

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 7

УДК 541.64 : 542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ОЛИГОАРИЛЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА И ОКИСЛИТЕЛЯ

*А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова,
Н. И. Астраханцева, А. А. Брикенштейн*

Ранее нами было показано, что применение принципа окислительной кационной дегидрополиконденсации [1] к нафталину, антрацену и другим конденсированным ароматическим соединениям, а также их смесям с бензолом приводит к получению растворимых олигоариленов, характеризующихся при этом высокой термостабильностью [2, 3].

В литературе отмечалась высокая чувствительность этого типа полимеризации к изменению условий синтеза [4]. Однако четкие и однозначные данные по влиянию концентрации катализатора и окислителя на выход, среднечисленный молекулярный вес \bar{M}_n и структуру олигоариленов в литературе до последнего времени отсутствовали. Кроме того, представлялось интересным сравнить реакционную способность различных ароматических мономеров в процессе σ -полимеризации.

Цель настоящей работы — исследование влияния природы ароматического мономера, а также концентрации катализатора и окислителя на выход, молекулярный вес и структуру олигоариленов на основе конденсированных ароматических мономеров.

Экспериментальная часть

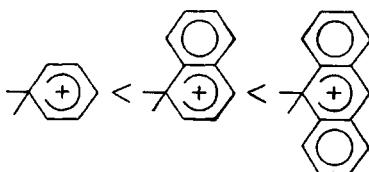
Объектами исследования были олигоарилены на основе бензола, нафталина, антрацена, а также сополимеры нафталина с бензолом [2]. \bar{M}_n растворимых продуктов определяли термоэлектрическим методом по величине температурного максимума, молекулярный вес нерастворимого полифенилена ориентированно оценивали на основе данных ИК-спектроскопии [3]. ИК-спектры образцов в виде таблеток с КBr снимали на приборе UR-10 в диапазоне 3300—400 см^{-1} .

Обсуждение результатов

Влияние природы ароматического мономера. При полимеризации нафталина, антрацена и их смесей с бензолом при использовании тех количеств и соотношений AlCl_3 и CuCl_2 , которые были рекомендованы в литературе для бензола (на 1 моль мономера — 0,5 молей AlCl_3 и 0,25 молей CuCl_2 [5]), были получены олигомерные продукты чрезвычайно низкого молекулярного веса. Так, при полимеризации нафталина в указанных условиях получены продукты, молекулярный вес которых соответствует содержанию в среднем 3—4 мономерных единиц, при полимеризации антрацена — 2—3 единиц в цепи. Олигоантрацены, синтезированные в этих условиях, содержали 18% Cl в цепи (табл. 1).

Сополимеры нафталина с бензолом, полученные при тех же количествах и соотношениях катализатора и окислителя, характеризовались значительным содержанием гидрированных ароматических структур по дан-

ным ИК-спектроскопии, что выражалось в наличии полос поглощения в области 2920 и 2840 cm^{-1} (рис. 1, а). Значительное понижение \bar{M}_n полимеров при переходе от бензола ($\bar{M}_n \approx 6000$, согласно [3]) к нафталину и антрацену, по-видимому, объясняется существенным увеличением степени резонансной стабилизации промежуточных σ -комплексов в этом ряду



Подобное же явление отмечалось в литературе для ряда бензол — дифенил — терфенил [6].

Кроме того, в ряду бензол — нафталин — антрацен так же, как и в ряду бензол — дифенил — терфенил, увеличиваются донорные свойства

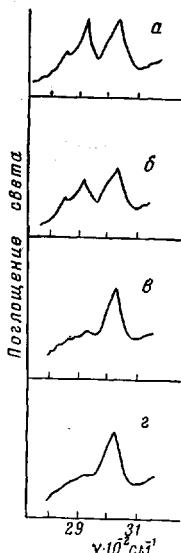


Рис. 1

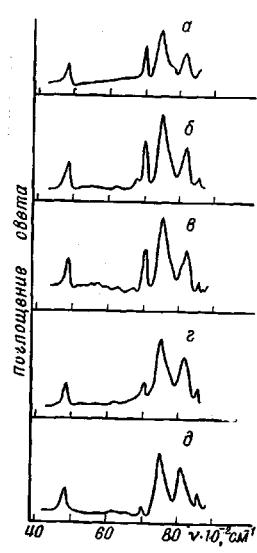


Рис. 2

ароматического субстрата, что может приводить к дополнительной стабилизации растущего карбониевого иона.

Выход полимеров в ряду бензол — нафталин — антрацен, напротив, увеличивается. Так, в случае полифенилена он составляет 12—14%, при полимеризации нафталина в расплаве — 60—70%, антрацена в растворе хлороформа (концентрация раствора $\sim 10\%$) — 60—65% на мономер.

Как показывают результаты эксперимента, изложенные ниже, на величину \bar{M}_n и структурные характеристики олигоариленов на основе кон-

Рис. 1. Изменение относительной интенсивности полос поглощения метиленовой группы в ИК-спектрах НБ с изменением мольного отношения $\text{AlCl}_3 : \text{CuCl}_2$:
а — 1 : 0,5; б — 1 : 1; в — 1 : 2,5; г — 0,5 : 2,5 M

Рис. 2. Изменение относительной интенсивности полосы поглощения фенильных групп (700 cm^{-1}) в ИК-спектрах НБ с изменением мольного отношения $\text{AlCl}_3 : \text{CuCl}_2$:
а — 0,2 : 0,1; б — 1 : 0,5;
в — 1 : 1; г — 0,2 : 0,5; д — 1 : 2,5 M

Таблица 1
Выход и свойства полимеров антрацена, полученных в различных условиях

Концентрация, моль на моль мономера	Выход полимера, % на мономер		Характеристики растворимых полимеров				концентрация парамагнитных центров, спин/г
	AlCl_3	CuCl_2	растворимый	неравстворимый	\bar{M}_n	данные элементарного анализа	
						C/(H + Cl)	Cl, %
0,5	0,25	65	0	460	1,56	18,2	$9,7 \cdot 10^{17}$
0,5	1,0	49	10	880	1,66	1,0	$1,6 \cdot 10^{18}$
0,5	2,0	48	11	1050	1,68	2,1	$1,5 \cdot 10^{18}$

денсированных ароматических соединений можно направленно влиять, изменяя условия полимеризации, прежде всего количество окислителя в системе, температуру и соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{CuCl}_2$.

Влияние концентрации окислителя и катализатора (на мономер), а также отношения $\text{AlCl}_3 : \text{CuCl}_2$. Влияние соотношения мономер : окислитель при неизменной концентрации катализатора на выход и свойства образующихся продуктов иллюстрируется данными табл. 1 для полимеров антрацена, синтезированных в хлороформе при 50°.

Из таблицы следует, что, увеличивая концентрацию окислителя в системе, можно существенно повысить \bar{M}_n выделяемых олигомерных продуктов. Вместе с тем с изменением соотношения $\text{AlCl}_3 : \text{CuCl}_2$ могут меняться некоторые структурные характеристики образующихся олигоариленов. Так, при увеличении концентрации CuCl_2 от 0,25 до 1—2 моля на 1 моль мономера содержание Cl в полимерном продукте понижается с 18,2 до 1—2%.

Значительный интерес представляет анализ данных по выходам и структуре сополимеров нафталина с бензолом (НБ), полученных при различных концентрациях AlCl_3 и CuCl_2 в системе (табл. 2, рис. 1, 2).

Как и в случае полимеров антрацена, \bar{M}_n НБ увеличивается с ростом концентрации окислителя (CuCl_2) в системе независимо от концентрации катализатора (AlCl_3).

Влияние концентрации CuCl_2 на \bar{M}_n образующихся продуктов, вероятнее всего, связано с комплексообразованием в полимеризационной системе и влиянием его на устойчивость растущего карбониевого иона. Так, можно себе представить, что CuCl_2 , проявляющая акцепторные свойства, образует комплексы с избытком ароматического мономера, конкурируя в этом отношении с растущим ионом карбония. Тем самым реакционная способность карбониевого иона возрастает, обусловливая более высокий молекулярный вес образующихся олигоариленов.

Концентрация AlCl_3 в системе, по-видимому, оказывает определяющее влияние на выход полимерных продуктов, особенно растворимых. Так, при введении 0,2 M AlCl_3 на 1 моль нафталина при полимеризации его в бензole выход полимера не превышает 4—8% на нафталин, при введении 0,5 моль AlCl_3 — 40—46%; наконец, при содержании 1 моль AlCl_3 на 1 моль нафталина выход олигоариленов достигает 60—76% (см. табл. 2).

Увеличение выхода полимеров с повышением концентрации AlCl_3 может, вероятно, свидетельствовать о том, что в процессе полимеризации способны участвовать не все молекулы мономера, а лишь те, которые «активированы» AlCl_3 . «Активация» происходит, по-видимому, путем образования π-комплексов, которые переходят затем в σ-комpleксы, причем про-

Таблица 2

Выход и свойства сополимеров нафталина с бензолом, полученных в различных условиях

Концентрация, моль на моль нафталина *		Выход полимера, % на нафталин		Характеристики растворимых полимеров	
AlCl_3	CuCl_2	растворимый	нерастворимый	\bar{M}_n	Т. размягч. (нагрузка 0,4 кГ/см ²), °С
1	0,5	51,0	0,4	470	100
1	1	51,5	1,4	580	120
1	2	60,0	9,0	950	245
1	2,5	52,0	24,0	1120	250
0,5	2,5	33,5	10,0	1100	250
0,5	1,25	35,0	11,0	700	210

* При синтезе использованы 6—7 молей бензола на 1 моль нафталина.

тивоион $(AlCl_3OH)^-$ сохраняется на протяжении всего процесса полимеризации $AlCl_3 + HOH + ArH \rightleftharpoons (ArH_2)^+ + (AlCl_3OH)^-$.

Поэтому, чем выше концентрация $AlCl_3$, тем выше концентрация σ -комплексов в системе, представляющих собой центры зарождения полимеризационной цепи, и тем выше выход полимеров.

Как показано на рис. 1 и 2, структура полученных этим методом олигоариленов существенно зависит от соотношения $AlCl_3 : CuCl_2$. Это проявляется, например, в уменьшении количества гидрированных структур, а также разветвлений (в виде фенильных групп) в сополимерах НБ по мере уменьшения соотношения $AlCl_3 : CuCl_2$. Действительно, как следует из рис. 1, при уменьшении этого отношения в ИК-спектре заметно снижается относительная интенсивность полос поглощения 2920 и 2840 см^{-1} , характерных для валентных колебаний алифатических CH_2 -групп (по отношению к полосе поглощения 3040 см^{-1} , характеризующей валентные колебания $C_{Ar} - H$). Так, уже при мольном отношении $AlCl_3 : CuCl_2 = 1 : 2,5$ поглощение в области 2920 и 2840 см^{-1} практически пропадает, и структуру полимера можно считать полностью ароматической.

На рис. 2 показано, что при уменьшении отношения $AlCl_3 : CuCl_2$ наблюдается также снижение относительной интенсивности полосы поглощения в области 700 см^{-1} (по отношению к полосе $475 - 480\text{ см}^{-1}$, характерной для нафталина и его производных). Следует отметить, что поглощение в области 700 см^{-1} характерно для концевой фенильной группы [3]; однако очень незначительное поглощение в этой же области наблюдается также в ИК-спектре гомополимера нафталина, но относительная интенсивность его чрезвычайно мала. Поэтому изменение относительной интенсивности поглощения в области 700 см^{-1} (по отношению к $475 - 480\text{ см}^{-1}$) мы приписываем изменению количества фенильных групп с изменением условий синтеза. Фенильные группы, по-видимому, образуют разветвления в цепи сополимеров. В соответствии с этим, при мольных отношениях $AlCl_3 : CuCl_2$ выше $1 : 2,5$ получаются олигомерные продукты, характеризующиеся пониженной температурой размягчения. Как следует из рис. 2, при изменении концентрации $AlCl_3$ и $CuCl_2$ на мономер с сохранением отношения $AlCl_3 : CuCl_2$ неизменным, структура сополимеров практически не меняется (см., например, спектры *a* и *b*, *g* и *d* на рис. 2).

Еще одним примером влияния соотношения $AlCl_3 : CuCl_2$ на структуру олигоариленов является снижение содержания хлора в полимерах антрацена по мере уменьшения этого отношения (табл. 1).

Влияние соотношения $AlCl_3 : CuCl_2$ на содержание гидрированных структур в полимерах представляется нам вполне понятным. Действительно, в отсутствие специально добавляемого окислителя в результате поликонденсации под влиянием $AlCl_3$ выделяется атомарный водород, который может гидрировать ароматические структуры. В литературе сообщалось об образовании слизистых, легко растворимых продуктов в процессе конденсации бензола [7], а также антрацена [8] под влиянием $AlCl_3$. По-видимому, при высоких мольных отношениях $AlCl_3 : CuCl_2$ гидрирование атомарным водородом также имеет место, особенно при полимеризации конденсированных ароматических соединений: нафталина, антрацена и т. д.

Увеличение количества разветвлений по мере возрастания отношения $AlCl_3 : CuCl_2$, по-видимому, может быть связано с изменением условий комплексообразования в полимеризационной системе.

Таким образом, концентрация $AlCl_3$ в системе существенно влияет на выход олигоариленов, концентрация $CuCl_2$ — на средний молекулярный вес, а мольное отношение $CuCl_2 : AlCl_3$ — на структурные характеристики полимеров.

Отмеченные особенности σ -полимеризации конденсированных ароматических соединений позволяют направленно влиять на выход, молекулярный вес и структуру образующихся олигомерных продуктов.

Выводы

1. Установлено, что при полимеризации на системе $\text{AlCl}_3 - \text{CuCl}_2$ в ряду бензол — нафталин — антрацен уменьшается средний молекулярный вес образующихся олигомерных продуктов.

2. Показано, что концентрация катализатора (AlCl_3) оказывает существенное влияние на выход олигоариленов, концентрация окислителя (CuCl_2) — на средний молекулярный вес, а мольное отношение $\text{CuCl}_2 : \text{AlCl}_3$ — на некоторые структурные характеристики (содержание $-\text{CH}_2-$ и фенильных групп в структуре сополимеров конденсированных ароматических соединений с бензолом).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovačić, A. Kyriakis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 454, 1963.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черников, Высокомолек. соед., **Б9**, 423, 1967.
3. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., **A12**, 1497, 1970.
4. P. Kovačić, J. T. Uchic, L. C. Hsu, J. Polymer Sci., 5, A-1, 945, 1967.
5. P. Kovačić, F. W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.
6. P. Kovačić, R. M. Lange, J. Organ. Chem., 29, 2416, 1964.
7. C. A. Thomas, Anhydrous AlCl_3 in Organ. Chemistry, Reinhold, New York, 1941, p. 716.
8. A. Scharschmidt, C. Mayer-Bugström, J. Sevon, Ber., 58, 157, 1925.

INVESTIGATION OF THE CONDITIONS OF SYNTHESIS OF OLIGOARYLENES IN THE PRESENCE OF THE FRIEDEL-CRAFTS CATALYST AND AN OXIDIZING AGENT

*A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, V. K. Shachkova,
N. I. Astrakhantseva, A. A. Brikenshtein*

Summary

The polymerization of benzene, naphthalene and anthracene with the catalytic system $\text{AlCl}_3 - \text{CuCl}_2$ has been studied. The molecular weight of the oligomers formed has been found to depend on the monomer nature. The influence of the $\text{AlCl}_3 - \text{CuCl}_2$ concentration as well as of the molar ratio $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}_2$ on the yield, the mean molecular weight and some structural characteristics of the oligoarylenes formed has been investigated.