньшей величиной среднемолекулярного веса и меньшей концентрацией парамагнитных центров по сравнению с полимером, полученным из антрацена. Кроме того, после высаживания она очень прочно удерживает некоторое количе-

ство осадителя, что затрудняет процесс получения чистого сухого полимера.

Нерастворимые в бензоле парамагнитные фракции в значительной степени растворимы в хинолине. Они характеризуются элементарным составом: 95,55% С и 4,45% Н, концентрацией парамагнитных центров —

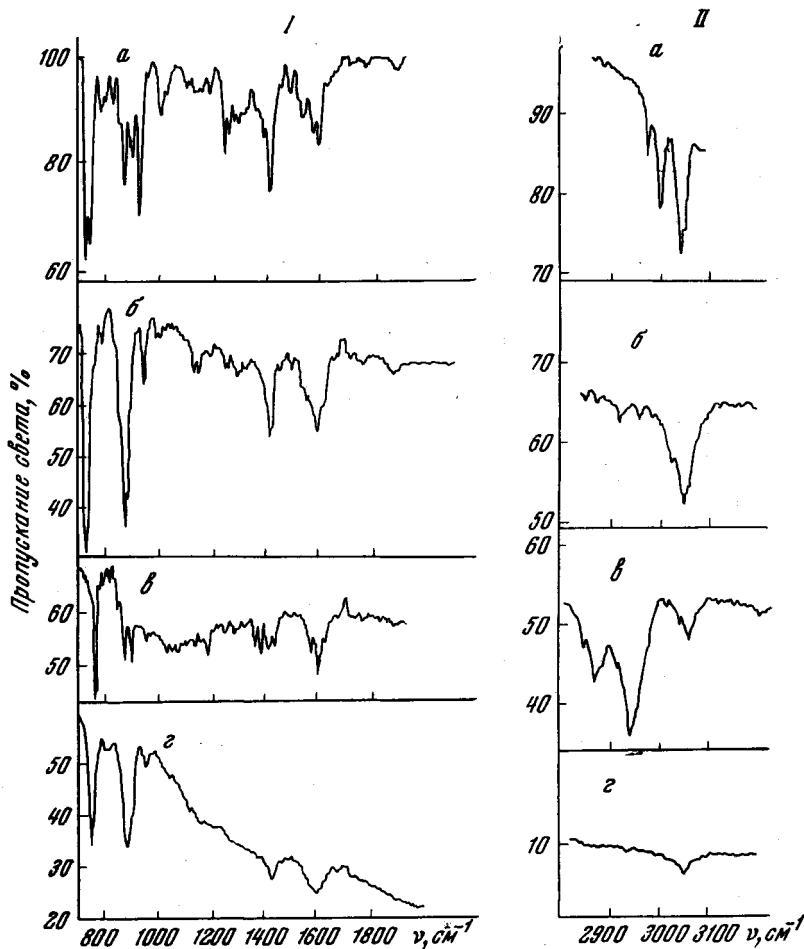


Рис. 5. ИК-спектры полимерных продуктов в области 700—2000 (I),
2800—3200 см^{-1} (II):

а — полимер А, синтетический, *б* — полимер А, полученный при термообработке, *в* — полимер Б, полученный при термообработке, *г* — нерастворимая в бензоле полимерная фракция, полученная при термолове

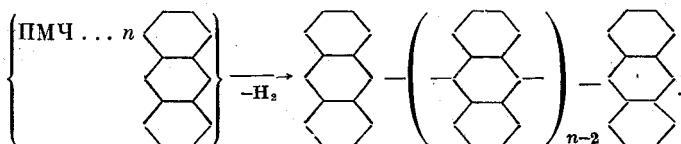
$1 \div 1,8 \cdot 10^{19}$ спин/г и представляют собой, по-видимому, более высокомолекулярные, в значительной степени спиртовые полимеры антрацена.

ИК-спектры выделенных полимерных продуктов, снятые в области 700—2000 и 2800—3200 см^{-1} , приведены на рис. 5, I и II.

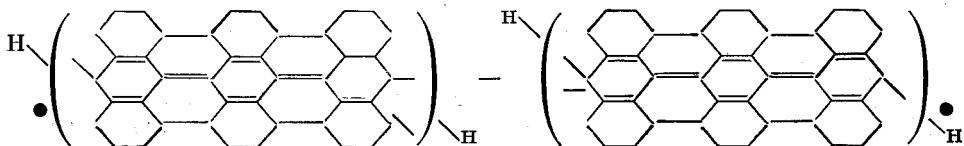
Обсуждение результатов

1. Полученные в работе данные полностью подтверждают выдвиннутое ранее предположение об особого рода «катализе» процесса низкотемпературного пиролиза антрацена в целом и процесса полимеризации в частности растворимой парамагнитной полимерной фракцией, введенной извне путем удаления растворителя из совместного раствора при низкой темпера-

туре, т. е. в условиях, благоприятствующих образованию КПЗ антрацена с парамагнитной фракцией. Как отмечалось выше, при этом не только резко увеличивается скорость пиролиза (рис. 1—3), но и, по-видимому, изменяется механизм процесса. Последнее обстоятельство проявляется как в изменении характера выделяющихся газов в присутствии введенных извне ПМЧ (рис. 3), так и в увеличении выхода растворимых парамагнитных фракций при одинаковом парамагнетизме суммарного продукта, что видно из сравнения рис. 1 и 4. По-видимому, в присутствии введенных извне ПМЧ образуются главным образом линейные полимеры невысокого молекулярного веса, растворимые в бензоле:



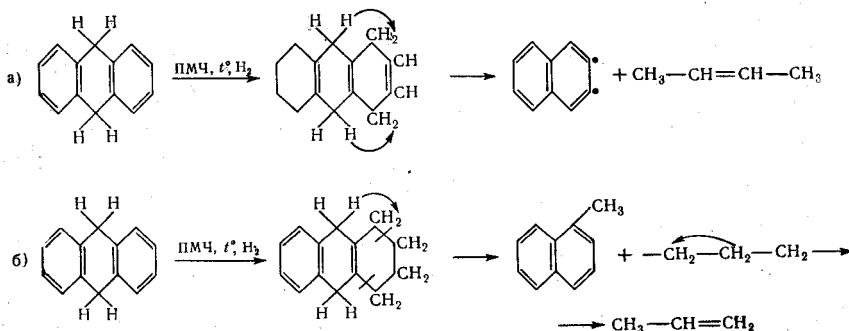
Наблюдающийся парамагнетизм подобных продуктов может быть связан с наличием некоторой доли бирадикальных состояний полимерных блоков антрацена [6]:



В случае термообработки биантрила процесс сразу же направляется на образование нерастворимых полимерных фракций, вероятно, более высокомолекулярных и более сшитых (рис. 4).

При термообработке А без введения ПМЧ извне процесс идет, по-видимому, как через биантрил [2], так и, на более глубоких стадиях, по схеме, приведенной выше, чему соответствует большее, чем в присутствии ПМЧ, содержание нерастворимых парамагнитных продуктов и значительно большее содержание биантрила в продуктах пиролиза, по данным тонкослойной хроматографии.

2. Углеводородные газы, выделяющиеся при низкотемпературном пиролизе, являются продуктами деструкции ароматических ядер. Характерно, что при термообработке биантрила выделяется большое количество водорода и метана, а также значительное количество этана и этилена, являющихся продуктами глубокой деструкции ароматических ядер. При термообработке антрацена в присутствии растворимых ПМЧ процентное содержание этих газов падает, растет количество пропилена и бутиленов, которые могут образоваться, например, по следующим схемам:



Такие процессы катализируются растворимыми ПМЧ, введенными извне через совместный раствор, так как без их введения газы типа про-

пилена и бутиленов в заметных количествах не образуются даже на глубоких стадиях пиролиза.

3. ИК-спектры полученных парамагнитных продуктов обнаруживают фон поглощения, характерный для полимеров с сопряженными связями.

Все выделенные продукты имеют ярко выраженный пик в область $3030-3040 \text{ см}^{-1}$, характерный для связи Саром — Н, а также пик в области 1615 см^{-1} , что свидетельствует об ароматическом характере выделенных фракций [7, 8].

Наличие полосы при 1440 см^{-1} в спектрах всех выделенных продуктов характерно для конденсированных ароматических соединений с сопряженными связями [8]. Следует отметить наличие в ИК-спектрах растворимых фракций, выделенных из продуктов пиролиза А и Б, небольшого пика при $1580-1590 \text{ см}^{-1}$, что, по данным Ренделла и др. [9], указывает на наличие сопряжения двойной связи с ароматическим кольцом. Кроме того, наблюдается полоса при 1630 см^{-1} , связанная с наличием хиноидной структуры в цепи полимера.

Полосы поглощения в области 1200 и 1150 см^{-1} могут быть отнесены за счет замещения антрацена в положении 9, 10, что свидетельствует в пользу того, что антраценовые единицы связаны в полимерной цепи главным образом через мезо-положения [7, 8]. В ИК-спектрах полимера, полученного при термоловизе Б, а также синтетического полимера А, присутствуют, кроме того, линии поглощения, характерные для 1,2-; 1,3- и т. д.-замещения.

Синтетический полимер антрацена обладает, по-видимому, значительно большей степенью разветвления, меньшей регулярностью и большим содержанием спиральных структур по сравнению с полученным в процессе термоловиза при 450° , что подтверждается данными элементарного анализа и определения температурного интервала плавления (табл. 2). Большая степень разветвления синтетического полимера антрацена, вероятно, связана с тем, что заряд катиона, ведущего процесс окислительной катионной полимеризации, может быть локализован как в среднем, так и в боковых ядрах молекулы антрацена, что приводит к возможности роста полимерной цепи не только в положении 9, 10, но и в 1, 4 и других положениях.

В случае растворимого полимера антрацена, полученного термообработкой А при 450° , по данным ИК-спектроскопии и элементарного анализа, имеем главным образом соединение антраценовых единиц в положении 9, 10. По-видимому, некоторая часть полимерных молекул находится в бирадикальном состоянии, что объясняет наличие в ИК-спектрах небольшого пика поглощения в области 1630 см^{-1} .

4. В настоящей работе установлено протекание дегидрополимеризации антрацена в ходе его термоловиза и значительное влияние введенной извне растворимой в бензole парамагнитной полимерной фракции на скорость полимеризации, и, по-видимому, соотношение растворимых и не растворимых в бензole полимеров, образующихся при термообработке.

Это обстоятельство позволило провести первые опыты по снижению температуры термоловиза с целью получения полимеров антрацена путем введения в А малых количеств растворимых в бензole ПМЧ. Опыты выявили возможность получения полимерных фракций антрацена при температурах до $230-250^\circ$. Работа в этом направлении продолжается.

Авторы выражают благодарность П. И. Валову за помощь при проведении хроматографического анализа газов и Ю. Г. Асееву за консультацию при расшифровке ИК-спектров.

Выводы

1. Установлено, что в процессе термоловиза антрацена и биантрила при температуре 450° происходит особого рода катализ процесса растворимыми в бензole полимерными фракциями, содержащими парамагнитные центры.

2. Показано влияние введенных парамагнитных фракций на механизм процесса, что выражается как в изменении характера выделяющихся газов, так и в соотношении выходов растворимых и нерастворимых в бензole полимерных фракций.

3. Проведено сравнение растворимых в бензole полимерных фракций антрацена, полученных путем термолиза в расплаве при 450° и синтетически в растворе при 50°.

4. Показана принципиальная возможность получения полимерных фракций антрацена путем термообработки при температурах до 230—250° с введением в антрацен каталитических количеств растворимых в бензole полимерных фракций, содержащих парамагнитные центры.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 1312.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуроев, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
3. Е. В. Bargell, M. A. Matthews, J. Chem. Soc., 1923, 123, 390.
4. Р. Kovacic, A. Kugiaikis, Tetr. Letters, 1962, № 11, 467.
5. Р. Kovacic, F. W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.
6. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1720.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
8. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд. иностр. лит., 1961.
9. H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson, G. R. Dangl, The Infra-red Determination of Organic Structure, Van Nostrand, 1949.

ABOUT THE EFFECT OF FRACTION OF THERMOLIZED ANTRACENE CONTAINING PARAMAGNETIC CENTERS ON COURSE OF LOW TEMPERATURE THERMOLYSIS OF ANTRACENE AND BIANTHRYL

A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, V. E. Skurat

Summary

At anthracene and bianthryl thermolysis at 450°C there occurs specific catalysis of the process by soluble in benzene polymeric fractions containing paramagnetic centers. The effect of introduced paramagnetic fractions is shown to be expressed in change of the nature of the exuding gases, in ratio of yields of soluble and unsoluble in benzene polymeric fractions. It has been done comparison of soluble in benzene fractions obtained by anthracene thermolysis in melt at 450°C and by synthesis in solution at 50°C. It has been shown the principal way to prepare polymeric fractions of anthracene by its thermal treatment at 230—250°C by introduction of catalytic amounts of soluble in benzene polymeric fractions containing paramagnetic centers.