

УДК 541.64+547.567

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КИСЛОТ ЛЬЮИСА НА СТРУКТУРУ,
СВОЙСТВА И ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
n-БЕНЗОХИНОНА*A. A. Берлин, A. B. Рагимов, C. I. Садых-заде,
T. A. Гаджиева, B. M. Тахмазов*

Исследована поликонденсация бензохинона в присутствии $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и $BF_3 \cdot OEt_2$ и установлен следующий ряд эффективности этих катализаторов $BF_3 \cdot OEt_2 > AlCl_3 > ZnCl_2$. Эфират трехфтористого бора приводит к высоким выходам и наиболее чистому полигидрохинону, причем, полимеры, полученные в присутствии этого катализатора, имеют более высокую термостабильность. Химическими и спектральными методами изучена структура полимеров; установлено, что они обладают полупроводниковыми и электронообменными свойствами.

Как установлено ранее, в присутствии кислот Льюиса происходит окислительная поликонденсация *n*-бензохинона (БХ) [1, 2], приводящая к образованию полигидрохинона (ПГ), который представляет интерес как термостойкий редокс-полимер.

Развивая предыдущие исследования в этом направлении, необходимо было изучить влияние природы кислот Льюиса на структуру, свойства и выход ПГ.

В связи с этим нами изучено поведение $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и $BF_3 \cdot OEt_2$ в процессе поликонденсации БХ и влияние на реакцию природы растворителей.

Проведение поликонденсации БХ в 0,8%-ном водном растворе $ZnCl_2$ при 94° приводит к высоким выходам ПГ (табл. 1). Данный факт применичен по той причине, что обычно в процессе окислительной поликонденсации для достижения высоких выходов полимеров используют большие количества кислот Льюиса [3, 4]. Это в значительной степени затрудняет протекание полиреакции и очистку синтезируемых полимеров. Нами было

Таблица 1
Зависимость выхода ПГ от условий реакции в присутствии $ZnCl_2$

Количество катализатора, % от веса БХ *	T, °C *	Продолжительность реакции, часы	Выход ПГ *, %	Количество катализатора, % от веса БХ *	T, °C *	Продолжительность реакции, часы	Выход ПГ *, %
0,80/0,80	94/101	5	88,4/Нет	1,55/12,3	94/101	6,5	90,0/80,0
1,55/1,55	94/101	5	86,3/Нет	1,55/12,3	85/92	5	85,8/30,4
6,30/6,30	94/101	5	86,6/51,8	1,55/12,3	75/82	5	33,9/0,4
12,30/12,30	94/101	5	86,0/63,5	1,55/12,3	65/65	5	2,0/Нет
1,55/12,3	94/101	1	63,2/21,3	1,55/12,3	55/55	5	Нет/Нет
1,55/12,3	94/101	3	75,4/52,6				

* В числителе — в воде, в знаменателе — в нитрометане.

установлено, что увеличение доли катализатора в реакционной среде от 0,8 до 12,3% не влияет на выход полимера, но способствует повышению содержания нерастворимой в воде фракции ПГ. В присутствии 1,55% ZnCl₂ при 94° в течение 1 часа образуется 63,2% полимера. Увеличение продолжительности реакции до 6,5 час. заметно повышает выход полимера (до 90%).

Минимальная температура образования ПГ в присутствии водного раствора ZnCl₂ составляет 75° (выход полимера 33,9%). Ниже 75° образуются лишь следы полимера.

Таблица 2

Зависимость выхода ПГ от условий реакции в присутствии AlCl₃

Количество катализатора, % от веса БХ	T, °C *	Продолжительность реакции, часы	Выход ПГ *, %	Количество катализатора, % от веса БХ	T, °C *	Продолжительность реакции, часы	Выход ПГ *, %
0,80	101/95	5	Нет/Нет	12,3	101/95	8	72,9/74,5
1,55	101/95	5	6,5/Нет	12,3	95/95	5	67,7/71,3
6,3	101/95	5	49,3/37,1	12,3	85/85	5	67,2/37,2
12,3	101/95	5	71,7/72,3	12,3	75/85	5	66,8/33,7
12,3	101/95	1	58,6/51,7	12,3	65/65	5	28,1/33,1
12,3	101/95	2	68,4/57,4	12,3	55/55	5	32,3/32,3
12,3	101/95	4	71,8/70,1				

* В числителе — поликонденсация БХ в нитрометане, в знаменателе — в нитробензоле.

В процессе поликонденсации БХ в присутствии ZnCl₂ замена воды на нитрометан оказывает отрицательное влияние на выход ПГ. Увеличение концентрации катализатора в CH₃NO₂ даже до 12,3% при температуре ниже 92° не способствует образованию полимера.

Таблица 3

Зависимость выхода ПГ от условий реакции в присутствии BF₃·OEt₂

T, °C	Время, часы	Выход полимера (%) в		
		ДМСО	гептане	нитрометане
100	1	19,0	38,0	77,9
100	3	40,8	51,8	84,4
100	5	60,0	58,0	90,7
85	5	13,0	53,5	74,0
75	5	9,0	34,4	52,6

Указанное влияние воды и нитрометана на выход ПГ, по-видимому, связано с различной диэлектрической проницаемостью растворителей и относительно худшей растворимостью ZnCl₂ в нитрометане.

Безводный AlCl₃ в процессе поликонденсации БХ эффективнее ZnCl₂ (табл. 2).

Увеличение доли AlCl₃ в нитрометане позволяет увеличить выход полимера.

Поликонденсация БХ с применением AlCl₃ в нитробензоле протекает при более низкой температуре (55°), чем в нитрометане.

Наиболее удобным и эффективным катализатором поликонденсации БХ оказался эфират трехфтористого бора (табл. 3). Полимеры, полученные в присутствии BF₃·OEt₂, очень легко отмываются от катализатора.

Наилучший выход ПГ получен в нитрометане (90,7%). При проведении поликонденсации БХ в ДМСО и гептане выход полимера составляет 60,0 и 58,0% соответственно.

ПГ, синтезированный в присутствии кислот Льюиса, представляет собой аморфный олигомерный ($\eta_{ud}=0,05-0,06$) порошок коричневого или черного цвета, хорошо растворимый в полярных растворителях. Полимеры, полученные в нитрометане и ДМСО, образуют прочные и блестящие пленки с хорошей адгезией к стеклу и металлам.

ПГ обладает высокой электронообменной емкостью (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость состава и свойств ПГ от природы катализаторов и растворителей

Катализа- тор	Раствори- тель	Обозначение полимера	Элементный состав, % *					пуд 1% него раствора в ДМФА при 25°	Удельная электро- проводность ($\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) при T , °C	Потери веса при 500° по ТГА, %	
			C	H	Cl	N	O				
ZnCl ₂	Вода	ПГ-1	64,90	3,40	—	—	34,70	0,06	18,0	$8 \cdot 10^{-13}$	1,2 · 10 ⁻⁶
	CH ₃ NO ₂	ПГ-2	65,42	3,57	—	—	30,01	0,06	12,1	$0,75 \cdot 10^{-13}$	2 · 10 ⁻⁸
AlCl ₃	CH ₃ NO ₂	ПГ-3	62,14	3,37	2,44	1,96	30,18	0,07	14,5	$3 \cdot 10^{-12}$	2 · 10 ⁻⁸
	C ₆ H ₅ NO ₂	ПГ-4	64,60	3,19	2,01	1,07	29,13	0,06	16,2	—	44
BF ₃ · OEt ₂	Гептан	ПГ-5	65,10	3,15	—	—	34,75	0,05	15,3	$1,2 \cdot 10^{-13}$	0,6 · 10 ⁻⁸
	CH ₃ NO ₂	ПГ-6	62,55	3,39	—	3,13	30,93	0,05	17,1	10^{-11}	$6 \cdot 10^{-9}$
	ДМСО	ПГ-7	59,84	4,50 **	—	—	31,83	0,04	16,0	10^{-12}	6 · 10 ⁻⁸

* Вычислено для ПГ, %: С 66,66; Н 3,61; О 29,73.

** В полимере ПГ-7 обнаружено 3,83% серы.

Растворимые ПГ, полученные в различных условиях, протекают при нагревании под нагрузкой (рис. 1). Из нерастворимых полимеров только ПГ-1, полученный в водном растворе ZnCl₂, сохраняет способность к т-

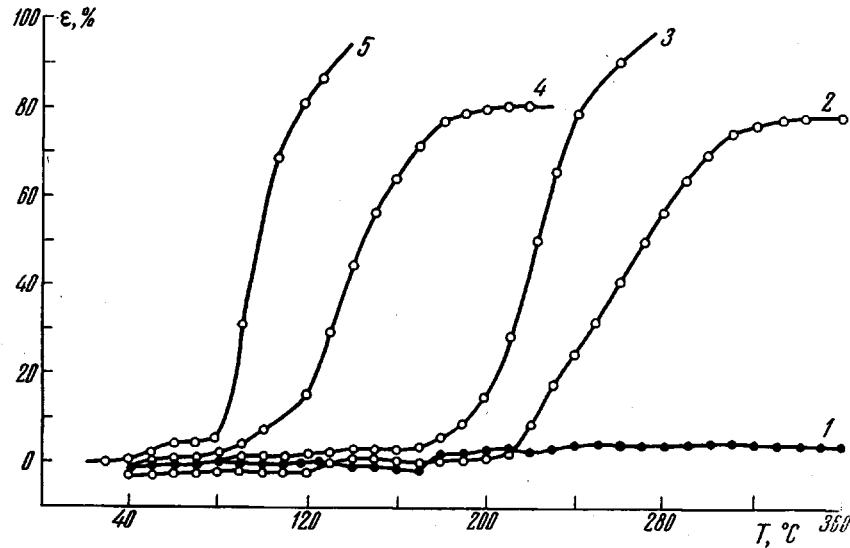


Рис. 1. Термомеханические кривые ПГ-2 (1); ПГ-1 (2) и растворимых фракций ПГ-6 (3); ПГ-4 (4) и ПГ-3 (5). Постоянно приложенная нагрузка 0,8 кГ/см²

чению под нагрузкой, что, вероятно, связано с разветвленностью его структуры. Этот полимер начинает течь при более высокой температуре (205°), тогда как другие образцы — при 75–180°. Для нерастворимых фракций других образцов ПГ на термомеханических кривых наблюдается небольшая деформация (5–10%) в температурном интервале 180–360°, что обу-

словлено частичной деструкцией полимеров. Об этом свидетельствует потеря веса (10–15 %) и частичное изменение элементного состава полимеров после испытания.

Полимеры, полученные в присутствии $ZnCl_2$ и эфирата трехфтористого бора (в гептане), по элементному составу наиболее близки к вычисленному (табл. 4).

При синтезе ПГ с $AlCl_3$ наблюдается включение в состав полимеров хлора (2,01–2,44 %) и азота.

Применение $BF_3 \cdot OEt_2$ также приводит к образованию полимера, содержащего 3,13 % связанного азота. По-видимому, при проведении поликонденсации БХ в среде нитросоединений происходит частичное восстановление последних и взаимодействие или комплексообразование образовавшихся продуктов с карбонильными группами полимера.

ИК-спектры образцов ПГ (рис. 2), полученных в различных условиях, свидетельствуют об их близкой структуре. В спектрах полимеров найдены следующие полосы поглощения, характерные для структуры ПГ: 1470–1505 и 1595–1615 cm^{-1} (колебания ароматического кольца и C=C связи скелета); 1180–1205 cm^{-1} (валентные колебания фенольной C—O связи), 3330–3380 cm^{-1} (валентные колебания OH-группы); 840–855 и 815 cm^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания группы C—H ароматического кольца). Некоторое различие в ИК-спектрах образцов ПГ проявляется в области колебаний ароматического кольца (1470–1615 cm^{-1}) и внеплоскостных полос групп C—H ароматического кольца (815–855 cm^{-1}). Наблюданное отличие в смещении полос при 1500 cm^{-1} в область более низких частот (1470–1485 cm^{-1}) для некоторых образцов ПГ, вероятно, свидетельствует о наличии относительно более длинных участков сопряженных связей в их макромолекулах. Действительно, смещение этой полосы в ИК-спектрах характерно для ПГ-2 – ПГ-6; для этих же полимеров максимумы поглощения в электронных спектрах проявляются в более длинноволновых областях, что свидетельствует о более высоком эффективном сопряжении (рис. 3). Исключая ПГ-1 и ПГ-7, в спектрах всех образцов ПГ в области внеплоскостных полос группы C—H ароматического кольца появляются две полосы различной интенсивности 815 (сильная) и 855 cm^{-1} (слабая), отнесены к трехзамещенным (концевые группы) и тетразамещенным (звенья ПГ) ароматическим группам соответственно.

В спектрах ПГ-1 и ПГ-7 наблюдается единственная полоса 840 cm^{-1} в этой области, свидетельствующая о преобладании тетразамещенных ароматических ядер. Данное обстоятельство, очевидно, обусловлено для ПГ-1 разветвленной структурой, а для ПГ-7 – наличием сульфогрупп в составе макромолекул. Последнее подтверждает наличие в составе ПГ-7 серы и полосы поглощения группы SO_3H (1040 cm^{-1}) в ИК-спектре.

Сульфогруппы входят в состав ПГ-7 при переосаждении его из реакционной среды конц. H_2SO_4 после синтеза.

Для всех ПГ характерно поглощение света в УФ- и видимой областях (рис. 3). Максимум для ПГ-1 и ПГ-7 появляется в наиболее коротковолновой области (282 и 297 нм). Очевидно, характерно для этих полимеров наиболее низкое эффективное сопряжение по сравнению с другими образцами ПГ, причиной чего является разветвленная структура, приводящая к нарушению коллинеарности макромолекулы. Следует отметить, что экстракция части низкомолекулярных фракций ПГ-7 кипящим бензолом приводит к смещению максимума в УФ-спектре в длинноволновую область на 14 нм.

В отличие от ПГ-1 максимум поглощения в спектре ПГ-2 проявляется при 360–380 нм, что связано, вероятно, с более высоким эффективным сопряжением в макромолекулах этого полимера.

Наиболее длинноволновая полоса поглощения в УФ-спектрах характерна для ПГ-5 и ПГ-6 (370 и 372 нм соответственно), полученных в присутствии $BF_3 \cdot OEt_2$. Следовательно, эфират трехфтористого бора является

не только наиболее эффективным из исследованных катализаторов, но и способствует образованию наиболее длинных блоков сопряжения.

В отличие от других полимеров, для ПГ-4, полученного в присутствии AlCl_3 в нитробензоле, наблюдается широкая полоса поглощения в области 300–350 nm , у которой имеются два максимума (300 и 350 nm). Значительное понижение интенсивности максимума 308 nm (рис. 3, кривая 4)

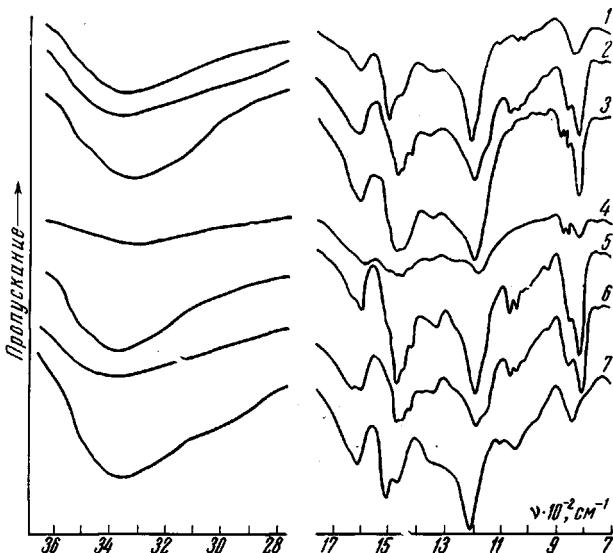


Рис. 2. ИК-спектры ПГ. Здесь и на рис. 3, 4 номера кривых – обозначения полимеров в табл. 4. Спектры сняты на спектрофотометре UR-20

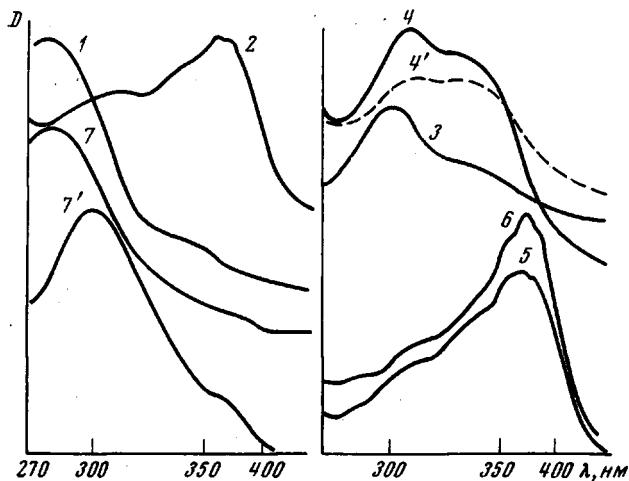


Рис. 3. Электронные спектры растворов ПГ в ДМФА; 4' – ПГ-4 после переосаждения из щелочного раствора, 7' – ПГ-7 после экстракции кипящим бензолом

после переосаждения ПГ-4 из щелочных растворов кислотами позволяет допустить, что этот максимум обусловлен комплексообразованием ПГ с нитробензолом.

Известно, что термостабильность полимеров с системой сопряженных связей главным образом определяется величиной эффективного сопряжения, химической природой звеньев и его надмолекулярной организацией [5].

Как видно из рис. 4, б и табл. 4, наиболее высокая термостабильность на воздухе при 500° характерна для полимеров, полученных в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, что, вероятно, обусловлено наличием в их макромолекулах более длинных блоков сопряженных связей и более полной очисткой от катализатора.

Способность кислот Льюиса дегидроксилировать многоатомные фенолы при нагревании [6, 7] может отрицательно сказываться на весовых потерях при термолизе полимеров бензохинона. Поэтому, не случайно,

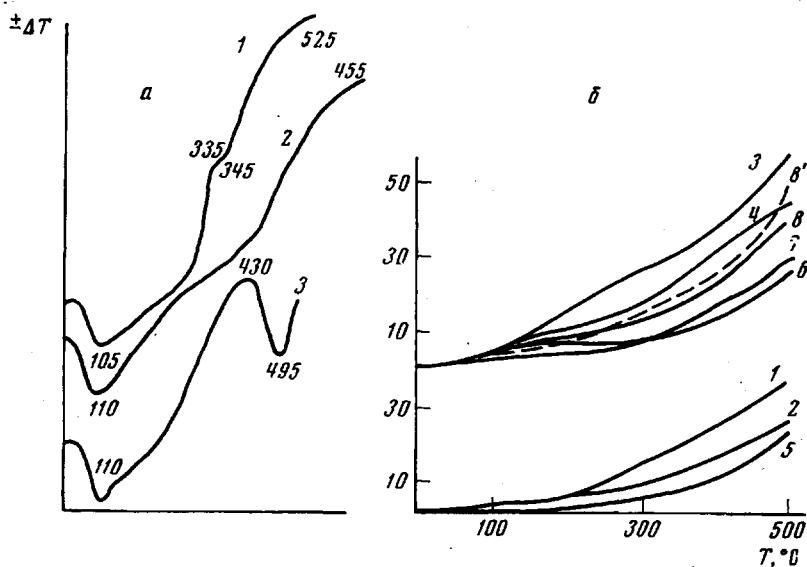


Рис. 4. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) ПГ, снятые при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин; 8, 8' – ПГ, полученный в гептане при мольном соотношении БХ : $\text{AlCl}_3 = 1,0 : 0,5$; 1,0 : 1,0 соответственно; на оси ординат рис. б – потеря веса, %

что ПГ, полученный в присутствии AlCl_3 , который нам не удалось полностью удалить из полимеров [2], обладает наиболее низкой термостабильностью (рис. 4).

Характер термограмм образцов ПГ (рис. 4, а), синтезированных в различных условиях, близок. Для всех полимеров при 100–110° наблюдается эндотермический пик, обусловленный удалением следов воды, захваченной полимерами при взвешивании экспериментальных образцов. Далее при 200–250° на кривых ДТА отмечаются экзотермические пики, вызванные, вероятно, частичным окислением гидрохинонных групп. Экзотермические максимумы при 430–525° соответствуют процессам дегидроксирования и окислительному расщеплению хинонных колец.

Удельная электропроводимость образцов полигидрохинона при 30° колеблется в интервале $10^{-11} - 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Наиболее высокая проводимость характерна для ПГ-6 (табл. 4). Повышение температуры от 30 до 300° приводит к увеличению электропроводности ПГ на три–семь порядков.

Поликонденсацию БХ проводили в атмосфере очищенного азота в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и терморегулятором. В колбу загружали 0,025 моля дважды возогнанного БХ (т. пл. 116°), безводный свежевозогнанный AlCl_3 , добавляли 30 мл растворителя и нагревали при заданной температуре.

Поликонденсацию БХ в присутствии ZnCl_2 (ч.д.а.) в воде проводили в запаянных стеклянных ампулах на 25 мл, загружали 0,0125 моля БХ, добавляли 15 мл дистиллированной воды и катализатор. Ампулу продували слабым током азота, запаивали и помещали в терmostат при заданной температуре.

Поликонденсацию БХ в присутствии 0,2–0,4 мл (на 2,7 г БХ) свежеперегнанного $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ осуществляли в условиях, аналогичных опытам с AlCl_3 , с той разницей, что катализатор добавляли к нагретым до заданной температуры раствором БХ.

Разделение и очистку продуктов поликонденсации проводили следующим образом. Нерастворимую в реакционной среде часть полимера отделяли на стеклянном фильтре, тщательно отмывали от катализатора и низкомолекулярных продуктов обработкой подкисленной водой, а затем горячей дистиллированной водой и сушили при 105° до постоянного веса.

Поскольку полимер, полученный в ДМСО, полностью растворялся в реакционной среде, его пересаждали с помощью конц. H_2SO_4 .

Институт химической физики АН СССР
Сумгайтский филиал института
нефтехимических процессов
АН АзербССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Рагимов, С. И. Садых-заде, Авт. свид. 376411, 1972; Бюлл. изобретений, 1973, № 17.
2. A. A. Берлин, A. B. Рагимов, С. И. Садых-заде, Т. А. Гаджиева, Высокомолек. соед., A15, 788, 1973.
3. P. Kovacic, J. S. Ramsey, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3, 1969.
4. A. A. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, Н. И. Астраханцева, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., A14, 1591, 1972.
5. A. A. Берлин, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
6. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Высокомолек. соед., 7, 710, 1965.
7. П. М. Валецкий, А. С. Лебедев, Химия и технология полимеров, 1967, № 3, 66.