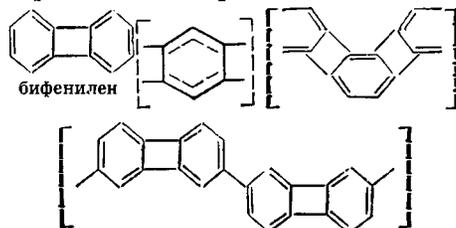


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БИФЕНИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Гольдшлегер Н. Ф., Эпельбаум Е. Т., Криничный В. И.,
Хидекель М. Л.

Бифенилен (БФ) является трициклическим ароматическим углеводородом, четырехчленное кольцо которого в значительной степени напряжено. Предположено [1], что на основе бифенилена может быть получен ряд полимеров с интересными электронными свойствами.



В настоящей работе изучено превращение БФ в присутствии систем, включающих безводный хлористый алюминий. Известно, что ароматические углеводороды, например бензол [2], полимеризуются под действием хлористого алюминия.

При введении хлористого алюминия в раствор БФ в хлорсодержащем органическом растворителе наблюдается изменение окраски раствора от бесцветной до изумрудно-зеленой, подобно раствору БФ в концентрированной H_2SO_4 (рис. 1), для которого [3] зарегистрировано образование катион-радикала бифенилена. При стоянии в течение нескольких часов или нагревании реакционной смеси БФ+ $AlCl_3$ цвет раствора становится черным; после его обработки выделяется темно-коричневый осадок полимера. Это вещество стабильно до 400° , парамагнитно (синглет, $g=2,0032$, ширина $\sim 8,5$ Гс), не растворяется в обычных органических растворителях. Из фильтра может быть выделено подобное вещество, но, по-видимому, с более низкой молекулярной массой.

Как видно из таблицы, выход полимера увеличивается при повышении температуры реакции (опыты 1, 2) или при увеличении мольного отношения $AlCl_3$:БФ (опыты 1, 3, 5). Введение безводной $CuCl_2$ не оказывает существенного влияния на выход и свойства полимера (опыты 4, 6). Элементный анализ показал наличие в полимере хлора, содержание которого увеличивалось при проведении реакции при повышенной температуре (опыты 4, 5) и в $C_6H_5Cl_3$ как растворителе (опыты 4, 6). Присутствие хлора в полимере может быть связано как с взаимодействием образовавшегося катион-радикала бифенилена с хлорорганическим растворителем, так и с хлорированием кольца БФ под действием хлористого алюминия.

Для полимера характерно отношение $C/N+Cl$, близкое к значениям $C/N+Cl$ в поли-*n*-фенилене [4], что свидетельствует, по-видимому, о раскрытии циклобутанового кольца при полимеризации бифенилена и связано, вероятно, со стабильностью катион-радикала.

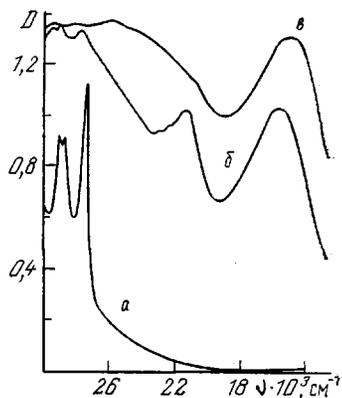


Рис. 1. Электронные спектры БФ (а), БФ в присутствии $AlCl_3$ (б) и БФ в концентрированной H_2SO_4 (в). а, б — растворитель $C_6H_5Cl_3$

Полимеризация БФ под действием хлористого алюминия

Опыт, №	AlCl ₃ : CuCl ₂ : БФ	T° (время, ч)	Растворитель	Элементарный анализ, %			C/H+Cl	Выход, %
				С	Н	Cl		
1	1 : 1 : 1	20(1,5)	C ₆ H ₃ Cl ₃	Реакция не идет				
2	1 : 1 : 1	70(1,5)	C ₆ H ₃ Cl ₃	—	—	—	—	3,0
3	2,9 : 1,8 : 1	20(1,5)	C ₆ H ₃ Cl ₃	—	—	—	—	6,0
4	2,6 : 2,8 : 1	70(1,5)	C ₆ H ₃ Cl ₃	85,9	5,26	8,42	1,30	99
5	10 : 5 : 1	20(1,5)	C ₆ H ₃ Cl ₃	89,4	5,02	5,76	1,44	42
6	3 : — : 1	70(1,5)	C ₆ H ₅ Cl	87,36	5,45	5,07	1,30	90

На рис. 2 представлен ИК-спектр полученного полимера. Спектр состоит из полос, соответствующих валентным колебаниям =C—H (3050 см⁻¹), C—H (2915 и 2855 см⁻¹), C=C (1590 см⁻¹), внеплоскостным деформационным колебаниям C—H (735—865 см⁻¹) связей в бензольном кольце и скелетным колебаниям C—C бензольного и циклогексанового колец. Самой интенсивной является полоса 735—745 см⁻¹, которая может относиться к колебаниям C—H в моно- или 1,2-дизамещенном бензольном кольце. Однако для монозамещенного бензола (концевая фенильная группа в полимере) в спектре должны присутствовать полосы 730—770 и

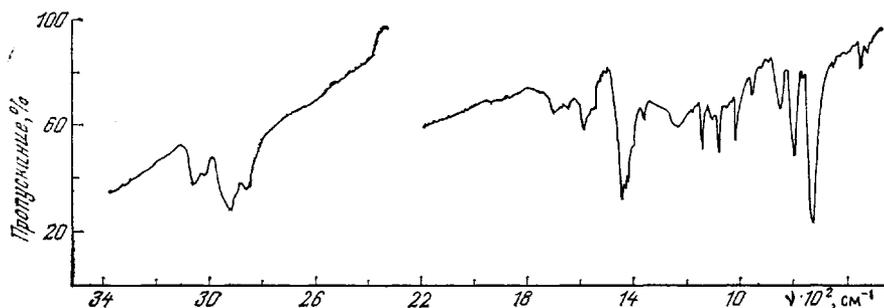
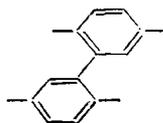


Рис. 2. ИК-спектр полимера, полученного полимеризацией БФ в присутствии AlCl₃

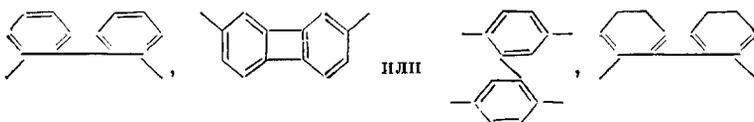
690—710 см⁻¹ [4, 5]. Отсутствие последней позволяет отнести поглощение 735—745 см⁻¹ к 1,2-дизамещенному бензольному кольцу и свидетельствует также об отсутствии 1,2,3-замещения. Полосы с частотами 734—750 см⁻¹ и 748 см⁻¹ характерны для бифенилена [6] и тетрабензоциклотетраена [7] соответственно. Поглощение в области 810—820 и 865 см⁻¹ следует отнести к деформационным C—H колебаниям в 1,2,4-замещенном бензольном кольце [5], например в 2-замещенном бифенилене или бифениле.



В последнем случае полимер должен получаться разветвленным, что может повысить его растворимость. Отсутствие в спектре полос для монозамещенного бензольного кольца позволяет предположить, что концевой является бифениленильная или галоидсодержащая фенильная группа. Следует отметить, что в ИК-спектрах всех образцов наблюдались полосы 2915 и 2855 см⁻¹, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям группы CH₂. Это указывает на присутствие в полимере гидрированных фрагментов, например циклогексеновых или цик-

логексадиеновых колец, которые могут появляться в результате неполного окисления полимера [4].

Анализ ИК-спектра вещества позволяет выделить в полимере, по крайней мере, три типа фрагментов



Таким образом, полимер, образующийся в системе бифенилен — AlCl_3 , является структурно-нерегулярным, характеризуется низким отношением $\text{C}/\text{H}+\text{Cl}$, и только смешанная структура может объяснить его спектральные свойства.

Трихлорбензол дважды перегоняли, сушили над свежепрокаленными молекулярными ситами и перегоняли (т. кип. $95^\circ/15$ мм). Хлорбензол встряхивали с серной кислотой, промывали водой, раствором NaHCO_3 , сушили последовательно CaCl_2 , P_2O_5 , перегоняли над P_2O_5 (т. кип. 131°).

Использовали алюминий хлористый безводный, марки х. ч. Безводный CuCl_2 получали по методике [8].

Бифенилен $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ синтезировали как в работе [9], перекристаллизовывали из спирта, дважды возгоняли (желтоватые кристаллы, т. пл. $110-111^\circ$). Найдено, %: С 94,19; Н 5,38. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$. Вычислено, %: С 94,7; Н 5,3. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 734, 750 (ср. с работой [6]).

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и вводом аргона, помещали 0,28 г ($1,8 \cdot 10^{-3}$ м.) БФ в 25 мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$. Содержимое реакционного сосуда охлаждали до $6-8^\circ$ и при перемешивании вносили 0,641 г ($4,8 \cdot 10^{-3}$ м.) AlCl_3 . Раствор становился изумрудно-зеленым, перемешивание продолжали еще 20 мин до достижения комнатной температуры. Реакционную смесь нагревали 1,5 ч при $\sim 70^\circ$ (если исследовали влияние CuCl_2 , то последний вносили в виде тонкорастертого порошка перед нагреванием).

Далее реакционную смесь охлаждали и встряхивали с 50 мл 18%-ной HCl , фильтровали, осадок многократно промывали горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион, спиртом и ацетоном и сушили при 80° в вакууме.

Элементный анализ приведен в таблице, ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 735, 745, 810, 820, 865, 1445, 1590, 2855, 2915, 3005, 3050.

Авторы благодарят О. С. Рощупкину за участие в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bredas J. L., Baughman R. H. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1983. V. 21. № 6. P. 475.
2. Durham J. E., McFarland K. N., Kovacic P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 1147.
3. Bolton J. R., Fraenkel G. K. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 11. P. 3307.
4. Kovacic P., Jones M. B. // Chem. Rev. 1987. V. 87. № 2. P. 357.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
6. Pecile C., Lunelli B. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 3. P. 1336.
7. Ressa A., Garapon J., Stille J. K. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 1344.
8. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., 1974. С. 241.
9. Campbell C. D., Rees C. W. // J. Chem. Soc. 1969. № 5. P. 742.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.XII.1987