

УДК 541.64:547.569.1:546(77+881)

**ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ТИОФЕНОЛА,
КАТАЛИЗИРУЕМАЯ MoCl₅ И WCl₆**

*Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М.,
Абзаева К. А., Воронков М. Г.*

Описан синтез полифенилентиолов по реакции дегидрополиконденсации, катализируемой MoCl₅ и WCl₆, и установлены оптимальные условия проведения процесса с выходом 75–80% и с сохранением сульфогидрильных групп в макромолекуле. Исследованы некоторые свойства полученных полимеров.

Получение из тиофенола полимеров путем дегидрополиконденсации представляет определенный практический интерес. Полифенилентиолы, содержащие свободные тиольные группы, являются редокс-полимерами и могут использоваться как иониты и сорбенты [1].

Известна поликонденсация тиофенола в холодной концентрированной серной кислоте [2]. Она приводит к образованию нерастворимого порошкообразного полимера с выходом 60%, звено которого, по мнению авторов, имеет структуру C₆H₃SH. Полимер размягчается, а затем разлагается при 300° и выше. К недостаткам этого способа относится необходимость проведения процесса в агрессивной среде, сравнительно невысокий выход полимера и его нерастворимость.

Имеются сведения [3] о получении полимеров из тиофенола в тлеющем разряде. Однако данные о структуре полимеров и механизме процесса не были приведены.

Ранее была описана дегидрополиконденсация различных серосодержащих гетероциклических мономеров под влиянием MoCl₅ и WCl₆ [4–6].

Нами впервые в сравнительно мягких условиях получены продукты дегидрополиконденсации тиофенола под влиянием MoCl₅ и WCl₆ [7]. При этом изучено влияние концентрации катализатора, продолжительности и температуры процесса, а также растворителя на выход и свойства образующегося продукта. Изучение влияния количества катализатора и температуры проводилось в отсутствие растворителя. В таблице представлены условия проведения процесса и наиболее типичные данные по выходу и составу полимеров. Видно, что увеличение количества катализатора до оптимальных значений приводит к повышению выхода полимера. Влияние температуры на выход незначительно. Действительно, при 25° он не намного отличается от выхода полимера при 80–100° и прочих равных условиях. В то же время увеличение температуры до 120° незначительно снижает выход продукта (на 8%) и изменяет его элементный состав. При этом увеличивается содержание серы и углерода и уменьшается содержание водорода по отношению к вычисленному в предположении, что структура основного звена представляет собой C₆H₃SH. По данным элементного анализа, полученный продукт соответствует формуле C_{5,8}H_{2,6}S. На основании этого можно предположить, что дегидрополиконденсация тиофенола при 120° приводит к структурным изменениям полученного продукта, в котором сульфогидрильные группы, по данным ПМР-спектроскопии, имеются только на концах макроцепи.

В присутствии растворителя (гептан, CCl₄) выход образующегося продукта намного ниже, несмотря на значительное увеличение количества катализатора, чем при проведении процесса в массе мономера.

Условия дегидрополиконденсации тиофенола, выход и состав полимера

Катализатор	Концентрация, мол. %	Растворитель	T°	Продолжительность процесса, ч	Выход полимера, %	Найдено *, %		
						C	H	S
MoCl₅	12	—	100	1	81	65,84	3,50	29,0
	12	—	25	2	76	64,99	3,57	29,35
	6	—	85	12	30	63,89	3,89	29,45
	12	Гептан	80	12	60	64,85	3,66	29,16
	12	CCl ₄	80	12	62	64,88	3,70	29,30
	12	—	100	1	80 **	65,81	3,21	28,05
	12	—	120	1	72	67,01	2,52	29,02 ***
WCl₆	6	—	80	1	80	65,31	3,41	28,99
	6	—	25	1	75	66,02	3,40	28,80
	6	—	80	12	69 **	65,98	3,21	28,91

* Вычислено для (C₆H₅SH)_n; C 66,70; H 3,70; S 29,80.

** Полимер получен в присутствии трихлоруксусной кислоты при мольном отношении кислоты к катализатору от 1 : 5 до 1 : 0,5.

*** Данные соответствуют составу (C₆H₅S)_n.

Введение в реакционную смесь трихлоруксусной кислоты (ТХУК), которая, по мнению авторов работы [8], является сокатализатором, не увеличивает выход полимера.

WCl₆ эффективнее катализирует дегидрополиконденсацию тиофенола, чем MoCl₅. Как видно из таблицы, при концентрации гексахлорида вольфрама, вдвое меньшей чем пентахлорида молибдена наблюдается одинаковый выход целевого продукта в аналогичных условиях. Использование в качестве катализатора WCl₆ (6 мол. %) позволяет получить максимальный выход продукта при 80°, в то время как применение MoCl₅ (12 мол. %) приводит к максимальному выходу продукта при 100°.

Использовали тиофенол, полученный высокотемпературным синтезом [9], с M=110,18; d₄²⁰ 1,0766; т. кип. 168,7°; n_D²⁰ 1,5893. Тиофенол сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли в вакууме при 28° (2 мм рт. ст.). Применили свежеперегнанный продукт со степенью чистоты 99,8–99,9% (по ГЖХ) и n_D²⁰ 1,5875 и 1,5890.

Дегидрополиконденсацию тиофенола проводили следующим образом. В стеклянную ампулу емкостью 25 мл вносили навеску катализатора в количестве 12 и 6 мол. % MoCl₅ и WCl₆ соответственно. Ампулу замораживали, помещали в смесь твердой двуокиси углерода с ацетоном, затем добавляли расчетное количество мономера. Ампулу заполняли в сухом боксе в атмосфере чистого аргона. Время реакции 1 ч, температура 25–100°. По окончании процесса реакционную массу обрабатывали смесью метанол: соляная кислота=3:1 для удаления катализатора. Образовавшийся полимер очищали переосаждением из раствора в ДМСО 0,5%-ным водным раствором NaCl.

ММ полимера определяли криоскопическим методом в дихлорэтане при 20° по методике [10].

Потенциометрическое титрование проводили на приборе pH-340 при помощи хлорсеребряного электрода с использованием стеклянного электрода в качестве стандартного в среде ДМСО (20 мл), концентрация исследуемого вещества 0,01 н., титрант (C₆H₅)₄NOH бензометанольный (9:1) 0,1 н. Стандарт бензойная кислота¹.

ИК-спектры полимеров в таблетках с КBr снимали на спектрофотометре UR-20. Спектры ЭПР полимеров записывали на спектрометре THN-252 (Франция).

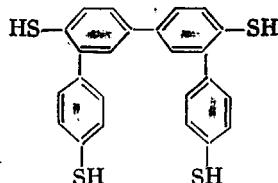
Определение содержания газов, выделяющихся при получении полимеров и олигомеров, проводили по методике [11], основанной на поглощении хлора и хлористого водорода мышьяковистой кислотой и суммарном определении иона хлора по реакции с роданидом ртути в присутствии трехвалентного железа. Метод определения сероводорода основан на взаимодействии его с диметил-n-фенилендиамином и хлоридом трехвалентного железа с образованием метиленового синего.

Дегидрополиконденсация тиофенола в присутствии MoCl₅ и WCl₆, как и в случае гетероциклических мономеров [4–6], сопровождается обильным выделением хлористого водорода, что указывает на дегидрохлорирование с участием хлоридов указанных металлов.

Полученные полимеры представляли собой светлые порошки, растворимые в дихлорэтане, ТГФ, формамиде и ДМСО с M=2000–3000 и не содержали атомов металла.

¹ Кривые титрования сняты сотрудниками Института органической химии СО АН СССР Т. В. Кашик и С. М. Пономаревой.

Структура полифенилентиолов, полученных в оптимальных условиях, исследовалась методом ИК-спектроскопии. В спектрах полимеров имеются полосы поглощения бензольного кольца в области 1480, 1580, 1650, 3070 см⁻¹ и связи SH при 2570 см⁻¹ (как обычно, слабая полоса). Полосы поглощения в области 960–990 см⁻¹ характеризуют плоскостное деформационное колебание CH 1,2-, 1,2,3- и 1,2,4-замещенного бензольного кольца. Полоса 760 см⁻¹ в сочетании с 695 см⁻¹ характеризует неплоскостное деформационное колебание CH 1,3-замещенных бензольных колец, по-видимому, замыкающих макромолекулу. На основании данных ИК-спектроскопии можно представить фрагмент макромолекулы полифенилентиола следующим образом:



По данным ЭПР, концентрация парамагнитных центров в полифенилентиоле 10¹⁶ спин/г, что указывает на полисопряженность макроцепи.

Наличие тиольных групп в полимере доказано также методом потенциометрического титрования. В среде ацетона или метилового спирта полифенилентиол не проявляет кислотных свойств. Однако раствор полимера в ДМСО является выраженной кислотой, что позволяет определить содержание в нем группы SH. Кривые титрования показывают, что полифенилентиол является более слабой SH-кислотой, чем мономерный тиофенол. Это следует из потенциалов полунейтрализации полифенилентиола ($E_{1/2} = -695$ мВ) и тиофенола ($E_{1/2} = -580$ мВ). По данным потенциометрического титрования, содержание тиольных групп в полимере составляет 98% от теоретического.

Полученные полифенилентиолы размягчаются при 50–55° и начинают разлагаться только при 200–210°. Характерным для этих полимеров является высокий показатель преломления (n_D^{20} 1,86–1,90).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кассиди Г. Дж., Кун К. А. Окислительно-восстановительные полимеры. Л.: Химия, 1967, с. 224.
2. Hilditch T. P. J. Chem. Soc., 1910, № 97, р. 2579.
3. Bradley Ar. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 4, р. 773.
4. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М., Абзаева К. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 780.
5. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М., Абзаева К. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 409.
6. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М., Абзаева К. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1981, № 3, с. 147.
7. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М., Абзаева К. А. А. с. 698988 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1979, № 43.
8. Voronkov M. G., Suchchinskaya S. P., Rukchnarewich V. B. In: VIII Internat. Conf. on organometallic Chemistry. Kyoto University Japan, 1977, p. 189.
9. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Клочкова Л. Г., Нахманович А. С. Ж. орган. химии, 1976, т. 12, № 7, с. 1515.
10. Кузнецов Е. В., Диегун С. М., Бударина Л. А., Аввакумова Н. И., Куренков В. Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977, с. 165.
11. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха. Л.: Химия, 1976, с. 209, 276.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
28.I.1983

DEHYDROPOLYCONDENSATION OF THIOPHENOL CATALYZED

BY MoCl₅ AND WCl₆

Annenkova V. Z., Andreeva N. I., Annenkova V. M.,
Abzaeva K. A., Voronkov M. G.

Summary

Synthesis of polyphenylenethiols following the reaction of dehydropolycondensation catalyzed by MoCl₅ and WCl₆ is described. The optimal conditions of the process with 75–80% yield and preservation of sulfohydryl groups in macromolecules have been found. Some properties of synthesized polymers were studied.