

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541(183.12+64):546.15:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА НАФТАЛИНА С ИОДОМ

Арзуманян А. М., Арутюнян И. Л., Матнишян А. А.

Методами ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии исследована структура растворимых олигомеров нафталина, полученных поликонденсацией нафталина в присутствии иода при 100–120°. Показано, что рост олигомерной цепи в основном происходит в положениях 1,4 и 2,6. Олигомеры содержат дигидронафталиновые структурные фрагменты, которые сохраняются в полимерных комплексах нафталина и являются дефектами, нарушающими сопряжение системы.

Ранее было показано, что при 200–250° нафталин в присутствии иода образует нерастворимые, неплавкие, черные полимерные комплексы ацетового строения с дальнейшим развитием плоскостных структур и одновременным образованием ион-радикальных солей [1, 2]. Полимерные комплексы нафталина (ПКН) с иодом проявляли полупроводниковые свойства с максимальной удельной электропроводностью $\sigma = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Ввиду плохой растворимости структура ПКН недостаточно изучена. С этой точки зрения исследование растворимых низкомолекулярных олигомерных продуктов может дать лучшее представление о строении и механизме образования ПКН.

При полимеризации нафталина в низкотемпературном режиме (100–120°) при мольном соотношении иод : нафталин = 2 : 1 горячей экстракцией бензolem из реакционной среды удалось выделить растворимую, низкомолекулярную фракцию светло-коричневого цвета с $M \sim 300–400$ и содержащую 1–2% иода. В ИК-спектрах олигомера нафталина присутствуют полосы поглощения, характерные для конденсированных ароматических систем в области 470, 620, 750, 870, 950, 970 см^{-1} (деформационные колебания C–H); 1015, 1125, 1260, 1360, 1585, 1590 см^{-1} (валентные C–C и C=C) и 3020, 3050 см^{-1} (валентные C–H) (рис. 1, а). О наличии в олигомере ароматических звеньев свидетельствуют данные ПМР-спектров: присутствие резонансных линий α - и β -групп протонов, характерных для нафталина в области 7,8 (α) и 7,5 м.д. (β) (рис. 1, б).

Сравнение ИК-спектров олигомера со спектрами полинафталинов, полученных поликонденсацией различных дубромпроизводных нафталина [3] и выбранных нами в качестве модельных соединений, показало, что рост олигомерной цепи происходит в основном в положениях 1,4 и 2,6 – наличие в ИК-спектрах полос поглощения 1,4-замещенных нафталинов в области 1430, 1480 см^{-1} и 2,6-замещенных в области 810, 845, 870 см^{-1} . Подобные замещения в нафталине могут привести к образованию изолированных протонов, сигналы которых наблюдаются в ПМР-спектре в области 6,9 и 8,3 м.д. в виде синглетов. Исследования ИК-спектров олигомерного нафталина выявили также полосы поглощения CH₂-группы в области 1445, 2850, 2925 см^{-1} , полосу поглощения валентных колебаний связи –C=C– в области 1630 см^{-1} и *цис*-внеплоскостных деформационных колебаний =CH-связи в области 690 см^{-1} . Необходимо отметить, что идентификация *цис*-связи =CH– по характерной полосе поглощения в области 965 см^{-1} невозможна ввиду наличия в той же области поглощения, характерного для ароматических структур. Эти данные свидетельствуют о присутствии в олигомере структурных фрагментов дигидронафталина: подтверждением является наличие в ПМР-спектре резонансных линий

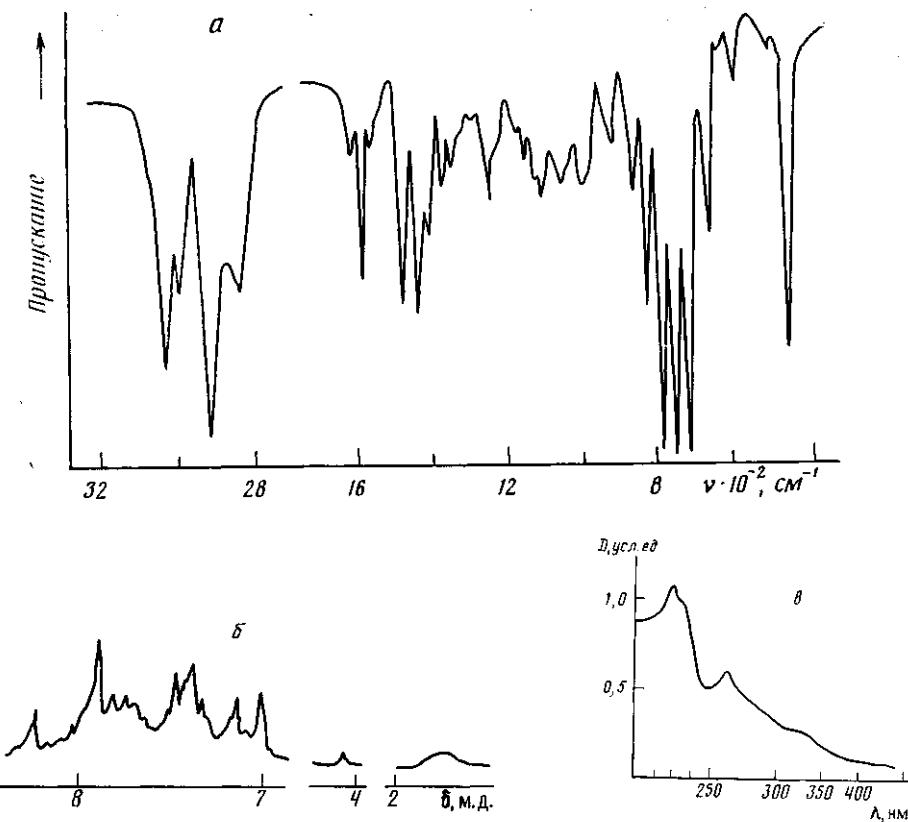
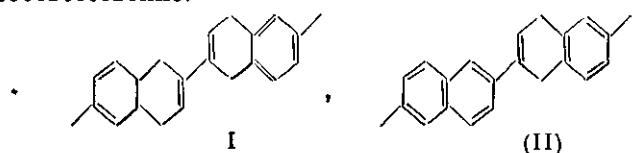


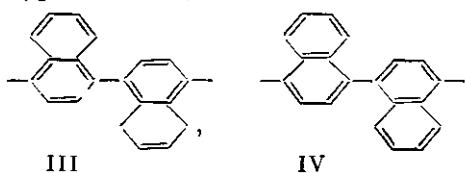
Рис. 1. ИК- (а), ПМР- (б) и УФ-спектры (в) олигомерной функции нафтилина (растворимого в бензоле): а — спектр снят в пленке, б — в дейтероакетоне d_6 , в — в вазелине

протонов CH_2 -группы в области 1,75 м.д. и слабого сигнала протонов $=\text{CH}$ -группы в области 4,2 м.д.

Образование дигидрофталиновых структур сопровождается уменьшением степени сопряжения системы и появлением замещенных бензольных колец (структуры I и II). Сигналы протонов, а также полосы поглощения бензольного кольца наблюдались в ПМР- (7,23 м.д.) и УФ-спектрах (256 нм) соответственно.



Присутствие в УФ-спектре полос поглощения в области 220 и 230 нм (рис. 1, в), характерных для диена [4], также подтверждает образование структурного фрагмента I в олигомерной цепи. Поглощения в области 320 нм и длинноволновый спад, уходящий в видимую область, свидетельствует о наличии в олигомерной фракции фрагментов с большей степенью сопряжения (структурь III и IV).



Образованием последних обусловлено отсутствие в УФ-спектрах характерных полос поглощения нафтилинового кольца. Подобное явление наблюдается уже при переходе от бензола к дифенилу и полифениленам [5].

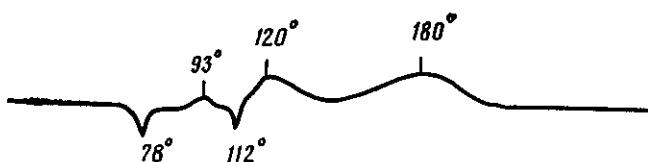


Рис. 2. Кривая ДТА, снятая в процессе полимеризации нафталина в присутствии иода

При нагревании (250°) олигомерных продуктов с иодом (весовое соотношение олигомер : иод = 1 : 1) происходит дальнейшая поликонденсация с образованием ПКН. Следует отметить, что в ИК-спектрах, полученных ПКН с иодом также были обнаружены полосы поглощения CH_2 -группы. Дигидронафталиновые структурные фрагменты в полимерном комплексе нафталина являются дефектами, нарушающими сопряжение системы, чем и обусловлены сравнительно низкие значения удельной электропроводности.

Образование восстановленных структурных фрагментов, по-видимому, связано с побочными реакциями иодистого водорода, образующегося в процессе поликонденсации. При термообработке полимеров до 450° эти дефекты не исчезают, что свидетельствует о высокой стабильности последних, связанной с трудностью дегидрирования высших дигидроаценов [5].

ДТА показал, что полимеризация нафталина сопровождается многочисленными тепловыми эффектами (рис. 2). В начальной стадии процесса на кривой ДТА наблюдается эндотермический пик при 78° , соответствующий температуре плавления нафталина.

Многие ароматические соединения (бензол, пиридин и др.) образуют с иодом комплексы уже при комнатной температуре [6], в то время как нафталин в твердой фазе комплексов с иодом не образует [7]. Выше температуры плавления в жидкой фазе, вероятно, имеет место комплексообразование иода с нафталином, что выражается экзотермическим эффектом на кривой ДТА с максимумом при 93° . Эндотермический пик с максимумом при 112° соответствует температуре плавления иода. При этой же температуре на кривой ДТА наблюдается начало другого широкого (112 – 150°) экзотермического эффекта с максимумом при 120° . Как было показано выше, при этой температуре основными продуктами реакции (91%) являются растворимые олигомерные соединения. В комплексе связь $\text{C}-\text{H}$ в результате поляризации более реакционноспособна и поэтому в присутствии избытка иода образовавшийся нафталиновый комплекс способен конденсироваться в димерные и тримерные продукты. Дальнейшее повышение температуры реакционной массы приводит к появлению на кривой ДТА широкого (150 – 200°) экзотермического пика с максимумом при 180° . При этой температуре основным продуктом реакции является нерастворимый полимер нафталина аценоового строения [1] с дальнейшим развитием плоскостных структур (последнее объясняет столь широкий экзотермический эффект на кривой ДТА).

ИК-спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в тонких пленках и в таблетках КВг. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц с внутренним эталоном ТМС в δ_6 -акетоне. УФ-спектры снимали на спектрометре «Specord», растворитель – вазелин, концентрация 10^{-3} моль/л. ММ олигомеров определяли по методу Раста в бифениле и нафталине. Иод и нафталин очищали сублимацией, метод контроля – ТСХ. ДТА проведен на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М.

Синтез олигомерного продукта нафталина проводили следующим образом. В колбу с обратным холодильником поместили 5 г (0,039 моля) нафталина и 19,5 г (0,077 моля) иода. Температуру реакции поддерживали 110° в течение 3 ч. По окончании синтеза реакционную массу очищали от свободного иода и нафталина экстракцией этанолом в аппарате Сокслета в течение 30 ч. После сушки под вакуумом 1,33 Па до постоянного веса получено 6,1 г смолы из которой выделено 5,5 г (91%) растворимого в ДМФА олигомера, содержащего 30% иода с $M = 450$ – 500 , и 0,5 г (9%) нерастворимого полимера, содержащего 20% иода. Олигомер экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета в течение 20 ч, затем бензольный раствор промывали раствором KOH. После разделения бензольного слоя и отгонки растворителя под вакуумом 13,3 Па

получено 0,5 г (9% по олигомеру) растворимой в бензоле фракции, содержащей 1–2% иода с $M=300$ –400.

Термообработка олигомера в присутствии иода: 1 г олигомера (растворимая в бензоле фракция) и 1 г иода в течение 2 ч нагревали при 250° в запаянной ампуле. После очистки полимера от остатков иода и олигомеров сублимацией и промывкой ДМФА, выделено 1,28 г полимера, содержащего 22% иода. Термообработку полимерного комплекса нафталина проводили в запаянных ампулах в инертной среде при 450° в течение 2 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матнишян А. А., Арзуманян А. М., Григорян Л. С., Никогосов В. Н., Арутюнян И. Л., Григорян С. Г., Асатрян Р. С., Манукян А. Л., Матевосян Р. О. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 9. С. 590.
2. Матнишян А. А., Арутюнян И. Л., Григорян Л. С., Овчинников А. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 5. С. 1149.
3. Sato M., Kacrigama K., Someno K. // Makromolek. Chem. 1983. B. 134. S. 2241.
4. Jaffe H. M., Orchin M. // Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. N. Y., 1962.
5. Клар Э. // Полициклические углеводороды. Т. 1. М., 1971. С. 89, 66.
6. Mulliken R. S. // J. Organ. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 600.
7. Aranson S., Klahr J., Stemp L. // J. Solid State Chem. 1980. V. 34. № 3. P. 347.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
2.VI.1987

STRUCTURAL FEATURES OF THE POLYMER COMPLEX OF NAPHTHALENE WITH IODINE

Arzumanyan A. M., Arutyunyan I. L., Matnishyan A. A.

Summary

The structure of soluble oligomers of naphthalene synthesized by polycondensation of naphthalene in the presence of iodine at 100–120° has been studied by IR-, UV-, PMR-spectroscopy methods. The growth of the oligomer chain is shown to proceed mainly in the 1,4 and 2,6 positions. Oligomers contain the dihydronaphthalene structural fragments remaining in the polymer naphthalene complexes and being defects breaking the conjugation of the system.