

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 690 (1982).
3. Авт. свид. СССР № 1016293; Бюлл. изобр. № 17 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 590—595 (1985 г.)

УДК 641.64 : 537.311

СИНТЕЗ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ЙОДОМ

А. А. МАТНИШЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, Л. С. ГРИГОРЯН, В. Н. НИКОГОСОВ,
И. Л. АРУТЮНЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, Р. С. АСАТРЯН, Т. М. АЙВАЗЯН,
А. Л. МАНУКЯН и Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 18 IV 1984

Исследованы закономерности поликонденсации ароматических углеводородов (бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен) в интервале температур 100—350°C, катализируемой йодом. Полученные полиароматические комплексы с йодом проявляют полупроводниковые свойства и обладают достаточно высокими термостойкостью и стабильностью на воздухе. Структура полученных продуктов исследовалась методами ЭПР и ИК спектроскопии.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Ранее сообщалось о получении полиароматических комплексов с йодом, обладающих полупроводниковыми свойствами, на основе нафталина, антрацена и других ароматических углеводородов [1].

Данная работа посвящена исследованию структуры и закономерностей синтеза указанных систем.

Изучение каталитического процесса полимеризации бензола, нафталина, антрацена, нафтацена и фенантрена в присутствии йода показало, что выход полимера увеличивается с повышением температуры синтеза в пределах 100—350°C. Дальнейший рост температуры приводит к распаду полученных соединений, причем этот процесс более выражен для нафталина (рис. 1). Количество образующегося полимерного комплекса увеличивается также с увеличением концентрации йода в реакционной среде (рис. 2). Из полученных результатов следует, что оптимальные соотношения при синтезе полимеров ароматическое соединение : йод (Аг : J) составляют 1 : 2—1 : 3. Время реакции несущественно влияет на выход полимеров. По-видимому, в пределах 250—350° реакция завершается достаточно быстро.

Было обнаружено, что содержание йода в полимерном комплексе растет с увеличением температуры реакции от 3 до 33% (рис. 3). В целом выход полимера растет в ряду бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен. Для линейно-аннелированных систем наличие такого явления можно объяснить увеличением реакционной способности мономеров. На это указывают рассчитанные в приближении Хюкеля значения индексов свободных валентностей (ИСВ) рассматриваемых аценов (0,399;

0,452; 0,520, 0,530)* [2]. С другой стороны, при ангулярном анелировании эти индексы не способны объяснить аномально высокий выход в случае фенантрена, ИСВ которого равен 0,452. Если предположить, что процесс поликонденсации происходит через образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) с йодом, как это имеет место при низких температурах [3], то указанную аномалию можно объяснить изменением прочности КПЗ. Прочность комплекса растет при увеличении размера молекулы, что связано с уменьшением ее потенциала ионизации (ПИ). Для аценов ПИ соответственно имеют следующие значения 9,25; 8,12; 7,14; 7,01, а для фенантрена 7,75 [4]. Вероятно, в ряду однотипно анелированных мономеров способность к поликонденсации определяется возможностью образования КПЗ.

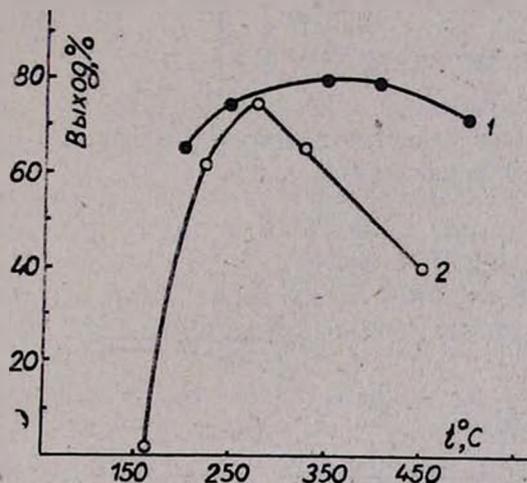


Рис. 1. Зависимость выходов полимера антрацена (1) и нафталина (2) от температуры синтеза при соотношении ароматическое соединение : йод 1:2. Время реакции 1 ч.

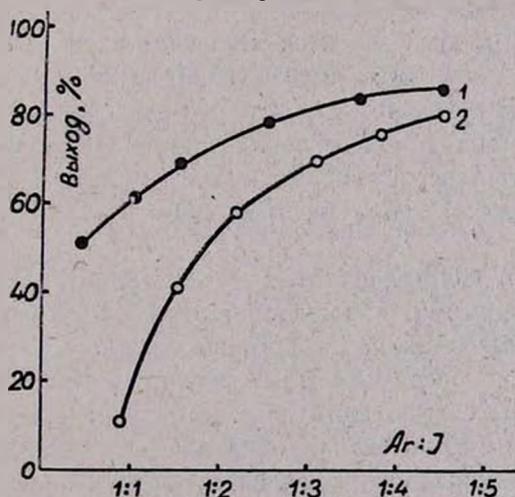
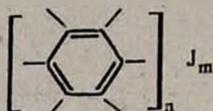


Рис. 2. Зависимость выходов полимера антрацена (1) и нафталина (2) от соотношения реагентов (Ar : I) при 300°.

* Приведены величины ИСВ наиболее реакционноспособных углеводородных центров.

Из данных элементного анализа следует, что из одной молекулы мономера при поликонденсации уходят четыре атома водорода. По нашему мнению, хотя и идет частичное замещение водорода йодом (присутствие в ИК спектре слабой полосы поглощения в области 410—420 см^{-1} , характерной для С—J ковалентной связи), йод в полимере в основном находится в составе ион-радикальных солей. Аналогичного типа соли образуются при окислении, например, пернафтена перхлоратами [5] или нафталина [6]. Таким образом, можно предположить, что на первой стадии реакции происходит дегидрополиконденсация комплексов ароматических соединений с йодом с образованием конденсированных полиаценовых структур.



В дальнейшем идет развитие плоскостных структур с одновременным образованием ион-радикальных солей.

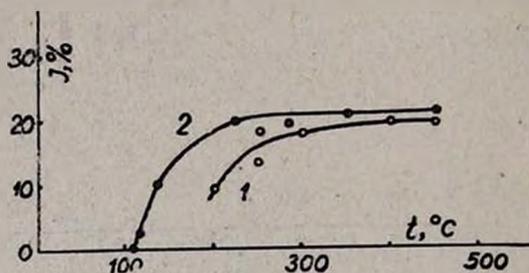


Рис. 3. Зависимость содержания йода в полимерном комплексе антрацена (1) и нафталина (2) от температуры реакции при соотношении $\text{Ar} : \text{J}_2, 1 : 2$.

Эти выводы подтверждаются наличием в ИК спектрах полимера антрацена С—С валентных (1640, 1460, 1440, 1310, 640 см^{-1}), деформационных (960, 880, 483, 467 см^{-1}) полос поглощения, характерных для исходного мономера, а также появлением в ИК области в результате электрон-колебательного взаимодействия симметричных С—С и С—Н валентных колебаний в областях 750, 1060—1100, 1250, 1560 и 2930 см^{-1} , соответственно.

Образование ион-радикальных солей ароматических систем с акцептором, по-видимому, порождает высокоподвижный заряд, который может распространяться под действием внешнего электрического поля как вдоль, так и поперек смежных цепей. Такое объяснение проводимости полиеновых систем достаточно обосновано [7].

Как показали исследования, удельная электропроводность полученных материалов зависит от содержания йода в полимерах (рис. 4). С увеличением содержания йода от 4 до 18% удельная электропроводность σ резко возрастает и в дальнейшем почти не изменяется. Дальнейшее увеличение проводимости на 2—3 порядка происходит при допировании полимера свободным йодом. Удельная электропроводность пле-

нок на 2—3 порядка выше удельной электропроводности таблеток. Температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый характер, а E_a — энергия активации электропроводности, в зависимости от содержания йода находится в пределах 0,3—0,7 эВ.

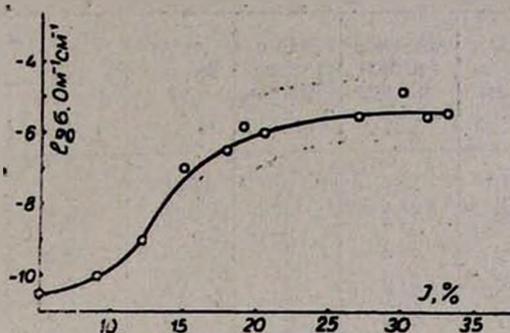


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности таблеток антрацена от содержания йода.

Полученные нерастворимые и неплавкие полимеры черного цвета проявляют узкий, практически симметричный сигнал ЭПР с g -фактором, равным $2,003 \pm 0,0005$ эрст и шириной 2—10 Гс, характерный для полимеров с системой сопряженных связей. Интегральная интенсивность сигнала равна $10^{17}—10^{18}$ спин/г и с понижением температуры возрастает по закону Кюри.

Все полученные полимеры устойчивы на воздухе не разлагаются до 350° . По данным ТГА, потеря веса на воздухе составляет 10% при 450° . Рентгеноструктурные исследования показали, что полимеры аморфны.

Таким образом, нами синтезирован новый ряд ароматических полимеров, содержащих акцептор, обладающих полупроводниковыми свойствами, высокой стабильностью на воздухе и к действию температур. Исследованы структуры и свойства полученных материалов.

Экспериментальная часть

ИК спектры полимерных образцов снимали в пленках и в таблетках с КВг на спектрометре UR-20. Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре E-2 «Varian», эталонДФПГ. Дифрактограммы снимались на дифрактометре ДРОН-2,0. Данные динамического ТГА получены на дериватографе Паулик-Паулик при скорости нагревания 5 град/мин. Электропроводность полимерных образцов измерялась на терраомметре Е6—13 в виде таблеток или пленок на воздухе. Исходные мономеры очищали перекристаллизацией из толуола, а нафталин и йод — сублимацией.

Поликонденсацию исходных мономеров проводили в запаянных ампулах в инертной атмосфере, в массе, в присутствии $1 \times 10^{-4}—1,5 \times 10^{-4}$ моля йода при $150—400^\circ$. Условия синтеза и выходы полимеров приведены в таблице. Полимеры очищали экстракцией бензолом в аппарате Сокслета в течение 4 дней, а затем сублимацией под вакуумом 1 тор до постоянного веса.

Полимерные пленки получали непосредственно в процессе синтеза в горизонтальной печи.

Таблица

Условия поликонденсации ароматических соединений в присутствии йода

Мономер	Температура синтеза, °C	Мольное соотношение, Ar:J	Время полимеризации, ч	Выход, %	Элементный анализ (найденно)		
					C	H	J
Бензол	300	1:1	5	<1	—	—	—
Нафталин	230	1:2	1	62	76,5	3,8	26,10
	250	1:2	1	70	79,5	3,8	22,02
Антрацен	250	1:2	1	73	87,0	3,3	19,34
	350	1:2	1	80	75,23	2,7	21,73
Нафтацен	250	1:2	1	79	—	—	29,11
Фенаитрен	250	1:2	1	84	—	—	28,54

ԻՈՂԻ ՀԵՏ ՊՈԼԻԱՐՈՄԱՏԻԿ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Լ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ն. ՆԻԿՈՂՈՍՈՎ, Ի. Լ. ՀԱՐՈՒԳՅՈՒՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Տ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ռ. Օ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է արոմատիկ ածխաջրածինների (բենզոլ, նաֆթալին, անտրացեն, նաֆտացեն, ֆենանտրեն) կատալիտիկ պոլիկոնդենսացման օրինաչափությունները իողի ներկայությամբ 100—350° ջերմաստիճանային տիրույթում:

Ստացված իող պարունակող պոլիարոմատիկ կոմպլեքսները ջերմադիմացկուն են, կայուն են օդում և ունեն կիսահաղորդչային հատկություն: Հետազոտությունները կատարվել են իվ և էՊՌ սպեկտրոսկոպիայի, ինչպես նաև տարրական անալիզի մեթոդներով:

POLYMERIZATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF IODINE

H. A. MATNISHIAN, A. M. ARZUMANIAN, L. S. GRIGORIAN, V. N. NIKOGHOSOV, I. L. ARUTYUNIAN, S. G. GRIGORIAN, R. S. ASSATRIAN, T. M. AYVAZIAN, A. L. MANUKIAN and R. O. MATEVOSSIAN

Regularities in the catalytic polymerization of aromatic hydrocarbons (benzene naphthalene, anthracene, naphthacene, phenanthrene) within a temperature interval of 100—350°C and in the presence of iodine as catalyst have been studied. The synthesized polyaromatic complexes containing iodine are heat resistant stable in air and semiconductors. The structures of these materials have been investigated by methods of IR and ESR spectroscopy as well as by elemental analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Матнишян, Л. С. Григорян, Э. А. Шароян, Арм. хим. ж., 36, 315 (1983).
2. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембоум, Квантовая органическая химия, Изд. «Мир», М., 1967.
3. К. Fukui, А. Imamura, Т. Ionegawa, Ch. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 33 (1962).
4. Энергия разрыва химических связей, Потенциал ионизации и сродство к электрону. Под ред. В. Н. Кондратьева, Изд. «Наука, М., 1974.
5. W. Bonthron, D. H. Reid, J. Chem. Soc., 1959, 2773.
6. H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Fridrich, P. Ecker, R. Arters, U. Schubert, Z. Naturforsch, 33B, 498 (1978).
7. G. Wegner, Makromol. Chem. Suppl., 4, 155 (1981).
8. А. А. Берлин, Химия полисопряженных систем, Изд. «Химия», М., 1973.

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 595—596 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.574 : 542.936.73+542.952.173+547.593.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ЗАКАВКАЗЬЯ. II

М. Н. КОСТАНДЯН, С. Г. БАБАЯН, М. Р. МУСЛЕВ и К. Г. МИРЗОЕВА

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА»
Институт нефтехимических процессов АН Азерб. ССР, Баку

Поступило 4 V 1983

В Закавказье разведаны большие залежи природных цеолитов, которые могут быть использованы в различных областях народного хозяйства. Одним из перспективных направлений их применения может явиться область нефтехимии.

В сообщении [1] приводились результаты исследования превращения 1-гексанола на природных цеолитах Закавказья. Работа проводилась с целью получения сравнительных данных по каталитической активности цеолитов месторождений Новый Кохб Арм. ССР, Ай-Даг Азерб. ССР, Хекордзула Груз. ССР. При этом установлено, что эти цеолиты без предварительной химической обработки хорошо катализируют дегидратацию первичного гексильного спирта и изомеризацию полученного 1-гексена в 2-гексен. Активность всех трех катализаторов почти одинакова.

В продолжение исследований в этом направлении в настоящей работе изучено превращение циклогексанола на тех же природных цеолитах. Условия проведения опытов и методика определения продуктов реакции приведены в [1]. Результаты опытов приведены в таблице.

Полученные данные показывают, что степень дегидратации циклогексанола при низких температурах (250—350°C) значительно выше степени дегидратации 1-гексанола. Дегидратация сопровождается скелетной изомеризацией в 1- и 3-метилциклопентены (всего 3%).

