

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:542.954

МИКРОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ДИ- И ТРИАЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. А. И. Ковалев^{а,*}, С. А. Бабич^а, М. А. Ковалева^а, Н. С. Кушакова^а,
З. С. Клеменкова^а, З. К. Блинникова^а, А. Ю. Попов^а, И. А. Хотина^а

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: alivkov7@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 10.08.2021 г.

Принята к публикации 20.10.2021 г.

Поликонденсацией жесткоцепных ди- или триацетиларенов и их сополиконденсацией синтезированы трехмерные полимеры за счет образования 1,3,5-фентриильных и дипноновых фрагментов. Проведен анализ влияния строения мономеров на свойства полимеров. Дополнительной термообработкой при 450°C получены микропористые полифенилены с фентриильными фрагментами ветвления с удельной поверхностью 650–690 м²/г.

DOI: 10.31857/S2308113922010028

Изучение материалов, обладающих пустотами молекулярных размеров, является областью науки, хорошо зарекомендовавшей себя в таких технологических процессах как адсорбция, гетерогенный катализ, хранение газа, изготовление мембран различного назначения [1–4]. Микропористые материалы определяются как твердые вещества, которые содержат взаимосвязанные поры размером менее 2 нм и, следовательно, они обладают большой и доступной площадью поверхности – обычно 300–1300 м²/г [5], измеренной с помощью газовой адсорбции.

В последнее время наблюдается значительный прогресс в исследовании сетчатых материалов на основе полимеров [5], обладающих контролируемой микропористой структурой. Среди последних выделяются высокотермостойкие полифенилены, которые в отличие от большинства полигетероариленов имеют высокую хемостойкость полимерного скелета как в кислотной, так и в щелочной среде.

Опубликованы способы синтеза микропористых полифениленов в условиях металлокомплексного катализа по реакциям Ямамото [6, 7] и Сузуки [8], а также по реакции тримеризационной гомоконденсации тетраэтилароматических соединений [9].

Альтернативой указанным методам синтеза полифениленов является исключительно интересный и простой путь получения термостойких и хемостойких микропористых трехмерных полифениленов, основанный на гомоконденсации диацетилароматических соединений [10–12]. Данная полимеробразующая реакция не требует

сверхчистых условий и использования дорогостоящих катализаторов. При этом необходимо отметить, что гомоконденсация ацетилароматических соединений в присутствии ортомуравьиного эфира и газообразного хлористого водорода в качестве катализатора реакции приводит к образованию 1,3,5-триарилбензола с выходом выше 70% [13]. Совместной конденсацией ди- и моноацетилароматических соединений в тех же условиях можно получить растворимые олигофенилены [14] за счет высокой подвижности монофункциональных мономеров даже при значительной молекулярной массе олигомерных молекул. В процессе синтеза в приведенных выше условиях полимерных гелей на основе диацетилароматических соединений, особенно имеющих жесткоцепное стержневидное строение, полимерные цепи из-за слабой их подвижности образуются в основном за счет реакции димеризационной конденсации ацетильных групп [12], т.е. образования так называемых дипноновых фрагментов и поэтому таким полимерам больше подходит название – полидипноны.

Для повышения доли фентриильных фрагментов в полимерных гелях в процессе синтеза предлагается использовать триацетилароматическое соединение, которое является продуктом первичной тримеризационной циклоконденсации диацетилароматического соединения. Для сравнения будет получен полимер на основе дифункционального мономера, а также полимерный гель, синтезированный совместной поликонденсацией ди- и триацетилароматических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали *n*-диацетилбензол фирмы “Aldrich” без дополнительной очистки. Ортомуравьиный эфир перегоняли в аргоне над поташом, отбирая фракцию, кипящую при 143–145°C. Толуол перегоняли в аргоне над натрием, отбирая фракцию, кипящую при 109–110°C.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-фурье-спектрометре “Tensor-37” фирмы “Bruker”. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на импульсном спектрометре “Bruker Avance-400” с рабочей частотой 400.13 МГц. Использовали растворы образцов в дейтерированном хлороформе. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.), калибровку проводили по остаточным протонам растворителя.

Величину внутренней удельной поверхности $S_{уд}$ определяли методом тепловой десорбции аргона на приборе “Цвет-211” и рассчитывали по теории БЭТ с использованием формулы Темкина для емкости монослоя:

$$V_m = V(1 - p/p_s)[1 + (p_s/p - 1)/C] \quad (1)$$

Здесь V_m – емкость монослоя, см³/г; V – величина адсорбции, отвечающая данному относительно давлению p/p_s , см³/г; p – равновесное давление аргона, мм рт. ст.; p_s – упругость насыщенного пара аргона при $T = -196^\circ\text{C}$ и $p_s = 240$ мм рт. ст.; C – константа уравнения БЭТ, зависящая от энергии адсорбции и температуры (в расчетах C принимали равной 60) [15].

Внутреннюю удельную поверхность находили по формуле

$$S = 4.17V_m, \quad (2)$$

где значение 4.17 – площадь мономолекулярного слоя, занимаемого 1 мл аргона.

1,3,5-Трис-фенилбензол

Через раствор ацетофенона (48 мл, 0.4 М), ортомуравьиного эфира (80 мл, 0.48 М) и толуола (110 мл) при комнатной температуре и перемешивании барботировали хлористый водород в течение 6 ч. Затем к реакционной смеси добавляли 500 мл этилового спирта. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом, сушили. Выход 28.2 г (69%). $T_{пл} = 172^\circ\text{C}$ (по лит. данным [16] $T_{пл} = 173–175^\circ\text{C}$). ЯМР ¹H 400 МГц (CDCl₃), δ , м. д.: 7.40 (т, 3Н, Ph, $J = 7.4$ Гц); 7.49 (т, 6Н, Ph, $J = 7.4$ Гц); 7.71 (д, 6Н, Ph, $J = 7.4$ Гц); 7.79 (с, 3Н, C₆H₃).

1,3,5-Трис-(4-ацетилфенил)бензол (мономер В)

К суспензии AlCl₃ (4.13 г, 31 ммоль) в дихлорэтане (5 мл) при перемешивании и $\approx 5^\circ\text{C}$ прикапывали раствор AcCl (2.15 мл, 30 ммоль) в дихлорэтане (5 мл) в течение 0.25 ч. К полученному раствору в тех же условиях прикапывали раствор

1,3,5-трис-фенилбензола (3.06 г, 10 ммоль) в дихлорэтане (60 мл) в течение 0.5 ч. Охлаждающую баню нагревали до комнатной температуры, реакционную смесь перемешивали 6 ч, затем выливали ее при интенсивном перемешивании в воду со льдом подкисленную соляной кислотой. Образовавшуюся смесь экстрагировали хлороформом. Органический слой промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили над CaCl₂. Летучие компоненты упаривали. Продукт выделяли колоночной хроматографией (хлороформ : ацетон 25:1). $R_f = 0.4$. Выход 2.9 г (67%). $T_{пл} = 245^\circ\text{C}$. ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.70 (с, 9Н, CH₃); 7.90 (с, 3Н, C₆H₃); 7.97 (дд, 12Н, C₆H₄, $J_1 = 8.3$ Гц, $J_2 = 118.6$ Hz).

Полимер на основе n-диацетилбензола (P-IA)

Через смесь *n*-диацетилбензола (0.648 г, 4 ммоль), ортомуравьиного эфира (2.4 мл, 14.4 ммоль) и толуола (44 мл) при перемешивании и комнатной температуре барботировали хлористый водород в течение 2 ч. Полученный полимер отфильтровывали, промывали хлороформом и этанолом, сушили.

*Полимер на основе**1,3,5-трис-(4-ацетилфенил)бензола (P-IB)*

Через смесь 1,3,5-трис-(4-ацетилфенил)бензола (0.433 г, 1 ммоль), ортомуравьиного эфира (0.75 мл, 4.5 ммоль) и толуола (33 мл) при перемешивании и комнатной температуре барботировали хлористый водород в течение 3 ч. Полученный полимер отфильтровывали, промывали хлороформом и этанолом, сушили.

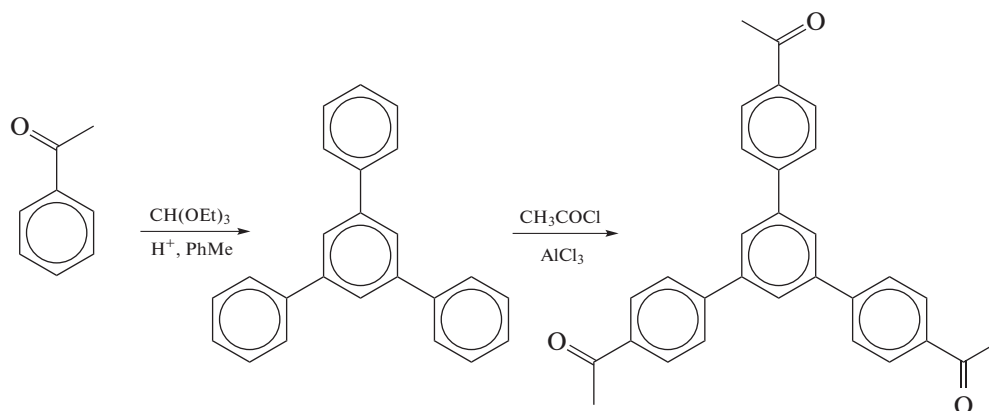
Полимер на основе n-диацетилбензола и 1,3,5-трис-(4-ацетилфенил)бензола (P-IAB)

Через смесь 1,3,5-трис-(4-ацетилфенил)бензола (0.2163 г, 0.5 ммоль), *n*-диацетилбензола (0.081 г, 0.5 ммоль), ортомуравьиного эфира (0.6 мл, 3.5 ммоль) и толуола (22 мл) при перемешивании и комнатной температуре барботировали хлористый водород в течение 3 ч. Полученный полимер отфильтровывали, промывали хлороформом и этанолом, сушили.

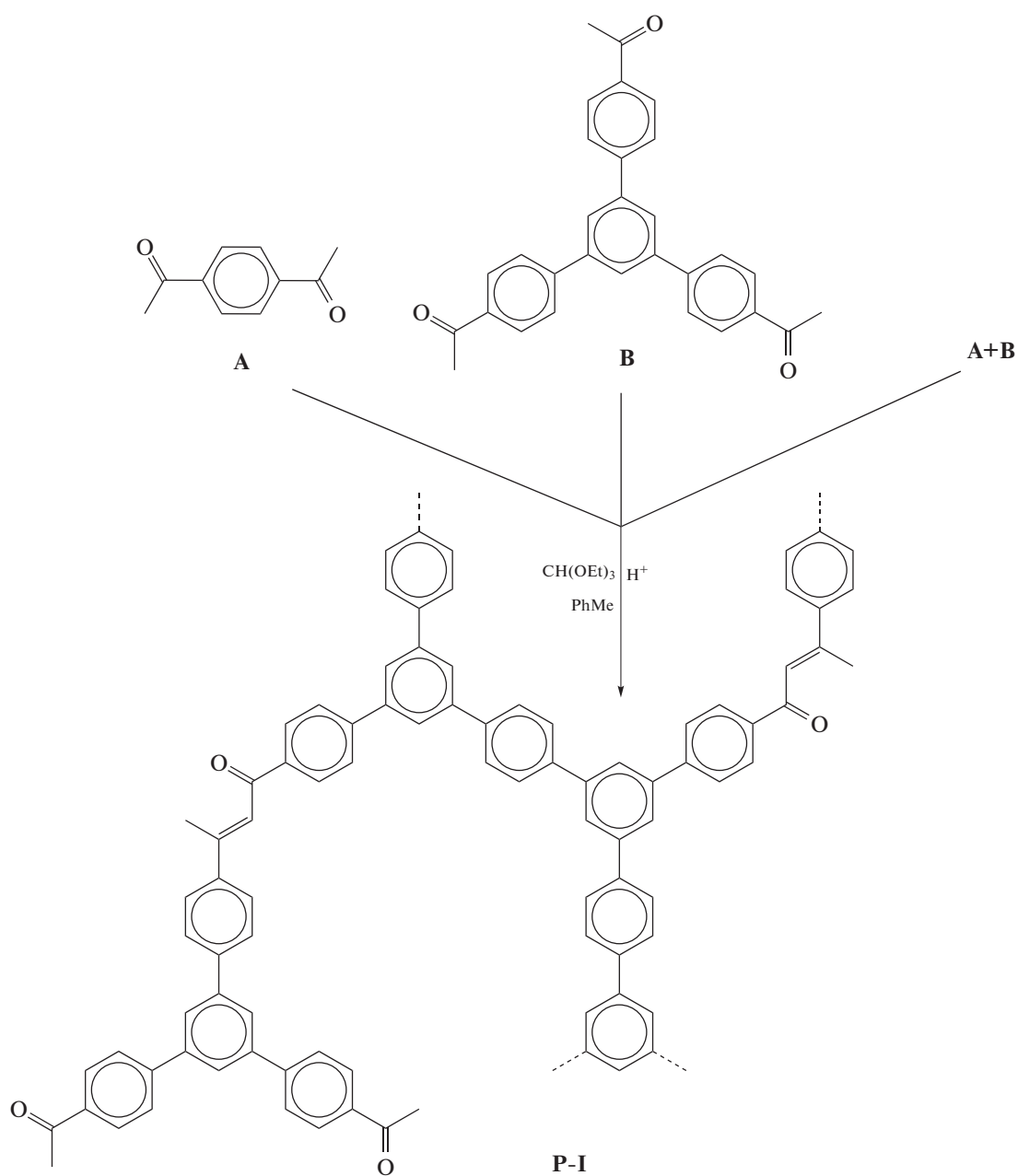
Полимеры P-II получали термообработкой P-I при 450°C в атмосфере аргона в течение 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве дифункционального мономера использовали *n*-диацетилбензол (мономер А). Трехфункциональный мономер – 1,3,5-трис(4-ацетилфенил)бензол (мономер В) был получен по схеме



Полимеробразующую реакцию осуществляли в присутствии катализирующего агента триэтилортоформиата и хлористого водорода по схеме



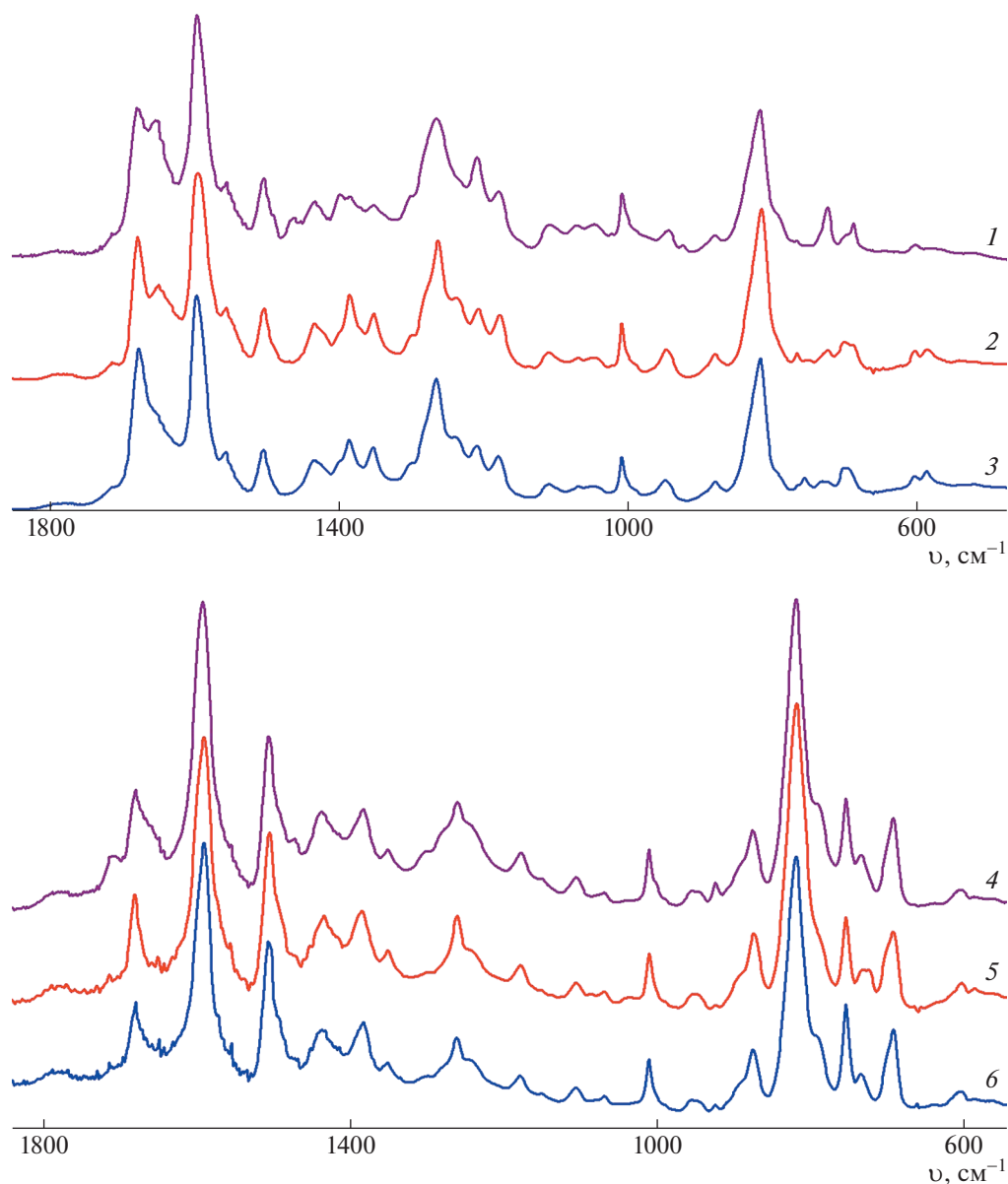


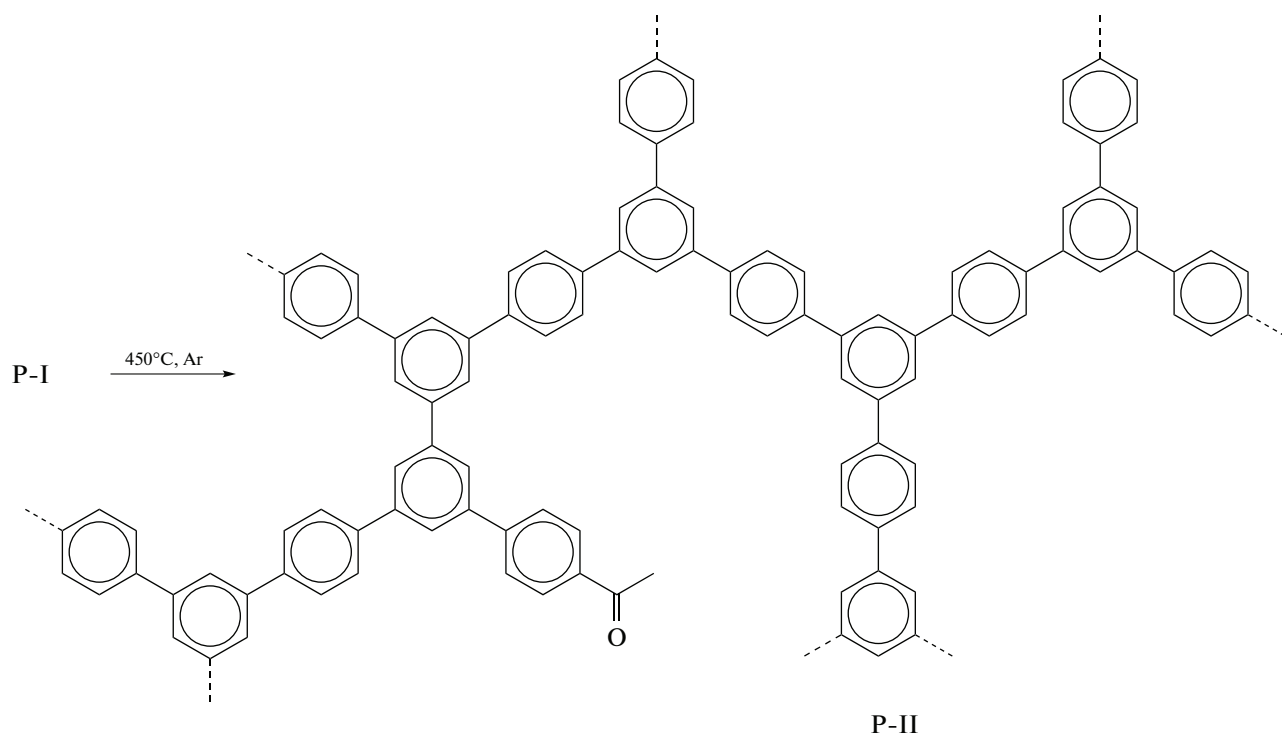
Рис. 1. ИК-спектры P-IA (1), P-IB (2), P-IAB (3), P-IIA (4), P-IIIB (5) и P-IIAB (6). Цветной рисунок можно посмотреть в электронной версии.

Полимеры типа P-1 представляли собой не растворимые в органических растворителях продукты, в ИК-спектрах которых (рис. 1, спектры 1–3) присутствуют полосы поглощения при 1680 и 1270 см^{-1} , характерные для ацетильных групп, а также полосы поглощения слабой интенсивности при 1510, 890, 760 и 700 см^{-1} , относящиеся к 1,3,5-фентриильным фрагментам, соединенным с другими ароматическими фрагментами. Кроме того, имеется полоса поглощения при 1660 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы C=O в дипноновом фрагменте, при этом интенсивность

указанной полосы в полимере P-IB значительно ниже, чем в полимере P-IA. В полимере, полученном совместной конденсацией эквимольных количеств мономеров А и В (P-IAB), эта полоса проявляется только в виде плеча полосы поглощения ацетильной группы при 1680 см^{-1} . Таким образом, можно отметить, что использование трехфункционального мономера в синтезе полимеров приводит к увеличению доли фентриильных фрагментов и понижению доли дипноновых фрагментов по сравнению с полимером только на основе дифункционального мономе-

ра. Наличие в полимерах P-IV и P-IAV большего количества жесткоцепных фентриильных фрагментов, чем в полимере P-IA способствует относительно более высокой пористости полимеров (табл. 1). Хотя следует отметить, что полимеры типа P-I имеют достаточно низкую пористость по значениям удельной поверхности.

Так как синтезированные полимеры содержали в своей структуре ацетильные группы и фрагменты димеризационной конденсации ацетильных групп, с целью повышения конверсии реакционноспособных групп и фрагментов, а также увеличения степени циклоконденсации P-I термообработали в аргоне при 450°C:



Анализ ИК-спектров термообработанных полимеров (P-IIA, P-IIВ и P-IIAB) показывает (рис. 1, спектры 4–6), что они практически идентичны. В спектрах отсутствуют полосы поглощения дипноновых фрагментов при 1660 cm^{-1} , значительно понижается интенсивность полос поглощения ацетильных групп при 1680 и 1270 cm^{-1} . Однако резко увеличивается интенсивность полос поглощения 1,3,5-фентриильных фрагментов при 1510, 890, 760 и 700 cm^{-1} , что свидетельствует о более глубоком процессе циклоконденсации и приобретении полимерами полифениленовой структуры с более упорядоченным строением. Об этом

свидетельствуют и данные удельной поверхности полимеров (табл. 1), значения которых на порядок выше, чем у образцов нетермообработанных полимеров.

Таким образом, хотя синтезированные полимеры на основе трехфункционального мономера P-IV и P-IAV содержали меньше дефектных дипноновых фрагментов, чем полимер на основе только дифункционального мономера P-IA, после термообработки полимеры P-IIA, P-IIВ и P-IIAB по данным ИК-спектроскопии представляли собой полифенилены схожего строения с близкими значениями удельной поверхности.

Исследования ЯМР-спектроскопии проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-03-00087).

Таблица 1. Свойства исследованных полимеров

Мономер	P-I	P-II	
	$S_{\text{уд.}}, \text{cm}^2/\text{г}$	выход, %	$S_{\text{уд.}}, \text{cm}^2/\text{г}$
A	38	78	690
B	67	77	650
A+B	53	75	656

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J.* Handbook of Porous Solids. Weinheim: Wiley, 2002.
2. *Abbott L.J., Colina C.M.* // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 4511.
3. *Ramimoghadam D., MacA Gray E., Webb C.J.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 38. P. 16944.
4. *Bengtson G., Neumann S., Filiz V.* // *Membranes*. 2017. № 2. P. 28.
5. *McKeown N.B., Budd P.M.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5163.
6. *Ben T., Ren H., Ma S.Q., Cao D.P., Lan J.H., Jing X.F., Wang W.C., Xu J., Deng F., Simmons J.M., Qiu S.L., Zhu G.S.* // *Angew. Chem*. 2009. V. 48. P. 9457.
7. *Schmidt J., Werner M., Thomas A.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 13. P. 4426.
8. *Weber J., Thomas A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 6334.
9. *Yuan S.W., Kirklin S., Dorney B., Liu D.J., Yu L.P.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 1554.
10. *Kovalev A.I., Mart'yanova E.S., Khotina I.A., Klemenkova Z.S., Blinnikova Z.K., Volchkova E.V., Loginova T.P., Ponomarev I.I.* // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 5. P. 675.
11. *Khotina I.A., Filippov O.A., Kovalev A.I.* // *Mendeleev Commun*. 2020. V. 30. № 3. P. 366.
12. *Kovalev A.I., Pastukhov A.V., Tkachenko E.S., Klemenkova Z.S., Kuvshinov I. R., Khotina I.A.* // *Polymer Science C*. 2020. V. 62. № 2. P. 205.
13. *Kovalev A.I., Lyakhovetskii Yu.I., Teplyakov M.M., Rusanov A.L., Petrovskii P.V., Yakushin S.O.* // *Russ. Chem. Bull*. 1993. V. 42. № 9. P. 1529.
14. *Khotina I.A., Shmakova O.E., Baranova D.Yu., Burenkova N.S., Gurskaja A.A., Valetsky P.M., Bronstein L.M.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 22. P. 8353.
15. *Бухнова Н.Е., Карнаухов А.П.* Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции. Новосибирск: Наука, 1965.
16. *Jacobs T.L., Goodrow M.H.* // *J. Org. Chem*. 1958. V. 23. P. 1653.