

УДК 541.64:542.954

НОВЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ 1,8,15,22-ТЕТРАМЕТИЛ[1₄]МЕТАЦИКЛОФАН-3,5,10,12,17,19,24,26-ОКТОЛА¹

© 2001 г. Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова

Институт угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук
650610 Кемерово, ул. Рукавишникова, 21

Поступила в редакцию 15.05.2000 г.

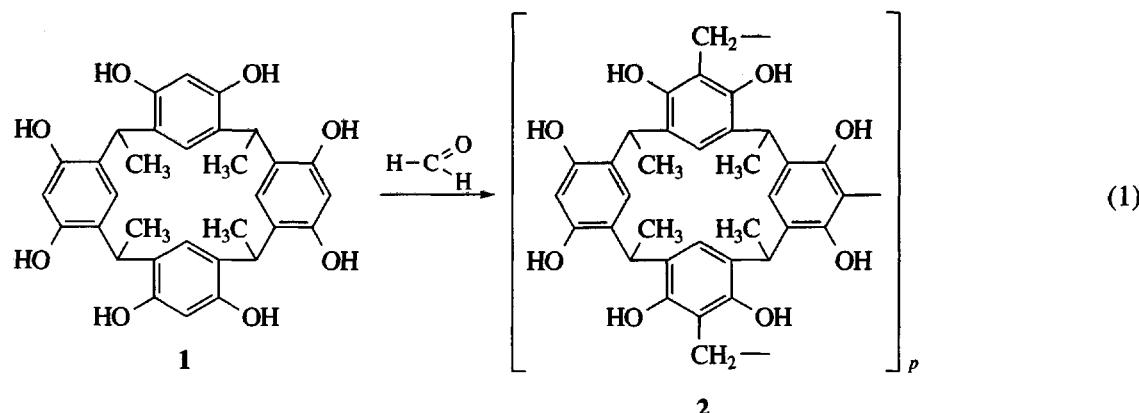
Принята в печать 19.07.2000 г.

Каталитической резольной поликонденсацией 1,8,15,22-тетраметил[1₄]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля и формальдегида с последующим отверждением синтезирован сетчатый полимер. Структура полимера исследована с использованием ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Полимер обладает ионообменными свойствами за счет наличия групп OH. Методами ТГА, ДСК и пиролитической газовой хроматографии показано, что термическая эволюция полимера приводит к его дегидратации при 300–350°C с образованием дифенилоксидных фрагментов.

1,8,15,22-Тетраметил[1₄]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октол (1), благодаря уникальному строению, является объектом пристального внимания химии высокомолекулярных соединений. Наличие в нем верхнего гидрофильного ободка, включающего восемь гидроксильных групп, и нижнего гидрофобного кольца, содержащего арильные

фрагменты, делает его удобной матрицей для дизайна молекулярных ансамблей и супермолекул [1].

В настоящей работе каталитической резольной поликонденсацией соединения 1 и формальдегида с последующим отверждением синтезирован сетчатый полимер 2



Полимер 2, благодаря наличию в элементарном звене групп OH, способных к диссоциации с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-33328 и 00-03-32589).

E-mail: sorbent@sorben.kemerovo.su (Альтшулер Генрих Наумович).

образованием подвижных протонов, может вступать в реакцию катионного обмена. При этом в связи со значительными различиями в значениях констант [2] ионизации групп OH резорцина ($pK_{a1} = 9.15$, $pK_{a2} = 11.33$), следует ожидать, что в реакции ионного обмена будут участвовать четыре протона элементарного звена – по одному на каждый резорциновый фрагмент.

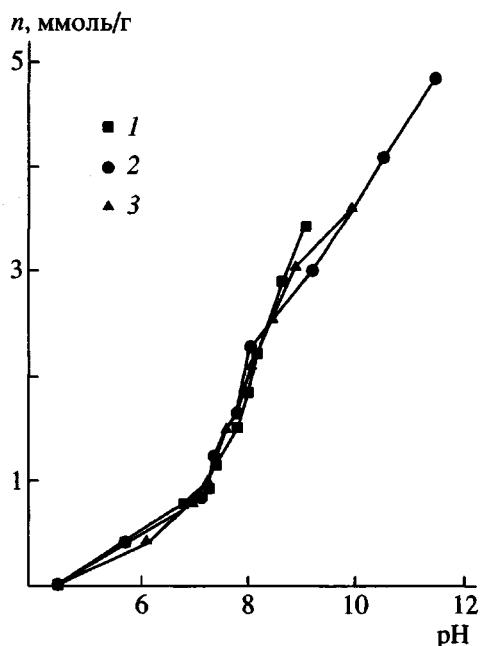


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования полимера 2 гидроксидами аммония (1), натрия (2), цезия (3). n – количество катионов, поглощенных полимером.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение 1 в *цис*-конформации получали по методике [3]. Для идентификации указанного соединения проводили синтез его ацетата действием избытка уксусного ангидрида в присутствии пиридина. Свойства полученного ацетата соответствовали литературным данным [4].

Полимер 2 синтезировали добавлением 42 ммоля формальдегида к 14 ммолям соединения 1, растворенного в 40 мл 10%-ного NaOH (мольное соотношение: соединение 1 и формальдегид 1 : 3). Полученную смесь нагревали при 90°C в течение 20 ч. Образовавшийся гель отмывали холодной водой от избытка щелочи, затем выдерживали 10 ч при 100°C и переводили в Н-форму 0.1 M HCl. Выход продукта 2 составил 80%.

Термические превращения соединения 2 изучали в интервале 100–750°C в атмосфере гелия. Относительный выход выделяющихся газов (H_2O и CO_2) определяли на хроматографе “Цвет-100”, укомплектованном стандартной пиролитической приставкой [5]. Газообразные продукты разделялись и идентифицировались в колонке, заполненной полисорбом-1 (фракция 0.2–0.3 мм). В качестве детектора использовали катарометр. Скорость газа-носителя составляла 25 см³/мин, скорость нагревания 10 град/мин.

Определение динамической ионообменной емкости соединения 2 проводили в колонке, пропуская 0.1 M раствор NaOH через слой полимера в Н-форме до совпадения концентраций ионов в растворе на входе и выходе из колонки. Затем проводили полную десорбцию катионов натрия 0.1 M раствором HCl. Во всех опытах количество Na^+ , сорбированного полимером, совпадало с количеством десорбированных протонов. Величину обменной емкости полимера относили к 1 г полимера в Н-форме, высущенного при 105°C до постоянной массы.

Для получения кривых потенциометрического титрования навески 0.2500 ± 0.0005 г полимера в Н-форме выдерживали от 10 до 30 суток в 25 мл растворов гидроксидов Na^+ , Cs^+ , NH_4^+ различных концентраций. Достигжение равновесия в системе раствор–электролит – полимер 2 контролировали по pH раствора иономером И-130 с точностью 0.002 единицы pH. Количество катионов, поглощенных полимером, вычисляли по разности их концентраций в исходном и равновесном растворах. Дополнительно проводили анализ противоионного состава полимерной фазы элюированием катионов раствором 0.1 M HCl. Данные по сорбции и десорбции катионов совпадали.

TGA осуществляли на приборе “Perkin-Elmer” (модель TGA-7) при нагревании со скоростью 10 град/мин. ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Specord M-80”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных материального баланса при определении ионообменной емкости следует, что полимер 2 вступает в “стехиометрическое” взаимодействие с гидроксидами натрия, цезия и аммония по реакции ионного обмена. Полная динамическая ионообменная емкость 2 по 0.1 M NaOH составляет 5.3–5.4 ммоль на 1 г сухого полимера в Н-форме. С учетом того, что в исследуемых условиях в реакцию ионного обмена вступают четыре протона из восьми гидроксильных групп, содержание фрагментов соединения 1 в полимере 2 составляет 1.34 моль/кг. Кривые потенциометрического титрования соединения 2 гидроксидами Na^+ , Cs^+ , NH_4^+ (рис. 1) соответствуют кривым титрования резорцинформальдегидных смол [6].

В ИК-спектрах (рис. 2) соединений 1 и 2 основные полосы поглощения совпадают. Спектр полимера 2 описывается более гладкой кривой, характерной для полимерных структур. В спектрах соединений 1 и 2 присутствуют широкие полосы в районе 3500–3400 см⁻¹ (внутримолекулярная

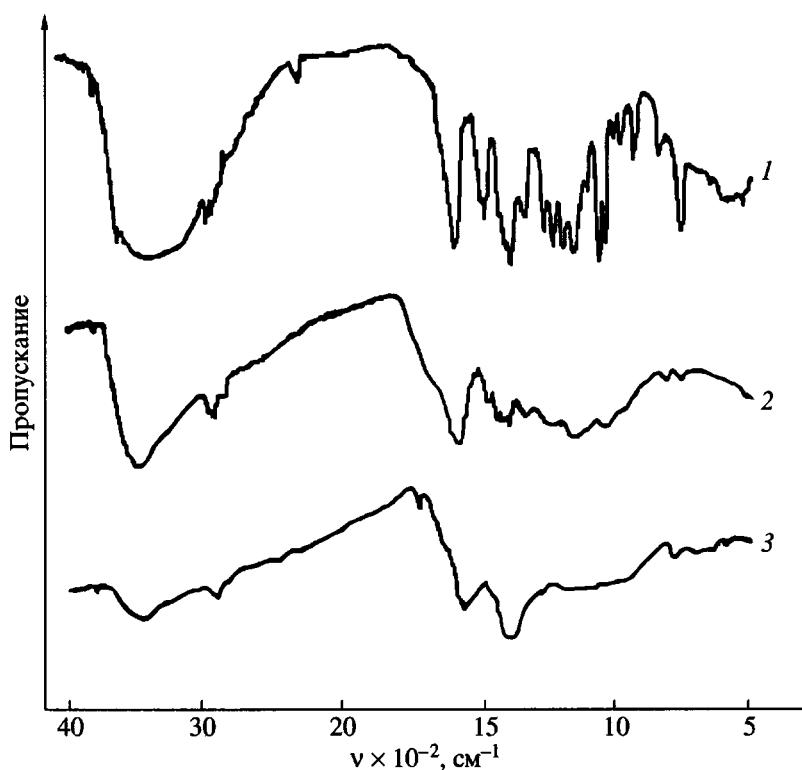
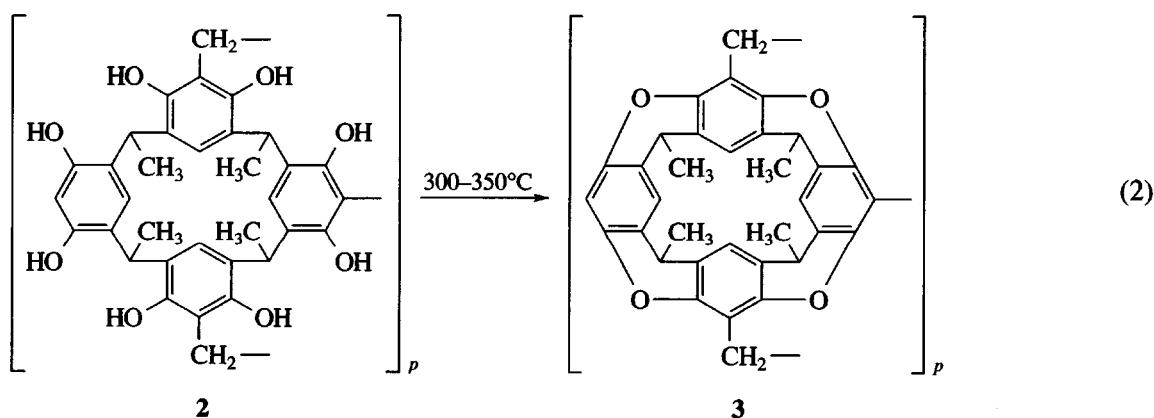


Рис. 2. ИК-спектры соединения 1 (1), полимера 2 (2) и соединения 3 (3).

водородная связь); полосы при 2970, 2920, 2860 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$); полосы при 1600, 1500 cm^{-1} (C—H и C—C в ароматическом кольце); полоса при 1212 cm^{-1} (C—OH); в области “отпечатков пальцев” находится характерная для тетрамеров [7] полоса средней интенсивности при 830 cm^{-1} . Иными словами, каталитической резольной поликонденсацией соединения 1 и формальдегида с последующим отверждением синтезирован сетчатый полимер 2, содержащий звенья 1,8,15,22-тетраметил[1₄]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля.

Характер термического воздействия на полимер 2 можно прогнозировать на основании дан-

ных молекулярной динамики соединения 1 и экспериментальных данных о поведении *n*-трет-бутилкаликс[4]арена, описанном в работах [8, 9]. Согласно MM2-вычислениям, рост температуры соединения 1 до 350°C приводит к резкому увеличению длины связей CO—H и C—OH, что предшествует дегидратации соединения 1 и образованию фенилоксидной связи. С помощью PCA показано [8, 9], что при нагревании *n*-трет-бутилкаликс[4]арена до 240°C в атмосфере водорода образуются пергидроксанены. Вероятно, при нагревании полимера 2 образуются ксантовые структуры 3, содержащие дифенилоксидные фрагменты:



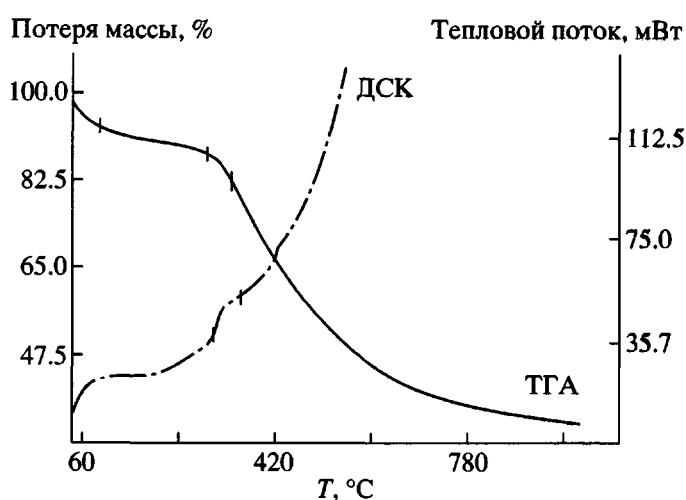
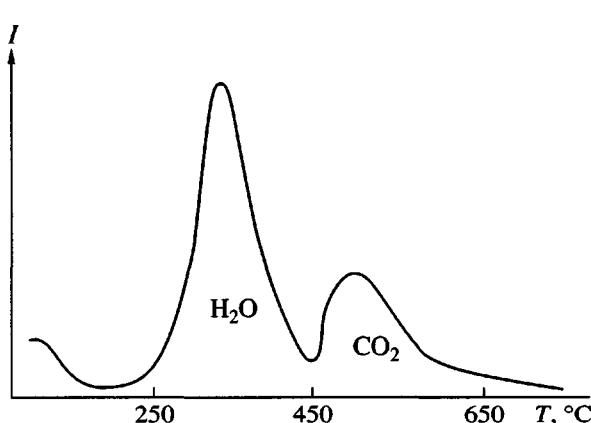


Рис. 3. Кривые ТГА и ДСК полимера 2.

Рассчитанные методом РМЗ (комплекс программы МОРАС, версия 3.5) стандартные энталпии образования (ΔH_f^0) структур, полученных насыщением атомами водорода свободных валентностей в элементарных звеньях соединений 2 и 3, составляют -1261 и 2.1 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о том, что переход $2 \rightarrow 3$ требует затрат тепловой энергии. На кривых ТГА и ДСК соединения 2 (рис. 3) отчетливо проявляется эндотермический эффект и экстремальное уменьшение массы образца при 327°C . Анализ газообразных продуктов термического превращения полимера 2 (рис. 4) показывает, что данная область температур соответствует дегидратации полимера. Исходя из состава газов и последова-

тельности их появления, можно предположить, что дегидратация полимера сопровождается образованием дифенилоксидных мостиков.

При сравнении ИК-спектров соединений 2 и 3 (рис. 2) видно, что у полимера 3 исчезают полосы 3440 и 1212 cm^{-1} , характерные для групп ОН. Кроме того, в спектре соединения 3 появляется полоса в области 1640 cm^{-1} , характерная для полифенилоксида [10]. Таким образом, термические превращения полимера 2 сопровождаются его дегидратацией с исчезновением групп ОН, отвечающих за ионный обмен. Действительно, полная динамическая ионообменная емкость соединения 3 по 0.1 M NaOH составляет 0.2 ммоль на 1 g полимера и не превышает 4% от емкости полимера 2.

Рис. 4. Кривая выделения H_2O и CO_2 при термических превращениях полимера 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacGillivray L.R., Atwood J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 6931.
2. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 228.
3. Cram D.J., Karbach S., Kim H.E., Knobler C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2229.
4. Sverker Hogberg A.G. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 4498.
5. Patrakov Y.F., Petrov I.Y., Kotlyarova E.S., Kryazhev Y.G. // Int. Symp. On Science and Technology of Carbon. Strasbourg, 1998. V. 1. P. 195.

6. Грицбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во Иностр. лит., 1963. С. 499.
7. Фегтле Ф., Вебер Э. Химия комплексов "гость–хозяин". М.: Мир, 1988. С. 474.
8. Columbus I., Biali S.E. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 3060.
9. Grynszpan F., Biali S.E. // Chem. Commun. 1996. № 2. P. 195.
10. Гуцалюк В.Г., Невский В.М., Сафронова А.С. Аренфенолальдегидные олигомеры. Алма-Ата: Наука, 1986.

Novel Polymer Based on 1,8,15,22-Tetramethyl[1₄]metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octol

G. N. Al'tshuler, O. N. Fedyaeva, L. A. Sapozhnikova, and E. V. Ostapova

*Institute of Coal and Coal Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Rukavishnikova 21, Kemerovo, 650610 Russia*

Abstract—A network polymer was synthesized by catalytic resol polycondensation of 1,8,15,22-tetramethyl[1₄]metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octol and formaldehyde with subsequent curing. The polymer structure was studied by IR spectroscopy and potentiometric titration. The polymer exhibits cation-exchange properties due to the presence of OH groups. It was shown by TGA, DSC, and pyrolytic gas chromatography that the thermal evolution of the polymer results in its dehydration at 300–350°C with formation of diphenyl oxide fragments.