

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 32

1990

№ 1

УДК 541.64 : 542.954

© 1990 **[Коршак В. В., Тепляков М. М., Ковалев А. И.,
Хотина И. А., Дворикова Р. А., Гильман Л. М.]**

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕНАФТЕНА И 4,4'-ДИАЦЕТИЛДИФЕНИЛОКСИДА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ *n*-ХЛОРАНИЛОМ

Полициклоонденсацией ацетилаценафтина и 4,4'-диацетилдифенилоскса или их этилкеталей синтезированы аценафтенсодержащие олигофенилены, исследована возможность получения на их основе аценафтиленсодержащих олигофениленов достаточно простым способом. Показано, что при обработке аценафтенсодержащего олигофенилена *n*-хлоранилом образуются олигофенилены, содержащие π-комплексы аценафтеноевых фрагментов с *n*-хлоранилом. Пространственное структурирование таких олигофениленов при 200–250° осуществляется за счет реакций указанных фрагментов. Исследованы некоторые свойства образующихся при этом трехмерных полимеров.

Ранее [1, 2] с целью снижения температуры пространственного структурирования олигофениленов, а также повышения тепло- и термостойкости конечных трехмерных полимеров за счет образования при структурировании циклических звеньев [3, 4] был синтезирован аценафтиленсодержащий олигофенилен, который получали полициклоонденсацией этилкетала *n*-диацетилбензола с избытком этилкетала ацетилаценафтина с последующим бромированием и дегидробромированием образовавшегося аценафтенсодержащего олигофенилена.

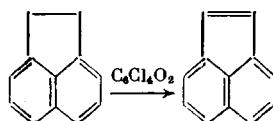
В настоящей работе исследована возможность синтеза аценафтиленсодержащего олигофенилена путем дегидрирования аценафтенсодержащего олигофенилена (ОАН) более простым способом, заключающимся в дегидрировании ОАН *n*-хлоранилом (ХА) [5], поскольку в литературе известен способ превращения аценафтина в аценафтилен при обработке ХА [6].

Таблица 1

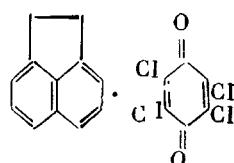
Зависимость выхода аценафтилена от условий проведения реакции дегидрирования

Опыт, №	раство- ритель	температура, °C	продоль- житель- ность, ч	Условия синтеза		Результаты синтеза	
				<i>n</i> -хлоранил		коли- чество аценаф- тен-аце- нафтиле- новой фракции, %	выход аценаф- тилена, %
				концен- тра- ция в раство- ре, г-моль/л	количество, моль/моль аценафтина		
1	Ксиол	20	120	0,9	2,0	97	0
2	Бензол	80	2	0,9	1,0	90	0
3	»	80	6	0,9	1,0	80	0
4	Ксиол	140	2	0,9	1,0	71	31
5	»	140	6	0,9	1,0	57	33
6	»	140	16	0,9	1,0	37	10
7	»	140	6	0,1	1,0	—	3
8	»	140	6	0,9	2,0	76	37
9	»	140	6	0,4	1,2	—	13
10	»	140	6	0,1	1,2	—	15

Для выяснения возможности превращения аценафтеновых групп олигофенилена в аценафтиленовые с максимальным выходом в качестве модельной реакции было исследовано дегидрирование аценафтена в присутствии ХА в различных условиях.

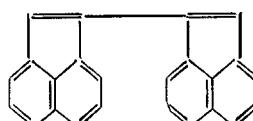


Зависимость выхода аценафтилена от условий проведения модельной реакции представлена в табл. 1. Как видно из этой таблицы, выход аценафтилена не превышает 37 %. Такой невысокий выход аценафтилена можно объяснить неоднозначностью протекания реакции. При невысоких температурах ($20\text{--}80^\circ$) (табл. 1, опыты 1–3), судя по уменьшению аценафтен-аценафтиленовой фракции, образуется хорошо известный молекулярный комплекс аценафтена с ХА [7, 8]. Такой комплекс был выделен при проведении процесса при 20° . Его свойства, а также параметры молекулярной ячейки идентичны описанному в работе [8] комплексу формулы



В этих условиях (табл. 1, опыты 1–3) аценафтилен практически не получается. Разрушение π -комплекса с образованием аценафтилена происходит при более высокой температуре (табл. 1, опыты 4–10). Судя по анализу литературных данных [3, 4], невысокий выход аценафтилена обусловлен, очевидно, его последующей димеризацией, циклоолигомеризацией и полимеризацией. Поэтому при увеличении продолжительности модельной реакции выход аценафтилена сначала возрастает, а затем уменьшается при одновременном уменьшении выхода аценафтен-аценафтиленовой фракции (табл. 1, опыты 4–6).

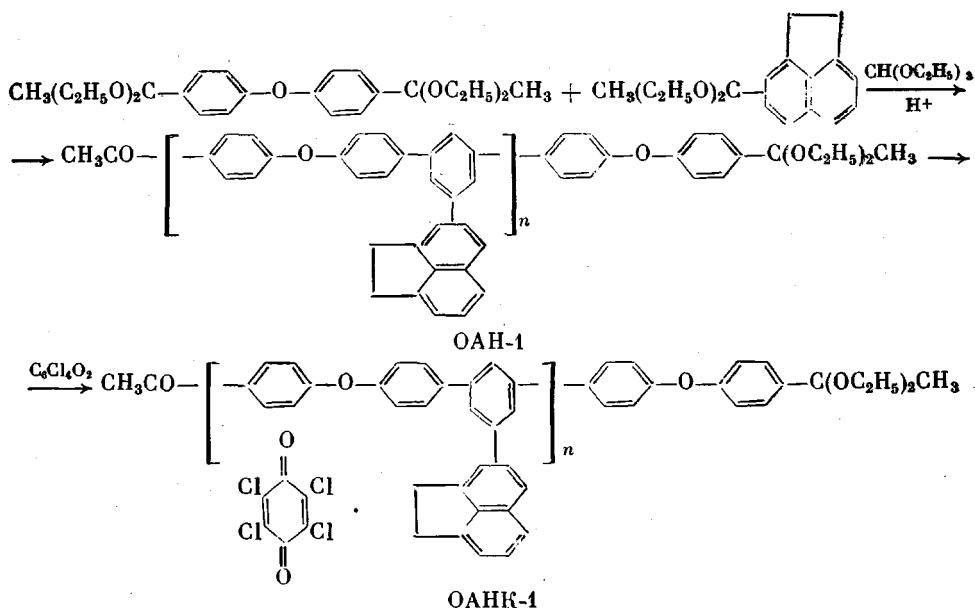
Кроме того, из продуктов реакции синтеза аценафтилена было выделено в небольшом количестве непредельное соединение, дающее в массспектре молекулярный ион M^+ 302, что соответствует димерному соединению строения



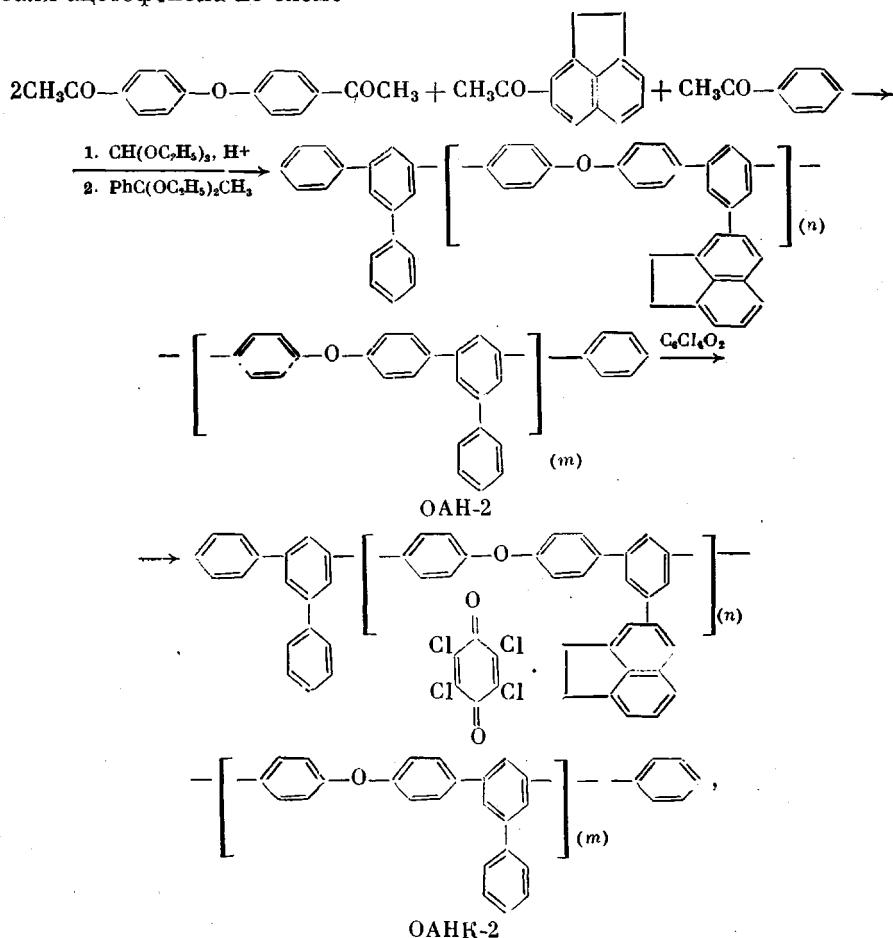
Образование такого соединения также свидетельствует о неоднозначном характере реакции дегидрирования аценафтена.

Исходя из изложенного выше, становится понятным почему при использовании в качестве дегидрирующего агента ХА невозможно получить олигофенилен, содержащий только аценафтиленовые фрагменты. Однако удается синтезировать растворимые в ряде органических растворителей олигофенилены, которые содержат π -комплексные группы аценафтенила с ХА (ОАНК). Такие олигофенилены (ОАНК-1 и ОАНК-2) были получены следующим образом.

1. На основе ОАН-1, синтезированного полициклоконденсацией эквимолярных количеств этилкетала ацетилаценафтена (смесь 3- и 5-ацетил-аценафтена) и этилкетала 4,4'-диацетилдифенилоксида в присутствии триэтилортоФормиата по схеме (при условии количественного образования комплексных групп)



2. На основе ОАН-2, получаемого совместной поликлоконденсацией ацетилаценафтина, ацетофенона и 4,4'-диацетилдифенилоксида (мольное соотношение 1 : 1 : 2) в присутствии триэтилортормиата с последующим блокированием концевых ацетильных групп олигомера избытком этилкетала ацетофенона по схеме



где $n \approx m$.

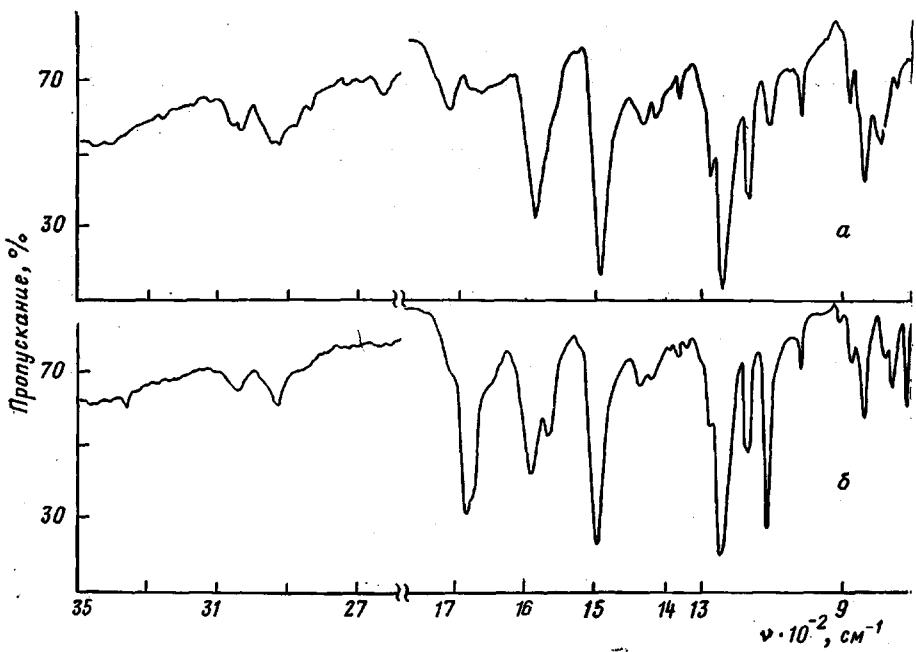


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры: *a* – ОАН-1, *б* – ОАНК-16

Рис. 2. Деформационные кривые (пластометр) образцов полимеров, полученных при 200 и 250° прессованием ОАНК при различных температурах: 1 – ОАНК-1а, 200°; 2 – ОАНК-16, 200°; 3 – ОАНК-16, 250°; 4 – ОАНК-2а, 200°; 5 – ОАНК-2а, 250°

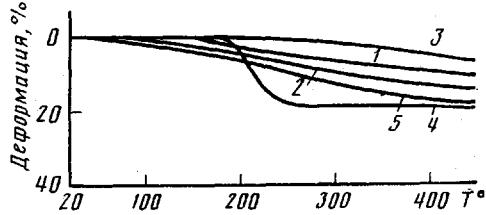


Рис. 2

Условия синтеза и свойства синтезированных олигофениленов представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, при увеличении температуры синтеза ОАНК-1 в нем возрастает количество π-комплексных групп (судя по увеличению содержания хлора). ОАНК, синтезированные при 80–120° (опыты 1–3), сохраняют способность растворяться в хлороформе тетрахлорэтане, диоксане, N-метилпирролидоне и нитробензоле в отличие от олигофенилена с аценафтиленовыми группами, полученного бромированием и дегидробромированием, растворимого только в нитробензоле [1]. Повышение температуры синтеза ОАНК-2 до 140° приводит к тому, что часть продукта превращается в гель. В табл. 2 (опыт 4) приведены свойства золь-фракции, количества которой составляет всего 15% от исходного олигофенилена.

На рис. 1 представлены ИК-спектры олигофенилена, имеющего наибольшее количество π-комплексных групп (ОАНК-16, табл. 2, опыт 2), и исходного олигофенилена (ОАН-1). В спектре ОАНК-16 по сравнению с ОАН-1 появляются полосы C–Cl-связей (720 cm^{-1}) и C=O-группы (1570 cm^{-1}), характерные для ХА [9], а также наблюдается увеличение интенсивности полосы при 1680 cm^{-1} , относящейся к C=O-связи как ацетильной группы, так и хинона [9]. Следует отметить, что в ИК-спектрах ОАНК по сравнению со спектрами ОАН не наблюдается увеличения интенсивности полосы поглощения в области 1420 cm^{-1} , характерного для превращения аценафтеновых групп в аценафтиленовые [10], что свидетельствует об отсутствии последних в заметном количестве в молекулах этих олигофениленов.

На рис. 2 приведены деформационные кривые (пластометр, удельное

Условия синтеза и

Опыт, №	Исходный олигофенилен					Олигофенилен с	
	ОАН	$\eta_{\text{пр}} (25^\circ, \text{хлороформ})$, дП/г	$T_{\text{пл}}$	растворимость		ОАНК	условия
				хлороформ	бензол		
1	ОАН-1	0,40	200–220	+	+	ОАНК-1а	Тетрахлорэтан
2	ОАН-1	0,40	200–220	+	+	ОАНК-1б	То же
3	ОАН-2а	0,40	155–165	+	+	ОАНК-2а	Бензол
4	ОАН-2б	0,17	220–245	+	+	ОАНК-2б *	Тетрахлорэтан

* Золь-фракция (15% от исходного олигофенилена).

давление 20 Мн/м²) образцов, полученных прессованием ОАНК при 200 и 250°. Как видно из рисунка, эти полимеры по своей теплостойкости не уступают аналогичным полимерам, полученным структурированием при тех же температурах олигофенилена с аценафтиленовыми группами, синтезированного по способу [1]; причем у полимеров, полученных структурированием ОАНК с большим содержанием π-комплексных групп (кривые 1–3), теплостойкость выше, а величина деформации при 300° не превышает 10%.

Исходные вещества. Аценафтен – т. пл. 93–94° (по лит. данным [11] – 95°). *n*-Хлоранил – т. пл. 289–293° [12], производство фирмы «Мерк». Ацетилаценафтен синтезировали по методике [13] и очищали перегонкой (т. кип. 167–173°/1 мм рт. ст., т. пл. 55–61°); он представляет собой смесь изомеров 3- и 5-ацетилаценафтенов в соотношении 22 : 78 (определенено с помощью ПМР по соотношению интегральных кривых метильных групп, имеющих хим. сдвиги в областях соответственно 2,64 и 2,71 м. д. (δ)). 4,4'-Диацетилдифенилоксид перекристаллизовывали из этилового спирта (т. пл. 101–102° (по лит. данным [14] – 102,5°). Ацетофенон перегоняли при 201–202°/750 мм рт. ст. (n_d^{25} 1,5320 (по лит. данным [15] – 1,5322)). Этиловый кеталь ацетофенона перегоняли при 75°/3 мм рт. ст. (n_d^{20} 1,4769 (по лит. данным [16] – 1,4773)). Этиловый кеталь ацетилаценафтен получали по методике [1] и очищали перегонкой при 170–171°/2 мм рт. ст. (n_d^{24} 1,5660 (по лит. данным [1] – 1,5678)).

Реакция дегидрирования аценафтенена. Дегидрирование аценафтенена проводили по методике [6]. Условия реакции представлены в табл. 1. Аценафтен-аценафтиленовую фракцию отделяли с помощью колоночной хроматографии (силикагель, гексан, R_f 0,4). Выход аценафтилена определяли по методу [17], который основан на титровании выделяющейся (при взаимодействии аценафтилена с уксусной кислотой) уксусной кислоты щелочью.

Молекулярный комплекс аценафтенена с ХА. К раствору 0,77 г аценафтенена в 3,5 мл *n*-кислола при комнатной температуре добавляли 1,23 г ХА и оставляли в темном месте. В результате длительного выдерживания при 0–5° образовались крупные черные кристаллы молекулярного комплекса (т. пл. 120–122°).

Вычислено для $C_{12}H_{10}C_6Cl_4O_2$, %: Cl 34,96. Найдено, %: Cl 34,96.

Согласно рентгеноструктурному анализу¹, исследуемый комплекс имеет следующие параметры молекулярной ячейки: $a=14,89$; $b=8,28$; $c=13,37$ Å; $\alpha=89,97^\circ$; $\beta=93,29^\circ$; $\gamma=89,85^\circ$; $U=1647$ Å³ (по лит. данным [8] – кристаллы моноклинные, $a=14,66$; $b=8,26$; $c=13,49$ Å; $\beta=94,4^\circ$; $U=1630$ Å³; пространственная группа 12 b ; $z=4$; $R=0,063$ по 959 отражениям).

Аценафтенсодержащий олигофенилен с концевыми ацетильными группами (ОАН-1). 2,7 г (0,01 моля) этилкетала ацетилаценафтенена, 4,0 г (0,01 моля) этилкетала 4,4'-диацетилдифенилоксида и 1,65 мл (0,01 моля) триэтилортормиата растворили в 21,5 мл бензола. После растворения исходных мономеров через реакционный раствор при 20° и перемешивании пропускали в течение 15,5 мин сухой HCl со скоростью 125 мл/мин. Олигомер осаждали этанолом. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили при 20°. Выход ОАН-1 82%. Свойства олигомера приведены в табл. 2.

Аценафтенсодержащий олигофенилен без концевых ацетильных групп (ОАН-2). 50,8 г (0,2 моля) 4,4'-диацетилдифенилоксида, 20,0 г (0,1 моля) ацетилаценафтенена, 12 мл (0,1 моля) ацетофенона и 120 мл (0,72 моля) триэтилортормиата растворили в 600 мл бензола, и через реакционный раствор при перемешивании в тече-

¹ Рентгеноструктурный анализ был проведен С. В. Линдеманом и Ю. Т. Стручковым.

Таблица 2

свойства ОАНК

синтеза		свойства					
температура, °С	продолжительность, ч	$\eta_{\text{пр}}(25^\circ, \text{хлороформ})$, дЛ/г	$T_{\text{пл}}$	содержание Cl, %		растворимость	
				найдено	вычислено для элементарного звена	хлороформ	бензол
100	1	0,09	Не плавится	10,9	22,1	+	±
120	1	0,08	То же	15,7	22,1	+	±
80	16	0,08	175–190	3,8	14,8	+	±
140	2	0,19	Не плавится	8,4	14,8	+	–

ние 45 мин пропускали сухой HCl со скоростью 15–25 мл/мин. Затем в реакционную смесь добавляли 40 мл этилкетала ацетофенона и через 15 мин олигофенилен осаждали ацетоном. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, экстрагировали 24 ч кипящим этанолом, сушили при 20°. Выход ОАН-2 61%. Свойства олигофенилена приведены в табл. 2.

Олиофенилен с π -комплексными группами (ОАНК-1а). К раствору 0,50 г ОАН-1 в 4,25 мл тетрахлорэтана при 100° и перемешивании добавляли 0,38 г ХА. Реакционную смесь выдерживали в таких условиях 1 ч, после чего выливали ее в горячий этанол. Вышавший осадок отфильтровывали, промывали горячим этиловым спиртом и сушили при 20°. Выход ОАНК-1а 76%. Аналогично были получены другие ОАНК. Свойства олигофениленов приведены в табл. 2.

Титрование уксусной кислоты, образующейся в ходе определения аценафтиленовых групп, щелочью осуществляли на титрометрической установке Т-108.

Термообработку ОАНК проводили методом горячего прессования при 200 или 250° и удельном давлении 100 Мн/м² в течение 1 ч. Термомеханические испытания осуществляли на плоскостном пластометре ПП-1 [18] при удельной нагрузке 20 Мн/м² и скорости подъема температуры 10 град/мин.

Масс-спектрометрические исследования проводили на приборе «AEIMS-30».

ИК-спектры снимали на приборе UR-10, ПМР-спектры – на приборе «Bruker WP-200-SY» (200,13 МГц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1128.
2. Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 88.
3. Ruland W. // Carbon. 1965. V. 2. P. 365.
4. Дащевский М. М. Аценафтилен. М., 1966. С. 44.
5. Михайлов В. Н., Дворикова Р. А., Тепляков М. М., Коршак В. В., Никонова С. Н., Голубенкова Л. И., Семерницкая М. Н., Денисова Л. Я. А. с. 994481 СССР // Chem. Abstrs. 1983. V. 98. № 26.216233Z.
6. Braude E. A., Brook A. G., Linsted R. P. // J. Chem. Soc. 1954. P. 3569.
7. Dimroth O., Bamberger C. // Ann. Chem. 1924. B. 438. S. 106.
8. Tickle I. J., Prout C. K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1973. № 6. P. 724.
9. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1962. 110 с.
10. Гавриленко И. Ф., Стефановская Н. Н., Тетерина М. П., Шиманко Н. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 3. С. 606.
11. Справочник химика. 3-е изд., испр. Т. 2. Л., 1971. С. 450.
12. Merck Schuchardt: Products for Synthesis. Manual 85/86. Darmstadt, 1985. S. 382.
13. Дащевский М. М., Шамис Е. М. // Науч. зап. Одес. политехн. ин-та. 1962. Т. 40. С. 83.
14. Neville R. G., Rosser R. W. // Makromolek. Chem. 1969. В. 123. S. 19.
15. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 390.
16. Fuson R. C., Burness D. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 7. P. 1270.
17. Соловейчик Л. С., Николаева А. П. // Завод. лаб. 1957. Т. 23. № 8. С. 916.
18. Лиознов Б. С., Краснов А. П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М., 1971. С. 96.

V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, A. I. Kovalev, I. A. Khotina,
R. A. Dvorikova, L. M. Gil'man

SYNTHESIS OF POLYMERS ON THE BASIS
OF ACETYLACENAPHTHENE AND 4,4'-DIACETYLDIPHENYLOXIDE
AND STUDY OF THEIR DEHYDROGENATION WITH *p*-CHLORANYL

S u m m a r y

By polycyclocondensation of acetylacenaphthene and 4,4'-diacetyldiphenyloxide or their ethyl ketals acenaphthene-containing oligophenylenes have been synthesized and the possibility to obtain acenaphthylene-containing oligophenylenes by rather simple method has been studied. The treatment of acenaphthene-containing oligophenylene with *p*-chloranyl is shown to result in formation of oligophenylenes containing π -complexes of acenaphthene fragments with *p*-chloranyl. Three-dimensional structurization of such oligophenylenes at 200-250° proceeds by means of reactions of these fragments. Some properties of formed network polymers have been studied.