

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 1993 г. В. М. Кобринский, С. А. Арнаутов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 01.09.92 г.

Полифенилен с $n > 35$ был получен окислительной дегидрополиконденсацией бензола в ионной жидкости на базе хлористого алюминия и бутилпиридинийхлорида. Изучено влияние условий реакции на степень полимеризации полимера. Сделаны некоторые уточнения механизма реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Синтезу и исследованию полифенилена (ПФ) посвящено большое число работ (например, обзоры [1, 2]). Данный полимер привлекает внимание своей высокой стабильностью (в недопирированном виде) и высокой проводимостью после допирования. С точки зрения теории это простейший полимер с невырожденным основным состоянием, что принципиально отличает его от полиацетилена.

Известно большое число химических методов синтеза ПФ [1], однако практически все они имеют два недостатка – полимер образуется в виде порошка и имеет низкий молекулярный вес.

Р.А. Остеръянг был первым, кто показал [3, 4], что взаимодействие бутилпиридинийхлорида (БПХ) с хлористым алюминием дает соль, жидкую при комнатной температуре. Было показано, что эти жидкости (можно использовать другие органические компоненты) являются хорошими электролитами для проведения различных электрохимических синтезов, включая получение электропроводящих полимеров [5 - 7].

В работе [8] прозрачные высокомолекулярные пленки ПФ ($n > 90$) были получены электрохимической полимеризацией бензола в ионной жидкости на основе хлористого алюминия и БПХ.

Цель настоящей работы – исследовать возможность проведения окислительной дегидрополиконденсации бензола в этой жидкости и изучить влияние условий реакции на степень полимеризации ПФ n . Предложены некоторые уточнения механизма реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БПХ и ионную жидкость получили по методике [9]. Молярное соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{БПХ} = 2 : 1$. Хлористый бутил и пиридин перед синтезом пе-

регоняли, бензол (для УФ-спектроскопии) и хлористый алюминий (квалификации о. с. ч.) использовали непосредственно. Безводную хлорную медь получали высушиванием в вакууме.

Типовая процедура получения ПФ. К 2 мл ионной жидкости добавляли 0.1 г безводной CuCl_2 , смесь нагревали до 60 - 70°C в течение 4 - 5 мин на водяной бане для растворения окислителя. После охлаждения до комнатной температуры приливали бензол и оставляли закрытым на сутки. Затем смесь выливали в воду, фильтровали и обрабатывали HCl (1 : 1). После этого полимер отмывали водой и сушили.

Спектры поглощения снимали на приборе CARY-219 в кварцевых кюветах (0.5 мм). ИК-спектры регистрировали на приборе "Perkin-Elmer" (модель 1720) в таблетках с КBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали зависимость длины цепи полифенилена от концентрации и порядка добавления бензола. Концентрация CuCl_2 во всех экспериментах была постоянной и равной концентрации насыщенного раствора при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены спектры поглощения реакционной смеси в зависимости от времени синтеза для различных концентраций бензола. Как видно, во всем исследованном диапазоне концентраций бензола на первой стадии реакции наблюдается появление полосы 436 нм. Дальнейшие изменения в реакционных растворах протекают по разному в зависимости от концентрации бензола в эксперименте. При концентрациях бензола выше 0.25 моль/л (рис. 1б) в спектрах появляется широкая полоса в области 430 - 560 нм, которая представляет собой огибающую полос поглощения индивидуальных допированных олиофениленов. Причем положение максимума в ходе реакции сдвигается в длинноволновую область.

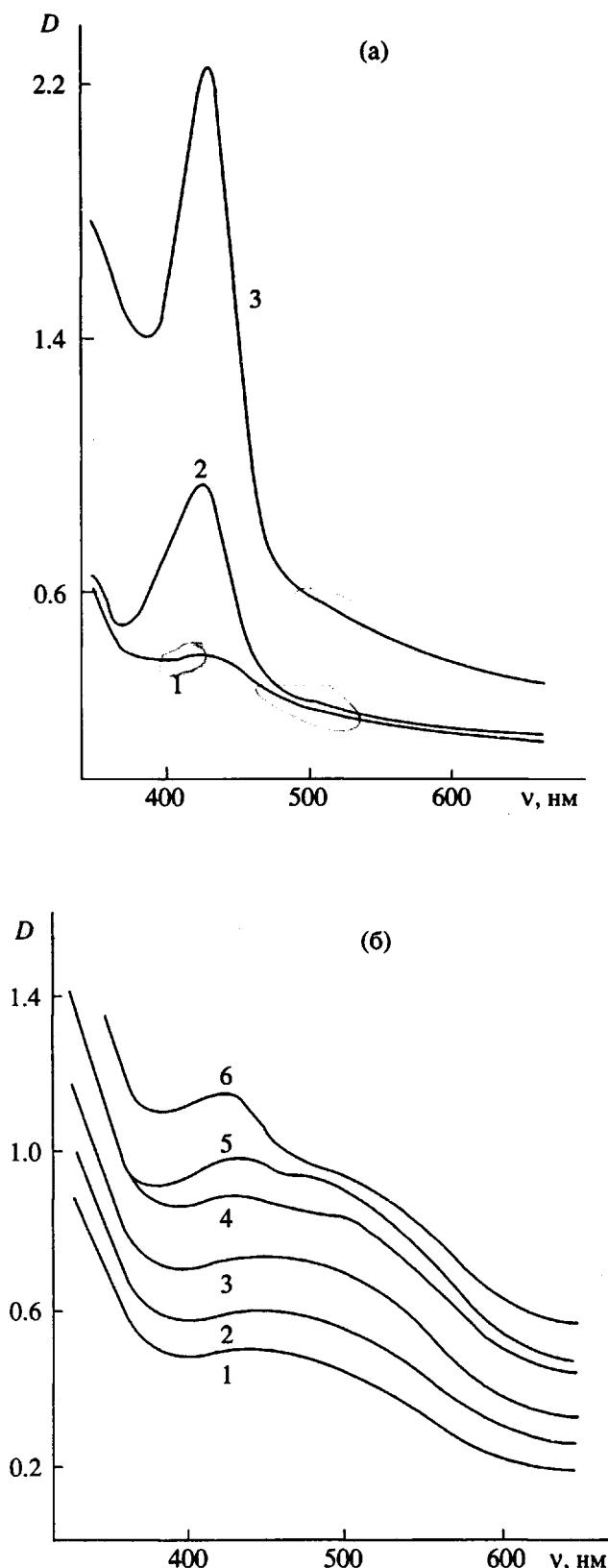


Рис. 1. Изменение оптических спектров реакционной смеси во времени. а: 1 - 2 ч, 2 - 23 ч, 3 - 47 ч; концентрация бензола 0.22 моль/л. б: 1 - 1, 2 - 14, 3 - 39, 4 - 89, 5 - 195, 6 - 312 мин (в смеси был осадок ПФ); концентрация бензола 0.66 моль/л.

К сожалению, этот сдвиг достаточно быстро прекращается из-за выпадения осадка. Однако оказалось, что если концентрация бензола меньше 0.25 моль/л, плечо в области 420 - 560 нм не появляется вообще (рис. 1а). При этом наблюдается значительный рост полосы 436 нм во времени. При последующем добавлении в систему дополнительного количества бензола быстро (за минуты) выпадает осадок полимера. Интенсивность полосы 436 нм падает до уровня, характерного для одностадийных экспериментов.

На рис. 2 представлен типичный ИК-спектр образца ПФ. Видно, что в нем присутствуют все полосы, характерные для этого полимера. Сравнение спектров образцов, полученных в разных условиях, показало, что они значительно отличаются друг от друга по интенсивности полос поглощения $807, 760$ и 690 см^{-1} . В литературе известны по крайней мере три способа определения n ПФ по данным ИК-спектров [10 - 12]. Все они основаны на вычислении отношения интенсивностей полос монозамещенных фенильных ядер (760 и 690 см^{-1}) и полосы 807 см^{-1} 1,4-замещенного фенильного кольца. Для расчета мы использовали формулу из работы [10]

$$n = (2 \times I_{807}/I_{690}) + 2.$$

Зависимость молекулярной массы ПФ от концентрации бензола приведена на рис. 3.

Оказалось, что максимальное значение n наблюдается для образцов, полученных двустадийным методом. Наш лучший образец, полученный этим способом имеет $n \sim 38$. В таких же условиях в одностадийном эксперименте n составил только 28. Для сравнения в работе [7] получена максимальная длина цепи 30 ядер, а в синтезе по Ковачику типичным является $n = 14 - 16$ [1].

При проведении реакции с очень низкой концентрацией бензола наблюдался рост интенсивности полосы 436 нм во времени и отсутствие поглощения, характерного для олигомеров ПФ (рис. 1а). С учетом литературных данных [13] мы предположили [14], что это полоса катион-радикала бензола, который может быть достаточно стабилен за счет высокой полярности ионной жидкости. Однако в спектрах ЭПР характерный сигнал катион-радикала отсутствует. Во всем исследованном диапазоне концентраций после прилиивания бензола в спектре ЭПР появляется и растет синглет с g -фактором, равным g -фактору свободного электрона. Это позволяет предположить, что катион-радикал бензола в данных условиях в значительных количествах не накапливается. Сигнал в спектре ЭПР скорее всего принадлежит полифенилену (на это указывает, в частности, и тот факт, что интенсивность его резко увеличивается после взбалтывания осадка на поздних стадиях реакции). Поскольку известно, что бензол с чистой ионной жидкостью окрашен-

ных комплексов не образует, остается предположить, что полоса 436 нм в спектре поглощения принадлежит комплексу бензола с хлорной медью.

Ранее [8] нами была предложена схема окислительной дегидрополиконденсации бензола для случая электрохимической полимеризации. Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать ряд дополнений, уточняющих схему окислительной дегидрополиконденсации бензола.

На первой стадии реакции молекулы бензола образуют комплексы с CuCl_2 . Реакция поликонденсации начинается только в том случае, если общее количество бензола превышает количество окислителя.

Рост интенсивности полосы комплексов бензола (436 нм) во времени и отсутствие поглощения, характерного для олигомеров ПФ (рис. 1а), при проведении реакции с очень низкой концентрацией бензола позволяет сделать вывод о том, что основной реакцией, инициирующей рост цепи, является взаимодействие комплексов с молекулами бензола, а не реакция комплексов между собой.

В стандартной процедуре получения ПФ по Ковачику, когда в качестве растворителя используют избыточное количество бензола, главной причиной низкого молекулярного веса полимера является его выпадение в осадок. По нашему мнению, это происходит по двум причинам. Во-первых, очень велика концентрация растущих молекул. Они слипаются друг с другом, резко ускоряя процесс формирования твердой фазы. Во-вторых, растворитель (бензол) представляет собой неполярную жидкость, которая обладает ограниченными возможностями стабилизации растущих допированных макромолекул в растворе.

Полученные результаты позволяют утверждать, что основным фактором, ограничивающим длину полимерной цепи, в процессе окислительной дегидрополиконденсации бензола является формирование твердой фазы. Исходя из этого, в качестве критерия, характеризующего условия поликонденсации, может быть использовано отношение скорости роста полимерной цепи к скорости формирования твердой фазы. Вероятно, ионная жидкость растворяет допированный полифенилен лучше, чем обычные растворители. Это приводит к образованию более высокомолекулярного полимера.

Оптимальным для получения полифенилена с высокой степенью полимеризации является двухстадийный метод синтеза. На первой стадии создается низкая концентрация бензола. При этом образуются только комплексы бензола, являющиеся зародышами полимерных цепей. На второй стадии добавляется избыток бензола, что ведет к одновременному росту всех макромолекул и

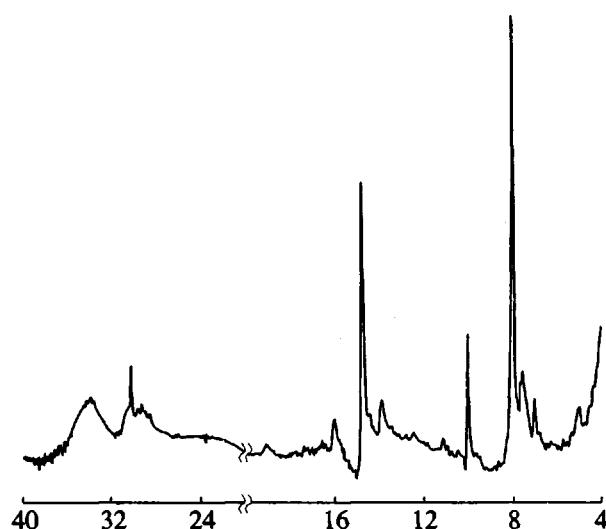


Рис. 2. Типичный ИК-спектр образца ПФ.

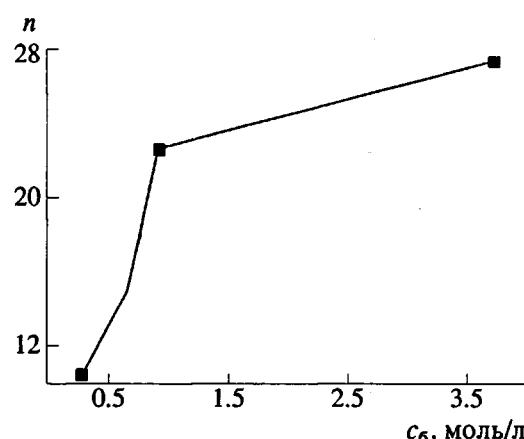


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации ПФ от концентрации бензола c_b (формула для расчета приведена в тексте).

образованию более длинных цепей за счет изменения условий роста в твердой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovacic P., Jones M.B. // Chem. Rev. 1987. V. 87. N. 2. P. 357.
2. Elsenbaumer R.L., Shacklette L.W. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A. New York; Basel; Marsel: Dekker, 1986. V. 1. P. 213.
3. Gale R.J., Osteryoung R.A. // Inorg. Chem. 1978. V. 19. N. 12. P. 2728.
4. Osteryoung R.A. Molten Salt Chemistry / Ed. by Mamantov G., Marassi R. Dordrecht: D. Reidel Publ. 1987. P. 329.
5. Janiszewska L., Osteryoung R.A. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. N. 1. P. 116.

6. Oudard J.F., Allendoerffer R.D., Osteryoung R.A. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 241. N. 2. P. 231.
7. Janiszewska L., Osteryoung R.A. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 134. N. 11. P. 2787.
8. Kobryanskii V.M., Arnautov S.A. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. N. 2. S. 455.
9. Robinson J., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. N. 1. P. 323.
10. Aeiach S., Soubiran P., Lacaze P.C., Froyer G., Pelous Y. // Synth. Met. 1989. V. 32. N. 1. P. 103.
11. Kovacic P., Hsu L.-C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1966. V. 4. N. 1. P. 5.
12. Jones M.B., Kovacic P., Lanska D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem Ed. 1981. V. 19. N. 1. P. 89.
13. Teng H.H.-I., Dunbar R.C. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. N. 12. P. 3133.
14. Kobryanskii V.M., Arnautov S.A. // Chem. Commun. 1992. N. 9. P. 727.

Synthesis of Poly(*p*-phenylene) in Ionic Liquid

V. M. Kobryanskii and S. A. Arnautov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – Poly(*p*-phenylene) with $n > 35$ was obtained by means of oxidative dehydropolycondensation of benzene in ionic liquid based on aluminum chloride and butyl pyridine chloride. The influence of the reaction conditions on the degree of polymerization was studied. The mechanism of the reaction was refined.