

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 9

УДК 541.64:543.422.(4+6)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА α , α' -ДИХЛОР- n -КСИЛОЛА И α , α' -ДИБРОМ- n -КСИЛОЛА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Пебалк А. В., Карадаш И. Е., Праведников А. Н.

Исследованы электронные и ИК-спектры α , α' -дихлор- n -ксилола и α , α' -дибром- n -ксилола, продуктов их пиролиза при 500–800°, уловленных при температуре жидкого азота, и конечных продуктов превращения при комнатной температуре. Показано, что промежуточным продуктом пиролиза является n -ксилилен. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс пиролиза протекает селективно по реакции 1,6-дегалогенирования. Полимер, образующийся в качестве конечного продукта превращений, имеет строение поли- n -ксилилена. Повышение температуры пиролиза ($\geq 750^\circ$) приводит к образованию стильтеновых звеньев. Кроме того, в этих условиях наблюдается твердофазная полимеризация n -ксилилена при -180 — -195° .

Основными мономерами для получения поли- n -ксилилена (ППК) пиролитическим методом являются n -ксилол и 2,2- n -циклофан [1, 2]. Показано [3], что процесс протекает через промежуточное образование n -ксилилена (ПК). Имеются сообщения, что полимеры аналогичного строения получаются так же при пиролизе α , α' -дихлор- n -ксилола (ДХПК) и α , α' -дибром- n -ксилола (ДБПК) [4, 5], однако данные о механизме процесса отсутствуют. В связи с этим нами было проведено изучение механизма процесса пиролитической полимеризации этих соединений методом низкотемпературной спектроскопии, ранее использованным в аналогичных целях для 2,2- n -циклофана [3], α , α , α , α' , α' , α' -гексахлор- n -ксилола [6] и α , α' -дибром- α , α , α' , α' -тетрафтор- n -ксилола [7].

Пиролиз ДХПК и ДБПК проводили над медной стружкой при 500–800° и остаточном давлении $< 1,33$ Па. Для спектральных измерений в УФ- и ИК-областях использовали охлаждаемые жидким азотом кюветы специальной конструкции [3, 6]. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Beckman-Acta-II», ИК-спектры — на спектрофотометре «Perkin — Elmer» модель 580.

ДХПК (т. пл. 99°) и ДБПК (т. пл. 144°) очищали сублимацией в вакууме. Для снятия электронных спектров поглощения использовали 1–2 мг пиролизуемого вещества, а для ИК-спектров ~45 мг пиролизуемого вещества.

Электронные спектры поглощения ДХПК, ДБПК и продуктов их превращения представлены на рис. 1 и 2, максимумы полос приведены в таблице. Электронные спектры продуктов пиролиза ДХПК и ДБПК, уловленных на подложке при -195° , характеризуются интенсивной полосой поглощения в области 300 нм с двумя максимумами при 293 и 305 нм. Таким образом, происходит сильный батохромный сдвиг полосы поглощения продуктов пиролиза относительно E_2 -полосы поглощения исходных соединений на ~ 60 –70 нм. При этом положение полос поглощения не зависит от исходного дигалогенпроизводного и совпадает со спектральными характеристиками ПК, получаемого при пиролизе 2,2- n -циклофана [3].

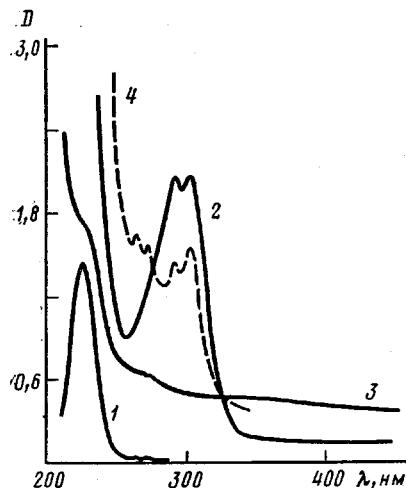


Рис. 1

Рис. 1. Электронные спектры поглощения: ДХПК в *n*-гептане при 20° ($c=1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (1); ПК, осажденного на подложку при -195° (2); ППК на подложке при 20° (3); продукты пиролиза (т. пиролиза $\geq 750^\circ$) ДХПК, осажденные на подложку при -195° (4)

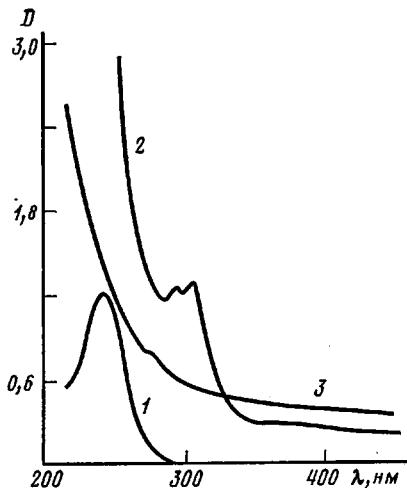
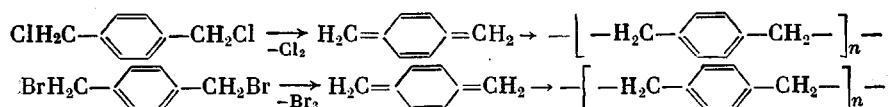


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры поглощения: ДБПК в *n*-гептане при 20° ($c=9,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (1); ПК, осажденного на подложку при -195° (2); ППК на подложке при 20° (3)

Электронные спектры поглощения продуктов пиролиза ДХПК и ДБПК при -195° не изменяются во времени. По мере нагревания до комнатной температуры интенсивная полоса поглощения в области 300 нм исчезает. Спектры конечных продуктов превращения после нагревания до комнатной температуры характеризуются сравнительно малоинтенсивными полосами поглощения с нечетко выраженным максимумом в области 260–280 нм, характерными для алкилзамещенных производных бензола, и совпадают со спектром ППК [3].

Таким образом, исследование электронных спектров поглощения показало, что пиролиз ДХПК и ДБПК, по всей вероятности, протекает по реакции 1,6-дегалогенирования с образованием стабильного при температуре жидкого азота ПК, который самопроизвольно полимеризуется при нагревании



Следует отметить, что продукты пиролиза ДХПК и ДБПК, уловленные на подложке при температуре жидкого азота, окрашены в коричнево-красный цвет. Интенсивность окраски возрастает с увеличением количества пиролизуемого вещества (при нагревании до комнатной температуры окраска исчезает). При больших количествах пиролизуемого соединения (~30 мг) в спектрах проявляется широкая полоса при 400–500 нм и две полосы с четко выраженным максимумом при 530 и 590 нм (рис. 3).

Возникающие полосы поглощения не связаны со свободным хлором или бромом, выделяющимися в процессе 1,6-дегалогенирования (хлор бесцветен, а бром поглощает в видимой области в *n*-гептане при 410 нм). Можно предположить, что причиной окраски является электронодонорно-акцепторное взаимодействие галогенов с ПК, поскольку известно, что хлор и бром обладают сравнительно высоким средством к электрону (соответственно $2,45 \pm 0,15$ эВ и $2,55 \pm 0,1$ эВ [8]), а ПК характеризуется

низким потенциалом ионизации (7,60 эВ) [9]. Характер спектра (наличие четко выраженных полос поглощения) свидетельствует об образовании в этих условиях ион-радикальных продуктов.

Образование ПК в качестве промежуточного продукта при пиролитической полимеризации ДХПК и ДБПК подтверждается ИК-спектроскопическим исследованием. В ИК-спектрах ДХПК и ДБПК имеются полосы, характерные для *пара*-замещенных ароматических соединений ДХПК – 1515 (ср), 1448 (ср), 1422 (с), 1218 (ср), 1108 (ср), 850 (ср) и 520 (ср) см⁻¹; ДБПК – 1515 (ср), 1440 (ср), 1420 (ср), 1200 (ср), 1085 (ср), 845 (ср) и 485 (ср) см⁻¹. Практически одинаковые группы полос в ИК-спектрах ДХПК (785(ср), 770(ср), 760(с) и 745(ср) см⁻¹) и ДБПК (785 (ср), 765 (ср), 750 (с) и 730 (ср) см⁻¹), вероятно, как и полоса

Электронные спектры поглощения исследованных соединений

Соединение	Условия	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм} (\lg \varepsilon_{\text{макс}})$
ДХПК	В растворе <i>n</i> -гептана, 20°	227 (4,14), 265 (2,57), 271 (2,54)
ДБПК	В растворе <i>n</i> -гептана, 20°	243 (4,09)
ПК	На подложке, -195°	293, 305
ППК	На подложке, 20°	230 (плечо), 266, 275

при 850 см⁻¹, характеризуют внеплоскостные деформационные колебания С–Н-связей ароматического кольца. Очень интенсивная полоса 1270 см⁻¹ в спектре ДХПК характеризует колебания CH₂Cl-группы [10]; интенсивная полоса 1230 см⁻¹ в спектре ДБПК, по-видимому, связана с колебаниями CH₂Br-группы. Валентные колебания С–Cl- и С–Br-связей в ИК-спектрах ДХПК и ДБПК характеризуются очень интенсивными полосами при 680 и 615 см⁻¹ соответственно.

При проведении процесса пиролиза обоих дигалогенидов в сравнительно мягких условиях ($\leq 650^\circ$) в ИК-спектрах продуктов пиролиза, уловленных при -180° , имеются интенсивные полосы исходных соединений, что свидетельствует о неполном разложении ДХПК и ДБПК при данных условиях. Наряду с ними появляются новые полосы, которые практически идентичны для продуктов пиролиза ДХПК и ДБПК (1595, 1356, 1342, 962, 874 и 470 см⁻¹) и совпадают с полосами в ИК-спектре ПК, полученного пиролизом 2,2-*n*-циклофана [3].

Кроме отмеченных выше новых полос, свидетельствующих об образовании ПК, в ИК-спектрах продуктов пиролиза ДХПК и ДБПК появляется новая сильная полоса при 830 см⁻¹. При нагревании образцов до комнатной температуры полосы ПК исчезают, тогда как полоса 830 см⁻¹ остается. Эта полоса является характеристической, самой интенсивной полосой ППК [3]. В ИК-спектрах конечных продуктов превращения (при 20°) проявляются еще полосы 1610 и 550 см⁻¹, характерные для ППК. Другие полосы полимера маскируются интенсивными полосами непрореагировавших дигалогенидов.

При проведении процесса пиролиза в более жестких условиях ($\geq 750^\circ$) в ИК-спектрах, уловленных при -180° продуктов пиролиза, практически отсутствуют полосы исходных ДХПК и ДБПК. При этом полосы ПК проявляются также слабо: в случае ДХПК наблюдается лишь полоса 470 см⁻¹, а в случае ДБПК – 874 и 470 см⁻¹ (рис. 4), т. е. наиболее интенсивные полосы ПК. После нагревания продуктов до 20° ИК-спектры почти не изменяются (исчезают лишь полосы 874 и 470 см⁻¹) и практически совпадают со спектром ППК, полученным при пиролизе 2,2-*n*-циклофана. Полосы, характеризующие колебания связи С–Х (Х – галоген) и легко различимые в спектрах исходных ДХПК и ДБПК, отсутствуют в спектрах полученных полимеров.

Таким образом, если при температуре пиролиза $\leq 650^\circ$ процесс характеризуется неполным превращением исходных соединений, то при температурах пиролиза $\geq 750^\circ$ наблюдается непосредственное образование полимера на подложке при -180° . Образование полимера на подложке при -195° наблюдалось нами и в электронных спектрах при высоких температурах пиролиза. Это следует, например, из наличия в электронном спектре продуктов пиролиза ДХПК полос поглощения при 275 и 266 нм (рис. 1, спектр 4).

При проведении процесса пиролитической полимеризации ($\geq 750^\circ$) с 50–100 мг исходных веществ и конденсации продуктов на подложку (КBr) при -180° образуются желтоватые прозрачные пленки полимера,

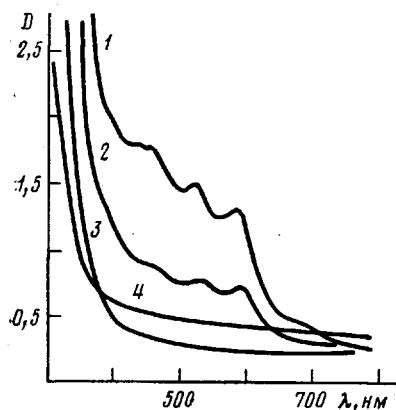


Рис. 3

Рис. 3. Электронные спектры поглощения продуктов пиролиза (т. пиролиза $\geq 700^\circ$) ДХПК (1) и ДБПК (2), осажденных на подложку при -195° , и конечных продуктов их превращения (3, 4 соответственно) при 20°

Рис. 4. ИК-спектры промежуточных продуктов пиролиза (т. пиролиза $\geq 750^\circ$) ДБПК (1), осажденных на подложку при -180° (стрелками указаны характеристические полосы ПК), и конечных продуктов их превращения при 20° (2)

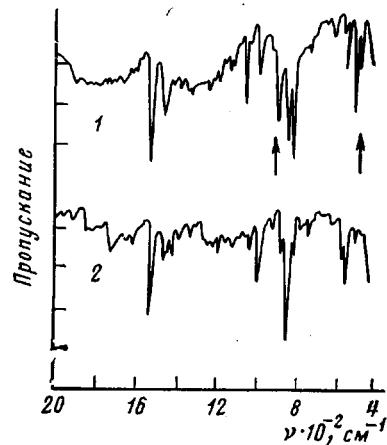


Рис. 4

в ИК-спектрах которых имеется полоса при 970 см^{-1} . Эта полоса может быть отнесена к виеплоскостным деформационным колебаниям С–Н-связей транс-стильбеновых звеньев, что подтверждается наличием аналогичной полосы в ИК-спектре поли-*n*-ксилилидена [11], а также ее появлением в ИК-спектре ППК при термодеструкции [12].

Можно предположить, что образование ксилилиденовых звеньев связано с тем, что в условиях высоких температур помимо ПК образуются высокореакционноспособные карбеновые соединения, которые рекомбинируют или реагируют с *n*-ксилильными радикалами на подложке. Кроме того, нельзя исключить возможность образования в газовой фазе линейных димерных продуктов и их дегидрирования. Последнее подтверждается образованием 4,4'-диметилстильбена при пиролизе *n*-метилбензилбромида при 600° (при 550° образуется 4,4'-диметилдибензил) [13].

Таким образом, пиролитическая полимеризация ДХПК и ДБПК, по всей вероятности, протекает путем реакции 1,6-дегалогенирования с образованием в качестве промежуточного мономера ПК. Наиболее оптимальной температурной областью пиролиза является интервал $650–750^\circ$. Понижение температуры существенно уменьшает степень конверсии, а повышение приводит к образованию ксилилиденовых звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Errede L. A., Szwarc M. Chemistry of *p*-Xylylene, its Analogues, and Polymers.— Quart. Rev., 1958, v. 12, N 4, p. 301.
2. Ли Г., Страффи Д., Невилл Р. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972, с. 74.
3. Новиков С. Н., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Исследование полимеризации *n*-ксилилена методами электронной и ИК-спектроскопии.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 292.
4. Auspos L. A., Hall L. A. R., Hubbard J. K., Kirk W., Schaeffgen J. R., Spec S. B: Aromatic Polyhydrocarbons. I. Monomer Reactions and Polymer Preparation.— J. Polymer Sci., 1955, v. 15, N 79, p. 9.
5. Пат. 2914489 (США), 1959.
6. Пебалк А. В., Кардаш И. Е., Козлова Н. В., Праведников А. Н. Исследование полимеризации $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрахлор-*n*-ксилилена методами электронной и колебательной спектроскопии.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 756.
7. Пебалк А. В., Кардаш И. Е., Козлова Н. В., Зайцева Е. Л., Козлов Ю. А., Праведников А. Н. Исследование строения и полимеризации $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилилена методами электронной и ИК-спектроскопии.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 972.
8. Гуревич Л. В., Каракецов Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Поганов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 349.
9. Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Об электронодонорном характере *n*-ксилилена.— Ж. физ. химии, 1974, т. 48, № 10, с. 2578.
10. Mannion J. J., Wang T. S. An Infrared Study of the CH₂Cl Group in Benzyl Chloride and Derivatives.— Spectrochim. Acta, 1964, v. 20, N 1, p. 45.
11. Hoeg D. F., Lusk D. I., Goldberg E. P. Poly-*p*-Xylylidene.— J. Polymer Sci., B, 1964, v. 2, N 3, p. 697.
12. Калашник А. Т., Кардаш И. Е., Шпигонова Т. С., Праведников А. Н. Изучение термической деструкции поли-*n*-ксилилена.— Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 3, с. 526.
13. Levy M., Szwarc M., Trossel J. Mechanism of Formation of the Quinonoid Hydrocarbon CH₂:C₆H₄:CH₂.— J. Chem. Phys., 1954, v. 22, N 11, p. 1904.

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

Поступила в редакцию
28.III.1980

STUDY OF THE STRUCTURE AND POLYMERIZATION OF PRODUCTS OF PYROLYSIS OF α, α' -DICHLORO-*p*-XYLENE AND α, α' -DIBROMO-*p*-XYLENE BY ELECTRONIC AND IR-SPECTROSCOPY

Pebalk A. V., Kardash I. Ye., Pravednikov A. N.

S u m m a r y

The electronic and IR-spectra of α, α' -dichloro-*p*-xylene and α, α' -dibromo-*p*-xylene, of the products of their pyrolysis at 500–800° trapped at the liquid nitrogen temperature and of final products of the transformation at the room temperature have been studied. It is shown that the intermediate product of pyrolysis is *p*-xylylene. The data obtained indicate the selectivity of pyrolysis process with the predomination of 1,6-dehalogenation reaction. The polymer being formed as the final product has the structure of poly-*p*-xylylene. Increasing of pyrolysis temperature ($\geq 750^\circ$) results in the formation of stilbene units. In addition in these conditions the solid-state polymerization of *p*-xylylene at -180 – 195° proceeds.