

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1978

Том (A) XX

№ 7

УДК 541.64:543.422.27:547.672

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА
АНТРАЦЕНА

*Берлин А. А., Гафуров Х. М., Магрупов М. А.,
Юнусов А. Х.*

Применением молекулярной дистилляции проведено фракционирование продукта термообработки антрацена. Установлено наличие в продуктах термолиза антрацена 9,10-дигидроантрацена и биантрила. Выделены различные растворимые парамагнитные фракции с концентрацией парамагнитных частиц от 10^{16} до $2,0 \cdot 10^{19}$ спин/г. Исследованы спектры ЭПР парамагнитных фракций и установлено, что линии ЭПР фракций с низким содержанием концентрации парамагнитных частиц насыщаются при самых минимальных мощностях сверхвысокой частоты (СВЧ), тогда как фракции с высоким содержанием концентрации парамагнитных частиц (выше 10^{19} спин/г) дают линии ЭПР с высоким значением фактора насыщения. Кислород воздуха частично снимает насыщение. Обнаружено, что при экспозиции бензольных растворов фракций на воздухе образуется нерастворимый осадок с более чем на порядок большим содержанием парамагнитных центров и дано объяснение этого эффекта за счет распада спиновых ассоциатов парамагнитных макромолекул полиантрацена при комплексообразовании с кислородом. Установлено, что для разрушения прочных донорно-акцепторных комплексов полисопряженных цепей с кислородом необходимо осуществлять перекомплексование системы с более сильными электроноакцепторными соединениями.

Влияние свободных спинов парамагнитных центров (ПМЦ) полисопряженных систем и стабильных радикалов на физико-химические и физические свойства комплексующихся с ними веществ было установлено в работе [1] и подтверждено в работах [2, 3]. В связи с этим представляется интерес исследование образования и свойств ПМЦ, возникающих при превращении мономерных веществ в полимеры (или олигомеры) с развитой системой π-сопряжения. Примером такого превращения является описанное в работах [4, 5] образование полисопряженных продуктов поликонденсации при низкотемпературном пиролизе антрацена и ряда других ароматических углеводородов. Наличие в составе продукта высокотемпературного пиролиза антрацена большинства многоядерных ароматических углеводородов, таких как биантрил, бисантен и др., были химически идентифицированы в работе [6].

В настоящей работе сообщаются результаты исследования спектров ЭПР парамагнитных фракций продуктов термообработки антрацена и излагаются некоторые соображения о природе ПМЦ в этих веществах.

Элементный состав использованного в работе исходного антрацена включает только С и Н в пределах экспериментальных ошибок. Нейтронно-активационный анализ показал, что в составе антрацена другие элементы в пределах чувствительности метода (10^{-4} %) отсутствуют. Пиролиз антрацена проводили при 460° , поскольку при этой температуре протекает его дегидрополиконденсация с образованием полисопряженного полимера, содержащего ПМЦ [4, 5]. В препаративных целях для пиролиза использу-

зовали ампулы объемом 40 см³, куда вводили 5 г антрацена. Ампулы вскрывали при комнатной температуре. Твердый остаток после пиролиза экстрагировали бензолом марки х.ч. в атмосфере аргона. Пиролизат, полученный в результате термообработки антрацена в течение 90 мин., практически полностью растворим в бензole, с увеличением длительности пиролиза растворимость уменьшается. Нерастворимая в бензole фракция появляется после нагревания в течение 120 мин. Дальнейшее увеличение длительности пиролиза приводит к резкому возрастанию количества нерастворимого полимера [4]. На рис. 1 приведены кривые зависимости интенсивности линии ЭПР продукта пиролиза от продолжительности нагрева в вакууме

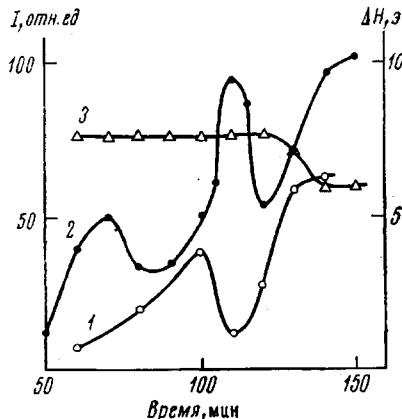


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР продукта пиролиза антрацена, термообработанного в вакууме при 10^{-3} тор (1) и под давлением воздуха 10 тор (2) от длительности пиролиза. 3 – Изменение ширины линии ЭПР термообработанных в вакууме образцов

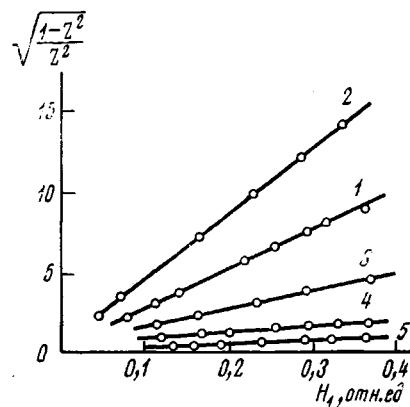


Рис. 2. Насыщение линий ЭПР фракций продуктов термообработки антрацена П-1 на воздухе (1), П-2 в вакууме (2) и на воздухе (3), П-3 на воздухе и в вакууме (4) и П-4 в вакууме (5)

и в присутствии небольшого количества воздуха; там же приведена зависимость ширины линии ЭПР от длительности термообработки. При термообработке в вакууме наблюдается уменьшение интенсивности линии ЭПР при длительности термоловиза 110 мин. Зависимость интенсивности линии ЭПР и ширины ее от длительности термообработки показывают, что ПМЦ, образуемые в течение 100 мин., отличаются от ПМЦ, получающихся при более длительном нагревании. По-видимому, в начале пиролиза возникают нестабильные радикалы, которые образуют КПЗ с диамагнитными продуктами поликонденсации. При дальнейшем нагревании эти комплексы разрушаются и начинается образование стабильных бирадикалов. С увеличением длительности термообработки возрастает их концентрация. В присутствии кислорода воздуха реакция идет очень бурно. Первый максимум наблюдается уже через 70 мин. Рост интенсивности сигнала вблизи 110 мин. трудно объяснить, хотя его можно связать с присутствием кислорода воздуха.

Применением молекулярной дистилляции в вакууме 10^{-2} тор из бензолрастворимой части продукта пиролиза были выделены фракции А-100, А-150 и П-1 при температурах 100, 150 и 180° соответственно. Они отличаются как по внешнему виду, так и по содержанию ПМЦ. Темно-красный продукт возгонки при 180° — П-1 — является парамагнитным и составляет первую парамагнитную фракцию, остаток черного цвета — вторая парамагнитная П-2.

Из нерастворимой в бензole фракции экстрагированием пиридином выделяли растворимую фракцию П-3. Пиридин удаляли в вакууме. Нераст-

воримая в пиридине фракция П-4 растворяется в бензойной кислоте и в горячем хинолине. Элементный состав, молекулярные массы, температуры плавления и концентрации ПМЦ выделенных фракций приведены в таблице.

Хроматографирование на тонком слое окиси алюминия показало, что фракция А-100 в основном состоит из антрацена, дигидроантрацена и содержит небольшое количество биантрила. Фракция А-150 состоит в основном из биантрила и небольшого количества антрацена. Эти фракции не содержат ПМЦ в пределах чувствительности радиоспектрометра. Фракция

Состав и некоторые свойства выделенных фракций продукта термообработки антрацена

Фракция	Выход, %	Элементный состав, %					M	Т. пл., °C	ПМЦ, спин/г	H, э
		C	H	C+H	O ₂	C/H				
А-100	30	94,0	5,8	99,8	0	16,2	180	130–120	Нет	—
А-150	25	99,9	6,1	100,0	0	15,4	180	206–210	Нет	—
П-1	16	94,3	5,4	99,7	0,3	17,5	350	190–200	$1,7 \cdot 10^{16}$	8,0
П-2	20	92,0	5,3	97,3	2,7	17,3	560	151–157	$4,5 \cdot 10^{18}$	7,2
П-2Т	—	92,9	5,0	97,9	2,1	18,6	—	—	$8,2 \cdot 10^{18}$	7,2
П-3	0,9	91,0	4,1	95,1	4,9	22,2	860	Не пл.	$2,4 \cdot 10^{19}$	5,6
П-4	0,3	93,0	3,9	96,9	3,1	23,8	—	Не пл.	$5,0 \cdot 10^{19}$	4,8

П-1 хорошо растворяется в бензоле, хлороформе и других органических растворителях.

ММ фракции П-2 измерена эбулиоскопическим методом в бензоле. При вакуумировании фракции П-2 кислород частично удаляется. Образец П-2Т (таблица) получен из фракции П-2 вакуумированием при давлении 10^{-6} тор в течение 2 час. нагреванием при 150°. После выдерживания фракции П-2 на воздухе, если подвергнуть возгонке в вакууме 10^{-6} тор при 150°, из нее выделяется антрацен, биантрил и низкомолекулярные продукты поликонденсации антрацена, содержащие в одном грамме до $5 \cdot 10^{17}$ ПМЦ. Невозогнанный остаток превращается в более трудно растворимую фракцию П-3.

Для выяснения возможности полного удаления кислорода исследовали комплекс фракции П-2 с иодом. Комплекс получили в бензольном растворе с мольным соотношением фракции П-2 к йоду 1 : 2. Раствор выдерживали в течение двух дней, затем замораживали во избежание выпадения осадка в процессе удаления растворителя и отгоняли бензол в вакууме 10^{-3} тор. При этом наблюдалось частичное выделение свободного йода. Когда вес раствора переставал изменяться, вакуум увеличивали до 10^{-6} тор, в результате чего происходило дальнейшее выделение йода. После 100-часовой откачки в высоком вакууме при 50° выделение йода прекратилось. В сравнительно устойчивом комплексе, который не менялся в течение года, содержание йода во фракции П-2 составляет 29,7 вес. %. При этом кислород удаляется полностью, концентрация ПМЦ $4,0 \cdot 10^{19}$ спин/г, ширина линии ЭПР 6,4 э.

Фракция П-3 растворяется в хинолине, фенантрене, антрацене, бензойной кислоте и др. Определение ММ П-3 в фенантрене криоскопически невозможно из-за влияния центров на температуру кристаллизации растворителя [7], поэтому ее определяли в бензойной кислоте. Фракция П-3 активно поглощает кислород и влагу [8].

Тонкослойная хроматография парамагнитных фракций показала, что в составе фракций П-1, П-2 и П-3 имеются дигидроантрацен, антрацен и биантрил, причем их процентное содержание уменьшается в ряду П-1,

П-2, П-3. Следует отметить, что парамагнитную фракцию, остающуюся на старте, не удается отделить от окиси алюминия.

Во всех изученных парамагнитных фракциях обнаружены характерные линии ЭПР с g -фактором 2,00. Линия ЭПР вакуумированных и невакуумированных образцов всех фракций представляет собой узкий синглет. С уменьшением амплитуды высокочастотной модуляции линии ЭПР фракций П-1 и П-2 становятся асимметричными. При высоких мощностях СВЧ-излучения и малых амплитудах модуляции степень асимметрии увеличивается и линия ЭПР принимает колоколообразную форму. Зависимость фактора насыщения Z от СВЧ-мощности исследованных фракций при комнатной температуре приведена на рис. 2. Как видно из рис. 2, фракциям с высокой концентрацией парамагнитных частиц соответствуют большие значения фактора насыщения.

При контакте воздуха с образцами наблюдается изменение формы линий ЭПР и их интенсивности, причем это изменение является обратимым, так как при вакуумировании восстанавливается первоначальная форма и интенсивность линий. Время, требуемое для установления равновесия с воздухом, составляет несколько часов.

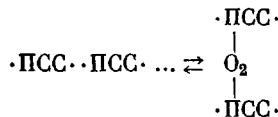
Кислородный эффект более сильно выражен на фракциях, содержащих низкие концентрации ПМЦ. В случае фракции П-3 влияние воздуха на параметры линии ЭПР не обнаружено. По-видимому, фракция П-3 при соприкосновении с воздухом связывает кислород химически до насыщения (таблица), дальнейшее вакуумирование или повторный контакт с воздухом уже не приводит к существенным изменениям.

Ширина линии ЭПР в вакууме и на воздухе уменьшается при увеличении концентрации парамагнитных частиц во фракции (таблица). Рост интенсивности линий ЭПР всех фракций в вакууме при уменьшении температуры до -196° соответствует закону Юри. При этом ширина и форма линий остаются без изменения.

Линии ЭПР фракций П-1, П-2 и П-3 описываются формулой Лоренца в центральной части и Гауссовой на крыльях. Форма линии ЭПР фракции П-4 полностью соответствует Лоренцевой.

Интенсивность сигнала фракции П-2 увеличивается при растворении ее в бензоле до концентрации $4,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Начиная с концентрации $4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л интенсивность линии ЭПР уменьшается (рис. 3). По-видимому, положительный эффект, вызванный диссоциацией спиновых комплексов, перекрывается уменьшением концентрации ПМЦ. При растворении ширина линии не меняется.

При выдерживании длительное время бензольного раствора фракции П-2 (концентрация $7,7 \cdot 10^{-2}$ вес. %) в контакте с воздухом наблюдается выпадение осадка. Концентрация ПМЦ в осадке увеличивается до 10^{19} спин/г. В элементном составе растет содержание кислорода (до 2,8%). По-видимому, при растворении в бензоле и экспозиции на воздухе фракции П-2 протекает процесс разрушения спиновых ассоциатов полисопряженных парамагнитных макромолекул полиантрацена вследствие образования донорно-акцепторных комплексов с кислородом. В результате этого процесса увеличивается концентрация свободных спинов, но ухудшается растворимость за счет интермолекулярного связывания полисопряженных цепей (ПСС) по схеме



Это приводит к образованию кислородсодержащего продукта, нерастворимого в бензоле, и поэтому выпадающего в осадок.

Выдерживание бензольного раствора (бензол марки «для криоскопии» был предварительно обезвожен и обезгажен) фракции П-2 (концентрация

$3,3 \cdot 10^{-2}$ вес. %) при комнатной температуре в атмосфере аргона в течение длительного времени, а также предварительное нагревание раствора при температуре кипения бензола в течение 8 час. не приводят к выпадению осадка. Это указывает на наличие существенной роли кислорода воздуха при образовании осадка в ПСС.

Перекомплексование наблюдается также в процессе вакуумной возгонки. Как было отмечено, после удаления низкомолекулярных фракций в суб-

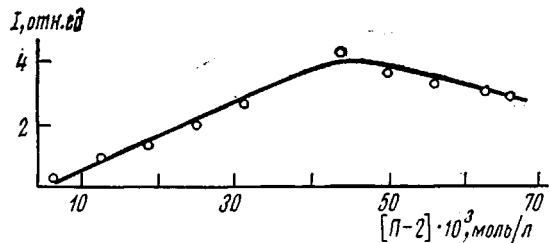


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР фракции П-2 от концентрации ее в бензоле

лиматоре возгон прекращается. Дальнейшую вакуумную возгонку из остатка (фракция П-2) можно возобновить только после длительного выдерживания фракции П-2 на воздухе. При этом возгоняется фракция, по свойствам близкая к фракции П-1. Концентрация ПМЦ возрастает (до

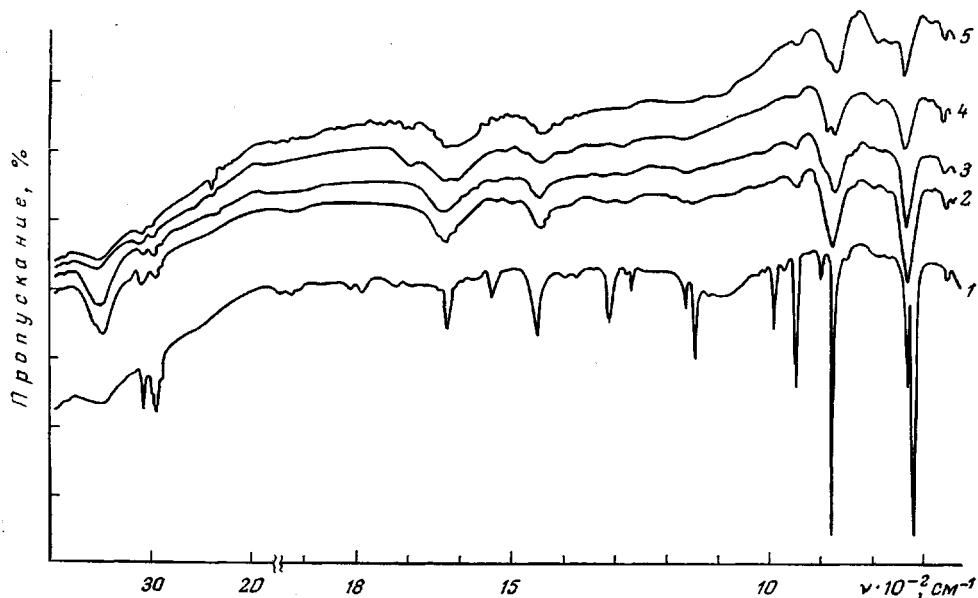


Рис. 4. ИК-спектры поглощения антрацена (1), фракций П-1 (2), П-2 (3), П-3 (4) и П-4 (5)

10^{19} спин/г), растворимость его в бензоле уменьшается. Наряду с этим в оставшемся углеводороде увеличивается содержание кислорода (до 3%).

На рис. 4 приведены ИК-спектры поглощения исследованных продуктов, которые показывают, что парамагнитные фракции представляют собой более конденсированную систему по сравнению с антраценом. В парамагнитных фракциях дифференциальная интенсивность полос, обусловленных валентными (3080 и 2950 см^{-1}) и деформационными (878 см^{-1}) колебаниями С—Н-групп, а также валентными колебаниями

связей C=C ароматического кольца (1623 и 1451 cm^{-1}), уменьшаются, а ширина их возрастает. В ИК-спектрах всех фракций появляется сильная широкая полоса при частоте 3460 cm^{-1} , обусловленная гидроксильной группой. Интенсивность этой полосы особенно увеличивается в спектрах фракций П-1 и П-2. Появление OH-группы и уменьшение количества водорода (что видно из ИК-спектров и элементного анализа) свидетельствуют о том, что часть кислорода и водорода в исследованных фракциях находится в виде гидроксильных групп, что согласуется с данными, полученными масс-спектральным анализом [8].

Как известно, мономеры и низкомолекулярные полисопряженные вещества образуют прочные донорно-акцепторные комплексы с полимерными гомологами, которые играют роль доноров. Поэтому при введении в систему более сильных электронных акцепторов (например, O₂) имеет место перекомплексование, обусловливающее освобождение ранее связанных ингредиентов. Разумеется, вместо O₂ могут применяться и другие вещества. Однако всегда следует учитывать, что в результате такого фракционирования вводимые электроноакцепторы будут образовывать более прочные комплексы. В нашем случае таким комплексообразователем является кислород. Для удаления последнего к полимерной фракции (П-2, П-3) добавляли йод, который освобождает кислород, но дает прочные соединения с полиантраценом. Полученные данные позволяют предвидеть возможность создания новых методов исследования ПСС путем фракционирования полисопряженных веществ за счет «дробного комплексообразования» с заменой и выделением слабого электроноакцепторного ингредиента.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
18 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
2. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Г. В. Хутарева, Б. А. Кренцель, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 238.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. М. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
5. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., 8, 1976, 1966.
6. K. F. Lang, H. Buffleb, Chem. Ber., 94, 1075, 1961.
7. А. А. Берлин, Х. М. Гафуров, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, № 2, 331.
8. А. А. Берлин, Х. М. Гафуров, А. А. Аззамходжаев, Л. Т. Журавлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, № 6, 1360.

ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTRA OF LOW-TEMPERATURE ANTHRACENE PYROLYSIS PRODUCTS

Berlin A. A., Gafurov Kh. M., Magrakov M. A., Yunusov A. Kh.

Summary

Using molecular distillation the fractionation of the product of anthracene thermolysis has been carried out. The presence of 9,10-dihydroanthracene and bianthryl in the products of anthracene thermolysis has been proved. Different soluble paramagnetic fractions with the concentration of paramagnetic species from 10^{16} to $2.0 \cdot 10^{19}$ spin/g have been isolated. The ESR spectra of paramagnetic fractions have been investigated and it was proved, that the ESR lines fractions with the low content of paramagnetic species concentration are saturated at lowest ultra-high-frequency powers, whereas the fractions with the high paramagnetic species concentration (above 10^{19} spin/g) gives the ESR lines with the high saturation factor value. Oxygen from air partly removes saturation. It has been found, that under the air exposure of benzene solutions the insoluble precipitate is formed with more than one order of magnitude higher content of paramagnetic centers. The effect is explained by the disseparation of spin associates of polyanthracene paramagnetic macromolecules due to complexing with oxygen. It has also been found, that to destroy the strong donor-acceptor complexes of polyconjugate chains with oxygen it is necessary to perform a recomplexing of a system with stronger electron-acceptor substances.