

УДК 541.64:547.672

**О ПРИСОЕДИНЕНИИ АНТРАЦЕНОВЫХ ГРУПП
К ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРАМ
ПО РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ—КРАФТСА**

***M. Г. Krakovsk, E. B. Anufrieva, T. D. Anan'eva,
P. A. Grromova, B. B. Lushnik, C. C. Skorohodov***

Разработан метод присоединения заданного количества антраценовых групп к фенилсодержащим полимерам (полимеры стирола, α -метилстирола, поливинилбензилового и полипропилбензилового эфиров), основанный на реакции Фриделя — Крафтса с использованием реагентов типа $A-\text{CH}(R)-X$ ($A=9\text{-антрил}; R=\text{H}, \text{CH}_3; X=\text{Cl}, \text{OH}$) и катализаторов SnCl_4 и $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при $25-78^\circ$ в инертных по отношению к алкилирующим агентам растворителях (хлористый метилен, σ -дихлорбензол).

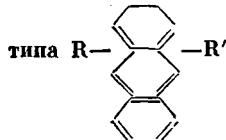
Присоединение антраценовых групп к полимерам в зависимости от их содержания и расположения в макромолекулах придает полимерам новые свойства (теплостойкость, радиационную устойчивость, фотопроводимость и др.) [1—5], а также дает возможность применять для их изучения люминесцентные методы исследования [6].

Введение антраценовых групп в фенилсодержащие (ФС) полимеры в процессе их образования может быть осуществлено при сополимеризации ФС-мономеров с мономерами, содержащими антраценовую группу [7]. С другой стороны, способность ФС-полимеров (ПС, α -метилстирол и др.) вступать в реакции электрофильного замещения, свойственные ароматическим соединениям [8], открывает возможность присоединения антраценовых групп к ФС-полимерам методами полимераналогичных превращений с участием антраценсодержащих реагентов и ФС-полимеров с заранее заданными свойствами (ММ, ММР, стереорегулярность, состав сополимеров), а также к серийным образцам промышленных полимеров. В этом направлении особый интерес представляет реакция Фриделя — Крафтса.

О синтезах с использованием антраценсодержащих алкилирующих агентов известно очень мало. Однако, исходя из современных представлений о реакции Фриделя — Крафтса [9], можно было ожидать, что реагенты типа $A-\text{CH}(R)-X$ (где $A=9\text{-антрил}, R=\text{H}, \text{CH}_3$, и $X=\text{галоид, OH}$) должны обладать высокой реакционной способностью вследствие стабилизации положительного заряда на α -углеродном атоме боковой цепи, возникающего при образовании промежуточных комплексов, системой сопряженных связей. Действительно, исследования показали, что реакцию алкилирования ФС-полимеров антраценсодержащими реагентами можно осуществить при комнатной или пониженной температуре (вплоть до -78°), используя мягкие катализаторы и выбирая условия в зависимости от химической устойчивости алкилируемых полимеров. Во всех исследованных нами случаях (таблица) возможность протекания деструктивных процессов в основной цепи и в боковых радикалах полимеров контролировали методами вискозиметрии, ИК- и УФ-спектроскопии. Опыты показали, что полимеры и сополимеры на основе стирола и α -метилстирола могут быть алкилирова-

ны при комнатной или пониженной температуре при действии 9-хлорметилантраценов в присутствии SnCl_4 (таблица, опыты 1—3, 7, 13—17). Однако эти условия приводят к расщеплению бензильноэфирных групп в поливинилбензиловом (ПВБЭ) и полипропенилбензиловом (ППБЭ) эфирах [10]. В этих случаях присоединение антраценовых групп к фенильным группам полимеров при отсутствии заметных процессов деструкции может быть осуществлено в более мягких условиях (эфират трехфтористого бора, -78°) с применением 9-оксиметилантрацена в качестве реагента (таблица, опыты 9, 10, 12).

Алкилирование ФС-полимеров антраценсодержащими реагентами (AC)



Опыт, №	Полимер	AC		N *	Катализатор (R)	Мольное соотношение AC:K	T, °C	Время, часы	N' **
		R	R'						
1	ПС	H	CH_2Cl	0,33	SnCl_4	1:1	25	5	0,08
2	»	»	»	20,00	»	1:0,2	25	5	8,34
3	»	»	»	1,25	»	1:6,5	25	5	0,33
4	»	»	CHCl	1,25	»	1:6,5	25	5	0,08
5	»	CH_3	CH_2Cl	1,25	»	1:6,5	25	5	0,29
6	»	H	$\text{CH}=\text{CH}_2$	1,25	»	1:5	25	5	0,03
7	»	»	CH_2Cl	2,5	»	1:1	-78	300	0,67
8	»	»	CH_2OH	8,34	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1:2	-78	360	0,21
9	ПВБЭ	»	»	8,34	Тоже	1:2	-78	360	0,29
10	ППБЭ	»	»	5,00	»	1:2	-78	24	0,03
11	ПВБЭ	»	CH_2Cl	1,00	»	10:1	-78	72	0,001
12	»	»	CH_2OH	1,00	»	10:1	-78	72	0,02
13 ***	Поли-С-МС (13)	»	CH_2Cl	0,33	SnCl_4	1:1	25	0,5	0,03
14	Поли-С-МС (25)	»	»	0,33	»	1:1	25	0,5	0,06
15	Поли-С-МС (33)	»	»	0,33	»	1:1	25	0,5	0,08
16	Поли-С-МС (50)	»	»	0,33	»	1:1	25	0,5	0,05
17	Поли-С-МС (75)	»	»	0,33	»	1:1	25	0,5	0,02

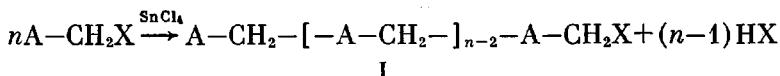
* N — Количество молей АС в реакционной смеси на 100 основных молей полимера.

** N' — Количество АС-групп в полимере на 100 звеньев основной структуры.

*** Опыты 13—17 — алкилирование сополимеров стирола и α -метилстирола (в скобках приведено содержание α -метилстирольных звеньев, мол.%).

В результате реакции $A-\text{CH}_2\text{X}$ с фенильными ядрами полимеров образуются присоединенные к макромолекулам 9-бензилантраценовые группы, УФ-спектры которых хорошо коррелируют со спектрами модельного соединения — 9-бензилантрацена (рис. 1). Содержание таких групп в полимерах можно легко варьировать, изменяя соотношения алкилирующих агентов и полимерных субстратов (таблица, опыты 1—3). Для образования в макромолекулах полимеров антраценсодержащих структур, отличающихся динамическими характеристиками и взаимным расположением фенильных и антраценовых ядер в фенилантрилметановой группировке, могут быть использованы реагенты различного строения (таблица, опыты 4—6). Различие в строении реагентов не только влияет на их реакционную способность, но даже, по-видимому, может вызвать смещение реакционного центра в положение 10 антраценового ядра (например, по аналогии с [11]). Исследование химических процессов, протекающих при алкилировании ФС-полимеров реагентами типа $A-\text{CH}_2\text{X}$, показало, что одновременно с алкилированием в реакционной системе идут процессы поликонденсации

(аналогично [12])



Так, в типовых условиях алкилирования ПС 9-хлорметилантраценом, но в отсутствие полимерного субстрата образуется полимер I с $\bar{M}_n=1500$ (газовая осмометрия) и выходом 85% от теоретич. Эта реакция снижает выход реакции алкилирования полимера (который обычно не превышает

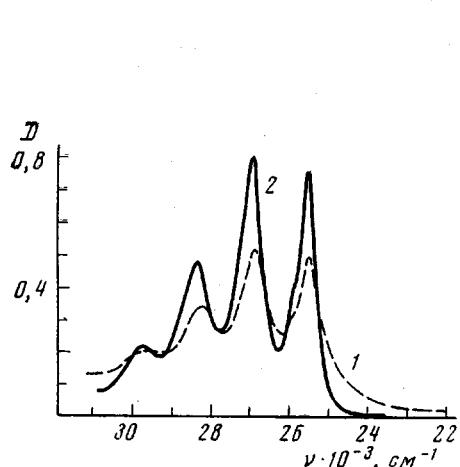


Рис. 1

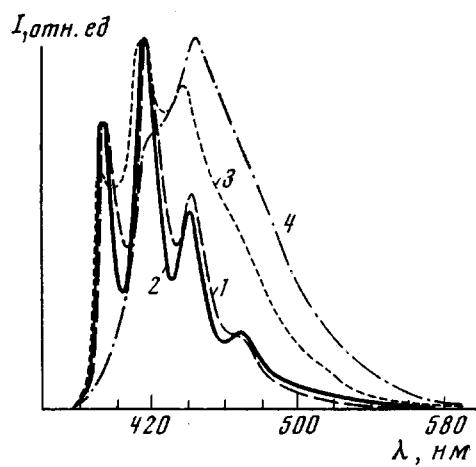


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры поглощения (растворитель – толуол):

1 – ПС, содержащий 0,33 мол.% антраценовых групп (концентрация полимера $c = 2,5$ мг/мл);
2 – бензилантрацен, $c = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Рис. 2. Спектры люминесценции (растворитель – толуол):

1 – образец ПС, содержащий 0,14 мол.% антраценовых групп (80% антраценовых групп в виде бензилантраценовой структуры); $c = 0,35$ мг/мл; 2 – бензилантрацен ($c = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л); 3 – образец ПС, содержащий 0,25 мол.% антраценовых групп (40% антраценовых групп в виде бензилантраценовой структуры); $c = 0,2$ мг/мл; 4 – полимер I ($c = 1,3 \cdot 10^{-3}$ мг/мл (7 · 10⁻⁶ моль/л)).

30%) и при благоприятных условиях (менее активный субстрат, повышенное содержание реагента) может приводить к образованию присоединенных к ФС-полимеру группировок типа I, содержащих два или более антраценовых ядра. Наличие таких структур отчетливо проявляется в спектрах люминесценции (рис. 2) и может быть количественно определено сопоставлением спектров раствора изучаемого ФС-полимера и модельного раствора смеси полимера I и бензилантрацена соответствующего состава.

Интересно отметить, что реакционная способность сополимеров стирол – α -метилстирол при взаимодействии с 9-хлорметилантраценом зависит от их состава, и эта зависимость носит немонотонный характер (таблица, опыты 13–17), отражая, по-видимому, влияние структурно-химических факторов на динамические характеристики и локальную реакционную способность макромолекул сополимеров [13].

α -Дихлорбензол, хлористый метилен, толуол очищали обычными методами. Четыреххлористое олово и эфират трехфтористого бора перегоняли в атмосфере аргона. 9-Хлорметилантрацен [14], 9-оксиметилантрацен [14], 9-(α -хлорэтил)антрацен [15], 10-метил-9-хлорметилантрацен [16], 9-бензилантрацен [17] и 9-винилантрацен [18] синтезировали известными методами. Чистоту антраценсодержащих соединений контролировали по температуре плавления, методами тонкослойной хроматографии на окиси алюминия или силикагеле, ИК- и УФ-спектроскопии и люминесценции. ПС и сополимеры стирола и α -метилстирола [19] получали свободно-радикальной полимеризацией. Составы сополимеров стирол – α -метилстирол определяли с помощью ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения

сополимеров при 2990 и 2850 см^{-1} (растворитель CCl_4). Поливинилбензиловый и полипренилбензиловый эфиры получали катионной полимеризацией соответствующих мономеров [20].

Типовые примеры опытов по алкилированию ФС-полимеров. Алкилирование ПС 9-хлорметилантраценом. К раствору 150 мг ПС с $[\eta]=0,94 \text{ дL/g}$ (толуол, 25°) и 4 мг 9-хлорметилантрацена в 3,4 мл о-дихлорбензола при перемешивании добавляли 0,5 мл свежеприготовленного раствора SnCl_4 в о-дихлорбензоле (0,24 моль/л). Реакцию вели при 25° в течение 5 час., затем осаждали полимер метанолом. После тщательной очистки и сушки полимер имел $[\eta]=0,96 \text{ дL/g}$ (толуол, 25°) и содержал 0,33 мол.% антраценовых групп (рис. 1).

Алкилирование ПВБЭ 9-оксиметилантраценом. 300 мг ПВБЭ с $[\eta]=0,60 \text{ дL/g}$ (бензол, 20°) и 4,8 мг 9-оксиметилантрацена помещали в оттремированную ампулу и в противотоке сухого аргона вводили 3,5 мл перегнанного над CaH_2 хлористого метиlena. После растворения полимера и реагента ампулу охлаждали до -78°, и в реакционную смесь добавляли 0,1 мл 10%-ного раствора $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в CH_2Cl_2 . Запаянную ампулу выдерживали 72 часа при -78°, затем полимер осаждали метанолом. $[\eta]$ тщательно очищенного и высушеннего полимера составляла 0,55 дL/g (бензол, 20°), содержание антраценовых групп 0,02 мол.%. ИК-спектр алкилированного ПВБЭ не отличается от спектра исходного полимера.

Очистку полимеров от низкомолекулярных антраценсодержащих соединений и определение содержания антраценовых групп в полимерах проводили аналогично [7].

ИК-спектры измеряли на спектрометрах UR-20 (ГДР) и DS-301 (Япония). Для измерения УФ-спектров поглощения использовали спектрофотометры СФД-2 и Specord UV Vis (ГДР). Спектры люминесценции измеряли на регистрирующем спектрофлюориметре.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., A12, 2351, 1970.
2. А. В. Чернобай, Ж. С. Тирахянц, Р. Я. Делятицкая, Приборы и техника эксперимента, 1967, № 6, 58.
3. I. Parol, K. Okoh, Roczn. chem., 44, 2099, 1970.
4. A. Rembaum, A. Eisenberg, Macromolec. Rev., 4, 57, 1966.
5. Г. И. Лашков, М. Г. Краковяк, Н. С. Шелехов, С. С. Скороходов, Докл. АН СССР, 214, 850, 1974.
6. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
7. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева, В. Б. Лущик, Н. С. Шелехов, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A17, 1983, 1975.
8. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, стр. 246.
9. G. A. Olah, Accounts Chem. Res., 4, 240, 1971.
10. R. O. Symcox, J. D. Cotman, J. Polymer Sci., 5, A-1, 417, 1967.
11. R. Leute, S. Winstein, Tetrahedron Letters, 26, 2475, 1967.
12. G. Montaudo, P. Finocchiaro, S. Caccotese, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3627, 1971.
13. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. Д. Ананьева, Ю. Я. Готлиб, Р. А. Громова, С. П. Козел, Г. И. Лашков, В. Б. Лущик, В. Д. Паутов, С. С. Скороходов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 224, 873, 1975.
14. F. H. Stewart, Austral. J. Chem., 13, 478, 1960.
15. E. Berliner, N. Shieh, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3849, 1957.
16. G. M. Badger, R. S. Pearce, J. Chem. Soc., 1950, 2317.
17. A. L. Beckwith, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1957, 1901.
18. E. G. Hawkins, J. Chem. Soc., 1957, 3858.
19. I. P. Fischer, Makromolek. Chem., 155, 211, 1972.
20. В. Б. Лущик, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., B13, 421, 1971.