

УДК 541.64:543.422

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
9,10-АНТРАХИНОДИМЕТАНА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ  
И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Пебалж А. В., Барашков Н. Н., Козлов Ю. А.,  
Кардаш И. Е., Праведников А. Н.*

Исследованы электронные и ИК-спектры 9,10-дихлорметилантрацена, 9,10-антрахинодиметана и поли-(9,10-диметиленантрацена). Показано, что при пиролизе 9,10-дихлорметилантрацена ( $500-800^\circ$ ) протекает реакция дегалогенирования с образованием в качестве основного продукта пиролиза 9,10-антрахинодиметана. 9,10-Антрахинодиметан является стабильным при температуре жидкого азота, его нагревание до комнатной температуры сопровождается самоизвестной полимеризацией с образованием поли-(9,10-диметиленантрацена). Исходя из анализа спектрально-люминесцентных свойств 9,10-дихлорметилантрацена и поли-(9,10-диметиленантрацена) сделано предположение о том, что для макромолекул полимера характерен коротковолновой центр свечения ( $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}} = 432 \text{ нм}$ ).

Введение в полимерные цепи конденсированных ароматических соединений, обладающих фото- и полупроводниковые свойствами, например антрацена, представляет научный и практический интерес [1–3]. Одним из возможных путей является пиролитическая полимеризация диметильных производных соответствующих конденсированных соединений по аналогии с полимеризацией *n*-ксилола [4]. Однако пиролиз 9,10-диметилянтрацена не приводит к получению полимера [5], что, по-видимому, связано с разнообразным характером реакций, протекающих при высоких температурах пиролиза ( $800-1000^\circ$ ). Известно [6], что замена метильных групп *n*-ксилола на хлорметильные при получении поли-*n*-ксилилена пиролитическим методом позволяет существенно снизить температуру пиролиза (на  $200-300^\circ$ ). Можно было ожидать, что это будет присущее также процессу пиролиза 9,10-дихлорметилантрацена (ДХМА) и может существенно увеличить его селективность. Для исследования строения и процессов превращения продуктов пиролиза ДХМА нами был использован метод низкотемпературной спектроскопии [7, 8].

ДХМА синтезировали из антрацена по методике [9]. Перекристаллизацией из толуола получали желтые кристаллы с т. пл.  $260^\circ$ .

Пиролиз ДХМА проводили над медной стружкой при  $500-800^\circ$  и остаточном давлении  $<1,33 \text{ Па}$ . Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Becskman-Acta-II», ИК-спектры — на «Perkin — Elmer» (модель 580). Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре MPF-44A фирмы «Perkin — Elmer».

В электронном спектре поглощения ДХМА (рис. 1) наблюдаются интенсивная полоса при  $260 \text{ нм}$  и сложная структурная полоса в области  $330-420 \text{ нм}$ , что является характерным для антрацена и его производных [10]. В то же время электронный спектр продуктов пиролиза ДХМА, уловленных на подложке при  $-195^\circ$ , характеризуется только интенсивной полосой поглощения с максимумом при  $291 \text{ нм}$ .

Данные по электронным спектрам поглощения некоторых стабильных замещенных производных 9,10-антрахинодиметана (АХДМ) (фенил-, циклоактил- и метил-) указывают на то, что интенсивная полоса поглощения в области 270–290 нм связана с поглощением антрахинодиметанового хромофора [11–13]. Это свидетельствует в пользу антрахинодиметановой структуры образующегося при пиролизе ДХМА продукта.

Неизменность электронного спектра АХДМ во времени при  $-195^{\circ}$  указывает на его стабильность при температуре жидкого азота. По мере нагревания АХДМ до комнатной температуры интенсивная полоса поглощения

Рис. 1. Электронные спектры поглощения ДХМА в *n*-гептане при  $20^{\circ}$  ( $c \approx 10^{-3}$  моль/л) (1), АХДМ, осажденного на подложку при  $-195^{\circ}$  (2), и ПДМА на подложке при  $20^{\circ}$  (3)

Рис. 2. ИК-спектры ДХМА (а) и АХДМ (б), осажденных на подложку при  $-180^{\circ}$ , и конечного продукта превращения 9,10-антрахинодиметана (ПДМА) после нагревания АХДМ до комнатной температуры ( $20^{\circ}$ ) и выдержки при этой температуре в течение 10 мин (в)

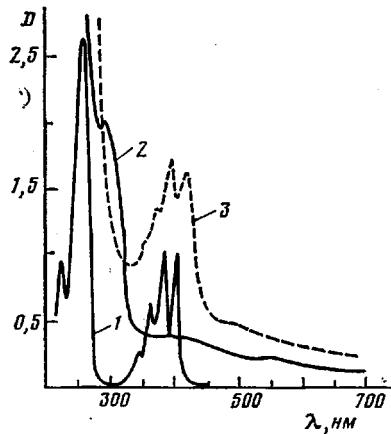


Рис. 1

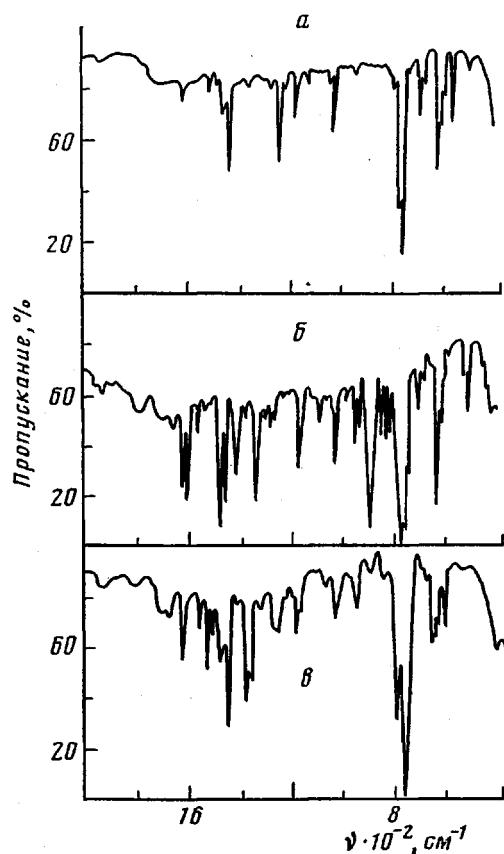


Рис. 2

при 291 нм исчезает. Спектр конечного продукта превращения (бледно-желтого цвета) после выдержки при комнатной температуре в течение 30 мин характеризуется интенсивной полосой поглощения при 260 нм и полосой со сложной колебательной структурой в области 330–430 нм, т. е. близок к спектру исходного соединения (табл. 1). Это указывает на полиг-9,10-диметиленантраценовую структуру полученного конечного продукта.

Следует отметить, что продукты пиролиза ДХМА, полученные при  $-195^{\circ}$ , имеют слабую красновато-коричневую окраску ( $\lambda_{\text{макс}}=545$  нм), которая исчезает при нагревании до комнатной температуры. Можно предположить, что причина образования окрашенных продуктов связана с протеканием в этих условиях реакции переноса электрона между образующимися при пиролизе АХДМ и хлором.

Для изучения строения промежуточного продукта, образующегося при пиролизе ДХМА, и процессов его превращения был также применен метод ИК-спектроскопии (рис. 2, табл. 2).

В ИК-спектре ДХМА наблюдаются полосы, характерные для антрацена и его производных [14]. Полоса 1250 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре ДХМА, вероятно, так же как и близкая к ней полоса 1266 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах бензилхлорида и его производных [15], характеризует колебания СН<sub>2</sub>Cl-группы. ИК-спектр продукта пиролиза ДХМА при -180° состоит из большого числа узких интенсивных полос. Полосы 1530, 1250, 1185, 1132, 785, 774 см<sup>-1</sup>, характерные для исходного ДХМА, исчезают и появляются новые полосы: 1596, 1408, 1335, 1170, 1092, 936, 892, 848, 830, 810, 770, 758, 748 и 510 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектре 9,10-антрахинона, снятом при -180°, имеются полосы 1592, 1575, 1335, 1322, 1306, 1287, 1170, 1100, 940, 810, 695 и 625 см<sup>-1</sup>. Видно, что в спектрах обоих соединений есть ряд практически одинаковых полос.

Таблица 1  
Электронные спектры поглощения исследованных соединений

Соединение	Условия	$\lambda_{\max}$ , нм
ДХМА	В растворе в <i>n</i> -гептане, 20°	223, 260, 344, 361, 380, 402
	В растворе в ДМФ, 20°	345 (плечо), 366, 387, 408
АХДМ	На подложке, -195°	291
ПДМА	На подложке, 20°	260, 350 (плечо), 374, 395, 420
	В растворе в ДМФ, 20°	365 (плечо), 390, 412

*Примечание.* Подчеркнуты наиболее интенсивные полосы поглощения.

Наиболее интенсивной новой полосой в ИК-спектре продукта пиролиза ДХМА является полоса 892 см<sup>-1</sup>, положение которой близко к положению полосы, характеризующей колебания С=СН<sub>2</sub>-группы в ИК-спектрах 1,4,5,8-тетрафенил- и 1,4-дифенил-9,10-диметилен-9,10-дегидроантраценов [11]. Это позволяет отнести ее к внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н-связей концевой метиленовой группы. Возможность такого отнесения подтверждается также и наличием у полосы 892 см<sup>-1</sup> обертона при 1790 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о присутствии в молекуле несимметричной этиленовой связи [16].

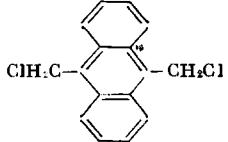
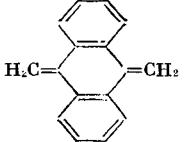
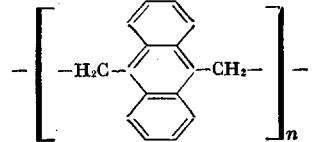
Таким образом, проведенный анализ ИК-спектров подтверждает антрахинодиметановую структуру промежуточного продукта пиролиза ДХМА.

При -180° ИК-спектр АХДМ не меняется во времени. При нагревании до комнатной температуры спектр изменяется: исчезают полосы 1596, 1335, 1170, 1092, 936 и 810 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний С—С- и С—Н-связей АХДМ, и полосы 1408 и 892 см<sup>-1</sup>, характерные для деформационных колебаний С—Н-связей концевой метиленовой группы АХДМ. Одновременно с этими изменениями появляются и растут полосы поглощения 1530 и 1504 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными колебаниями С—С-связей ароматического кольца. Характер изменений в ИК-спектрах указывает на превращение при нагревании антрахинодиметановой структуры в антраценовую, т. е. на протекание полимеризации АХДМ и образование поли-(9,10-диметиленантрацена) (ПДМА).

В ИК-спектрах АХДМ (-180°) и ПДМА (20°) имеется ряд особенностей, которые в меньшей степени поддаются интерпретации. Так, например, в ИК-спектре АХДМ проявляются полосы 1475 (с) и 695 (ср) см<sup>-1</sup>, которые имеются как в спектре ДХМА, так и в спектре 9,10-антрахинона. При нагревании АХДМ до комнатной температуры эти полосы практически исчезают, что позволяет отнести их к характеристическим полосам АХДМ. В ИК-спектре ПДМА наблюдаются полосы, при 1378 и 1365 см<sup>-1</sup>, отсутствующие в спектрах как ДХМА, так и АХДМ. Эти полосы лежат в области деформационных колебаний метильной группы. Однако трудно представить механизм их образования, а также объяснить сравнительно высокую концентрацию.

Таблица 2

## ИК-спектры исследованных соединений

$\nu, \text{см}^{-1} *$	Возможное отнесение	$\nu, \text{см}^{-1} *$	Возможное отнесение	$\nu, \text{см}^{-1} **$	Возможное отнесение
					
3090 (оч. сл) 3060 (оч. сл)	Валентные колебания C—H-связей ароматического кольца			3080 (ср) 3060 (ср) 3050 (ср) 3030 (ср)	Валентные колебания C—H-связей ароматического кольца
1628 (сл) 1530 (сл) 1475 (сл)	Валентные колебания C—C-связей ароматического кольца	1596 (с) 1335 (с)	Валентные колебания C—C-связей ароматического кольца в антрахинодиметановой структуре	1622 (ср) 1555 (ср) 1530 (ср) 1504 (сл) 1488 (ср) 1445 (с)	Валентные колебания C—C-связей ароматического кольца
1450 (ср)	Деформационные колебания C—H-связей в группе $-\text{CH}_2-$	1408 (ср)	Плоскостные деформационные колебания C—H-связей в группе $=\text{CH}_2$	1260 (ср) 1180 (ср) 1030 (ср) 948 (сл)	Деформационные колебания C—H-связей в группе $-\text{CH}_2-$
1185 (сл) 1132 (оч. сл) 1034 (сл)	Плоскостные деформационные колебания C—H-связей ароматического кольца	1170 (с) 1092 (сл) 936 (ср) 892 (оч. с)	Плоскостные деформационные колебания C—H-связей ароматического кольца в антрахинодиметановой структуре Внеплоскостные деформационные колебания C—H-связей в группе $=\text{CH}_2$	754 (оч. с) 640 (с) 415 (ср)	Плоскостные деформационные колебания C—H-связей ароматического кольца
785 (с) 774 (оч. с) 695 (ср)	Внеплоскостные деформационные колебания C—H-связей ароматического кольца и колебания C—Cl-связей	770 (оч. с) 758 (с) 748 (с)	Внеплоскостные деформационные колебания C—H-связей ароматического кольца в антрахинодиметановой структуре		Внеплоскостные деформационные колебания C—H-связей ароматического кольца (1, 2-замещение)
625 (ср) 565 (ср)	Деформационные колебания C—C-связей ароматического кольца				Деформационные колебания C—C-связей ароматического кольца

\* На подложке при  $-180^\circ$ .\*\* Пленка ПДМА на подложке при  $20^\circ$  (после термообработки).

Продукты пиролиза оседают на подложку (КВг) при  $-180^{\circ}$  в виде прозрачного, бледно-желтого слоя вещества. Медленное нагревание подложки до комнатной температуры (за 2–3 ч) приводит к образованию темно-коричневой пленки ПДМА. В ИК-спектрах полученного таким образом полимера в течение 2–4 ч при комнатной температуре сохраняется слабая полоса  $892 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная присутствием АХДМ; при дальнейшем хранении при комнатной температуре эта полоса исчезает. Это указывает на то, что АХДМ может быть в течение нескольких часов стабилизирован

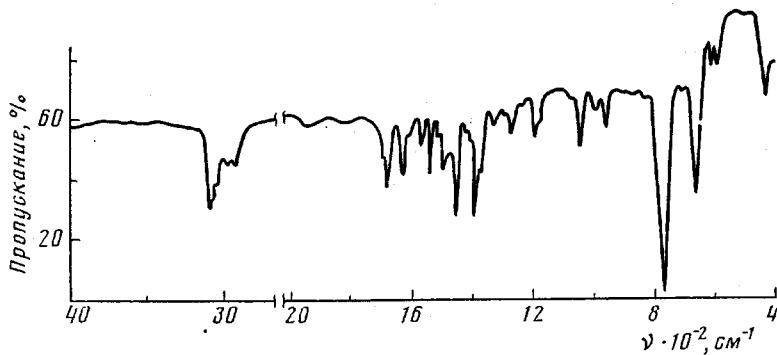


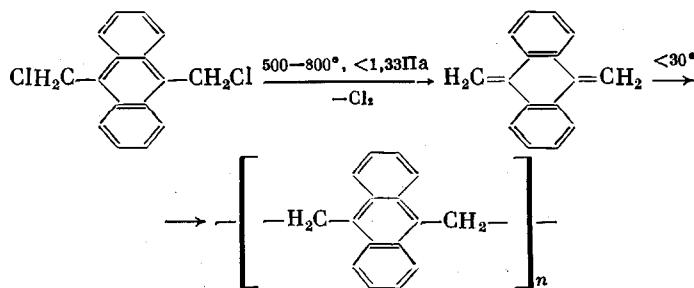
Рис. 3. ИК-спектр пленки ПДМА при 20° после термообработки (200°, 0,133 Па, 3 ч)

в матрице полимера при 20°, и является качественным доказательством существенно большей его стабильности по сравнению с *n*-ксилиленом.

При хранении на воздухе полученной на подложке пленки полимера в ИК-спектре появляются широкая интенсивная полоса в области 3400  $\text{cm}^{-1}$  и полоса при 1645  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для колебаний гидроксильных групп. Прогревание пленки при 200° и 0,133 Па в течение 3 ч приводит к полному и необратимому исчезновению указанных полос (рис. 3). Вероятно, эти полосы, так же как и в случае исследованной нами полимеризации  $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -тетрахлор-*n*-ксилилена [8], обусловлены адсорбцией влаги воздуха поверхностью полимерной пленки. Иногда в ИК-спектре ПДМА проявляется полоса в области карбонильного поглощения при 1675  $\text{cm}^{-1}$ , которая, очевидно, связана с образованием карбонильных соединений в результате окисления непрореагировавшего АХДМ.

При осаждении продуктов пиролиза ДХМА на подложку при комнатной температуре был получен порошкообразный полимерный продукт темно-коричневого цвета. ИК-спектр этого продукта совпадал с ИК-спектром пленки ПДМА.

Таким образом, на основании анализа ИК- и УФ-спектров показано, что при пиролизе ДХМА в результате селективного дегалогенирования образуется стабильный при температуре жидкого азота АХДМ, являющийся менее реакционноспособным мономером, чем его аналог *n*-ксилилен. Повышение температуры до комнатной сопровождается самопроизвольной полимеризацией АХДМ с образованием ПДМА



ПДМА не растворим полностью в органических растворителях. Логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора в  $H_2SO_4$  составляет  $\sim 0,07$  дL/g (25°). По данным ТГА (термовесы УВДТ-1, скорость подъема температуры 5 град/мин), полимер обладает высокой термостабильностью на воздухе: температура деструкции 390°; при 600° потери полимера в весе не превышают 18%.

Представляло интерес исследовать спектрально-люминесцентные свойства ПДМА. Исходный ДХМА в твердом виде флуоресцирует зеленым цветом, а в виде растворов в полярных аprotонных растворителях типа

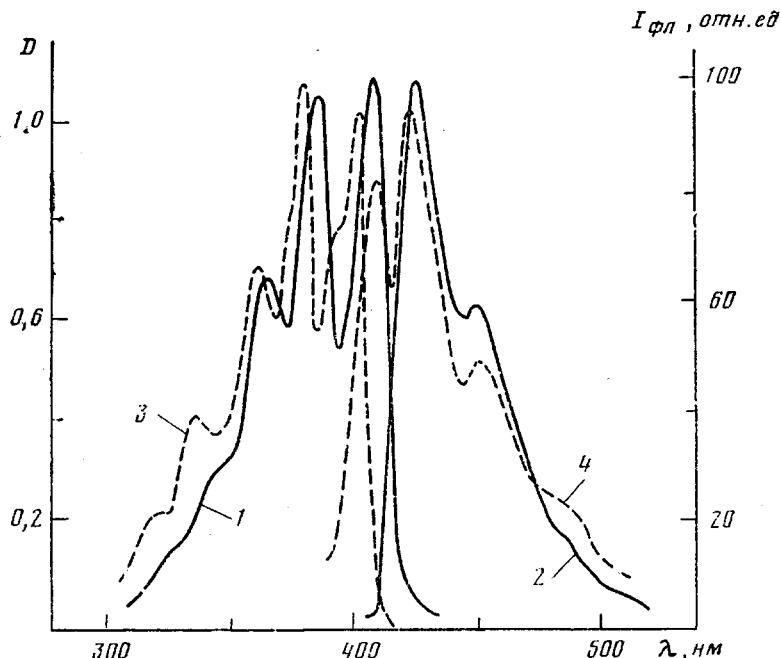


Рис. 4. Спектры ДХМА в ДМФ и 9,10-диметилантрацене в этаноле: 1, 3 – электронные спектры поглощения ДХМА и 9,10-диметилантрацене, 2, 4 – спектры флуоресценции ДХМА ( $\lambda_v=370$  нм) и 9,10-диметилантрацене соответственно

ДМФ – голубым. На рис. 4 приведены спектры поглощения и флуоресценции ДХМА в ДМФ, для сравнения пунктиром показаны спектры 9,10-диметилантрацене в растворе в этаноле [17].

В твердом виде порошок и пленки ПДМА не флуоресцируют. Спектры поглощения и флуоресценции полимера исследовали в виде раствора в ДМФ, в котором он лишь частично растворяется, давая желтый раствор с интенсивной голубовато-зеленой флуоресценцией. На рис. 5 показаны спектр поглощения раствора полимера, спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции. Из сравнения рис. 4 и 5 следует, что спектр поглощения полимера близок к спектру поглощения ДХМА. Вид спектров флуоресценции полимера позволяет предположить наличие двух центров свечения в исследуемом образце, что подтверждается данными спектров возбуждения флуоресценции.

Выявление природы центров свечения требует специального исследования. Можно предположить, однако, что типичным для макромолекул ПДМА является коротковолновый центр свечения ( $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}} = 432$  нм). Длинноволновый центр свечения ( $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}} = 482$  нм), по-видимому, связан либо с наличием в исследуемом растворе полимерных ассоциатов, либо с присутствием низкомолекулярных примесей типа производных диантрилэтилена [18].

Примесью диантрилэтиленов, вероятно, может объясняться и отсутствие заметной флуоресценции полимера в твердой фазе. Особенность строения молекул диантрилэтиленов состоит в том, что они представляют собой открытые цепочки с наличием стерических затруднений для сопряжения π-электронных систем или «зон перекрывания» [19]. Присутствие таких

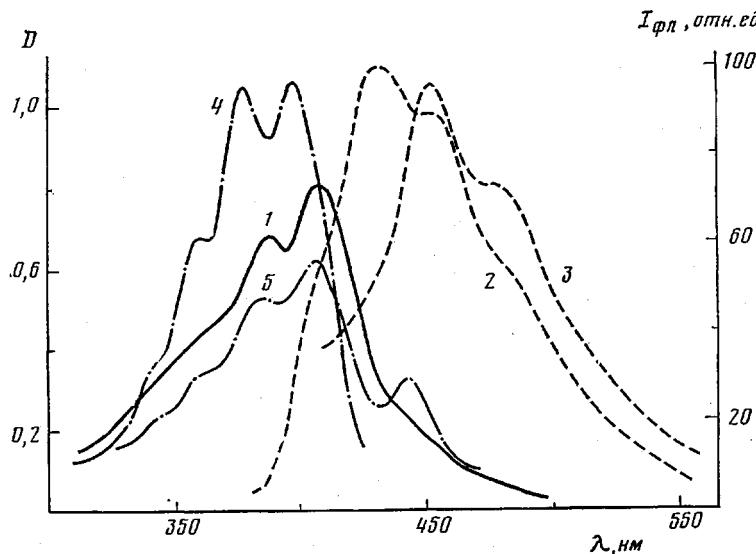


Рис. 5. Спектры ПДМА в ДМФ: 1 — электронный спектр поглощения; 2 и 3 — спектры флуоресценции ( $\lambda_{\text{в}}=365$  и  $412$  нм соответственно); 4 и 5 — спектры возбуждения флуоресценции с  $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}=432$  и  $482$  нм соответственно

зон существенно уменьшает интенсивность флуоресценции некоторых диантрилэтиленов по сравнению с другими производными антрацена.

Авторы выражают благодарность Р. Н. Нурмухаметову за обсуждение результатов по спектрально-люминесцентным свойствам ПДМА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schopov J., Jossifov C. Polymer, 1978, v. 19, № 12, p. 1449.
2. Dumitrescu S., Grigoras M., Simionescu C. Plaste und Kautschuk, 1979, v. 26, № 3, p. 131.
3. Akira K., Toshihiko A., Zenji I., Yasuhiko Y. Pat. 77145036 (Japan).—Printed in Chem. Abstrs, 1978, v. 89, 14811q.
4. Szwarc M. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, № 3, p. 319.
5. Errede L. A., Szwarc M. Quart. Rev., 1958, v. 12, № 4, p. 301.
6. Пебалк А. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1926.
7. Новиков С. Н., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 292.
8. Пебалк А. В., Кардаш И. Е., Козлова Н. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 756.
9. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974, с. 178.
10. Штерн Э., Тимmons К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974, с. 149.
11. Dickerman S. C., Berg J. H., Haase J. R., Varma R. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 21, p. 5457.
12. Hill R. R., Mitchell G. H. Chem. Commun., 1968, № 20, p. 1243.
13. Bowden B. F., Cameron D. W. Tetrahedron Letters, 1977, № 4, p. 383.
14. Джонс Н., Сандорфи К.—В кн.: Применение спектроскопии в химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 325.
15. Mannion J. J., Wang T. S. Spectrochim. Acta, 1964, v. 20, № 1, p. 45.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 78.

17. Черкасов А. С. В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Т. 1. Львов: Изд-во Львовского гос. ун-та, 1957, с. 382.
18. Нагорная Л. Л., Нурмухаметов Р. Н., Малкес Л. Я., Шубина Л. В. Изв. АН СССР. Серия физич., 1963, т. 27, № 6, с. 748.
19. Божевольнов Е. А. Изв. АН СССР. Серия физич., 1960, т. 24, № 6, с. 762.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
1.VII.1980г

STUDY OF THE STRUCTURE AND POLYMERIZATION  
OF 9,10-ANTHRAQUINODIMETHANE BY ELECTRONIC  
AND IR-SPECTROSCOPY METHODS

*Pebalk A. V., Barashkov N. N., Kozlov Yu. A.,  
Kardash I. Ye., Pravednikov A. N.*

S u m m a r y

The electronic and IR-spectra of 9,10-dichloromethyl anthracene, 9,10-anthraquinodimethane and poly-(9,10-dimethylanthracene) have been studied. The proceeding of the dehalogenation reaction in the course of pyrolysis of 9,10-dichloromethyl anthracene (500-800°) with the formation of 9,10-anthraquinodimethane as the main product was shown. 9,10-anthraquinodimethane is stable at the liquid nitrogen temperature, its heating up to room temperature is accompanied by the spontaneous polymerization with the formation of poly-(9,10-dimethylanthracene). It is assumed from the analysis of spectral-luminescent properties of 9,10-dichloromethyl anthracene and poly-(9,10-dimethylanthracene) that macromolecules of the polymer are characterized by the short-wave glow center ( $\lambda_{\text{gl}}^{\text{max}} = 432 \text{ nm}$ ).