

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 678.746.2

DOI 10.26456/vtchem2020.4.13

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА

Н.Э. Еремченкова¹, А.В. Быков¹, Л.Ж. Никошвили¹,
L. Kiwi-Minsker²

¹Тверской государственной технической университет

²Тверской государственной университет

Работа посвящена получению полимера путем сшивки ароматических фрагментов молекул-мономеров с помощью реакции Фриделя-Крафтса. В ходе работы впервые был синтезирован полимер с высокой удельной площадью поверхности (705 м²/г) с применением в качестве мономеров бензола и нафталина. Полученный ароматический полимер в дальнейшем может использоваться в качестве носителя для создания катализаторов гидрирования.

Ключевые слова: сшитые ароматические полимеры, реакция Фриделя-Крафтса

Возможность образования пространственной структуры полимера вызывает огромный интерес у исследователей. Их свойства обусловлены не только молекулярной массой, но и химическим составом звеньев, пространственной конфигурацией молекул, степенью разветвленности молекул, типом связей между молекулами, а также способом получения полимера.

Сверхсшитые полимеры представляют собой класс нанопористых материалов, которые имеют широкое практическое применение: сорбция и разделение газов, гетерогенный катализ, хроматография и т.д. В 1969 г. профессором Даванковым В.А. с коллегами был получен патент на синтез сверхсшитых полимерных матриц. С этого времени началось активное изучение структуры и свойств полимеров. Благодаря таким исследованиям в 1995 г. ведущие иностранные компании начали промышленный выпуск сорбентов и ионитов на основе сверхсшитых полимерных материалов [1].

Сверхсшитые полимеры получают путем сшивания цепей жесткими мостиками. Все фрагменты сетки доступны окружающей жидкой или газообразной среде, что обеспечивает высокую сорбционную емкость, а возможность регулирования размера пор позволяет создавать высокоселективный сорбент. Во многих технологических процессах важное место для извлечения целевых

компонентов или примесей и очистки отходов занимают сорбенты. Поиск сорбентов сочетающих одновременно высокую емкость и селективность поглощения целевых компонентов с простотой регенерации, хорошими кинетическими характеристиками, устойчивостью в агрессивных средах и отсутствием объемных изменений при смене ионной силы, рН или типа среды является актуальной проблемой [2].

Длинные макромолекулы полимеров достаточно гибки и, растворяясь в таких органических средах, как толуол или дихлорэтан, принимают конформацию рыхлого клубка. Если между макромолекулами перекинуть сшивающие мостики, то получается пространственная сетка. Такие материалы уже нерастворимы, но набухают, увеличивая свой объем, в тех жидкостях, в которых растворяется исходный линейный полимер. Напротив, в метаноле, гексане или воде, в которых линейный полимер нерастворим, не набухают и его трехмерные сополимеры.

Сшивки могут как уплотнять, так и, наоборот, разрыхлять полимерную сетку. Все зависит от того, каково взаимное расположение цепей и узлов сетки в пространстве, то есть топология сетки, какова природа сшивок и в каких условиях они возникли между полимерными цепями.

Межмолекулярные мостики в полимерной сетке связывают две полимерные цепи, затем мостик лишает их независимости, не дает им разойтись в пространстве под воздействием механического усилия или вклинивающихся между цепями молекул растворителя.

В практических целях наиболее широко используют сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом гелевой и макропористой структуры. Применение сорбентов гелевой структуры в процессах, связанных с поглощением крупных молекул органических веществ, малоперспективно из-за низкой проницаемости таких полимеров. Лучших результатов можно достичь, используя сорбенты макропористой структуры. Их получают сополимеризацией мономеров в присутствии инертных добавок, удаляемых затем из структуры полимера. Макропористые сополимеры характеризуются развитой внутренней поверхностью значительным свободным объемом пустот. Однако существенным недостатком сорбентов макропористой структуры являются невысокие величины их сорбционной емкости.

Сверхсшитые полистиролы обладают уникальными физическими свойствами и отличаются развитой нанопористой структурой и необычно высокой подвижностью полимерной сетки. Оставаясь однофазными материалами, эти полимеры с аномальным свободным объемом, существенно большим, чем в жидкостях, и огромной

внутренней удельной поверхностью, порядка 1500 м²/г, способны в несколько раз увеличивать свой объем при поглощении различных органических жидкостей, не только термодинамически совместимых, но и несовместимых с полистиролом [3].

В течение последних нескольких десятилетий на смену традиционным пористым материалам, таким как: цеолиты, активированный уголь и т. д. пришли сшитые новые пористые соединения: металлоорганические системы, микропористые органические полимеры. Среди пористых материалов последние привлекли особое внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как большая площадь поверхности, высокая химическая стабильность. Сверхсшитые полипирролы, полиаминобензолы или аминобензолы представляют собой еще один вид полимерных систем.

В последние годы активно исследуется новый тип наполнителей – пористые ароматические каркасы (ПАК), известные в иностранной литературе как Porous Aromatic Frameworks (PAF). Этот класс материалов представляет собой 3D-каркасы с размером порядка несколько сотен микрометров, грани которых состоят из нескольких последовательно соединенных бензольных колец, что обеспечивает их жесткость, высокие значения внутренней поверхности и размер пор на уровне до нескольких нанометров [4]. Было показано, что введение ПАК в полимерную матрицу сопровождается адсорбцией макроцепей на поверхности данных наночастиц, а также частичным проникновением фрагментов макроцепей в их поры. Как правило, синтез ПАК проводится с помощью различных реакций кросс-сочетания, таких как реакции Ямамото, Сузуки, Со-катализируемая реакция тримеризации арил ацетиленов. Также ПАК могут быть получены с помощью традиционных методов органической химии, например, через реакцию металлоорганических производных молекул-мономеров с галогенидами или эфирами элементов IV и V групп. Свойства конечного материала при этом определяются структурой и размером выбранных мономеров, а также используемым методом синтеза. Ранее синтез ПАК для создания мембран со смешанной матрицей осуществляли с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(*p*-бромфенил)метаном и бифенилдиборной кислотой. Недостаток данного метода – использование в большом количестве дорогостоящих реагентов – ацетат палладия и бифенилдиборная кислота. Альтернатива данному методу синтеза ПАК – сшивка ароматических фрагментов молекул-мономеров с помощью реакции Фриделя-Крафтса. Достоинства нового метода заключаются в значительно более низкой стоимости реагентов и простоте проведения синтеза. Ниже в качестве примера показаны схемы получения сшитого

полимера с использованием диметоксиметана (метилаля), бензола (рис. 1) и тетрафенилметана (рис. 2). В качестве мономеров можно также использовать бифенил, 1,3,5-трифенилбензол, метилбензол, тетрафенилметан, трифениламин, хлорбензол, фенол и т.д [4].



Рис. 1. Получение сшитого полимера с использованием метилаля и бензола

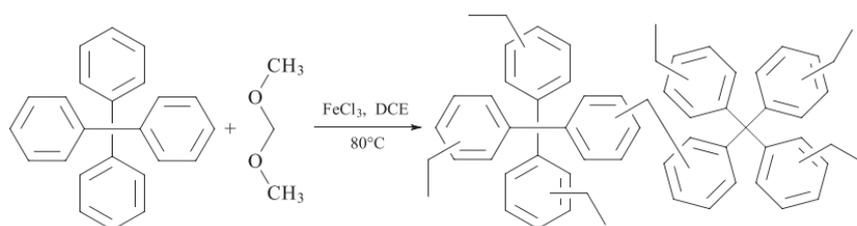


Рис. 2. Получение сшитого полимера с использованием метилаля и тетрафенилметана

В рамках данной работы проводили синтез ПАК с помощью реакции Фриделя-Крафтса [5] по следующей методике. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют 0.01 моль нафталина, 0.01 моль бензола и 0.06 моль безводного хлорида железа, приливают 1,2-дихлорэтан. К полученной смеси добавляют 0.06 моль метилаля. Реакцию ведут при температуре 45 °C в течение 5 ч, далее при температуре 80 °C в течение следующих 19 ч. Полученный продукт очищают экстракцией метанолом в течение 24 ч с последующей сушкой под вакуумом при температуре 60 °C в течение 24 ч.

В результате был синтезирован сшитый полимер с площадью поверхности 705 м²/г (модель БЭТ).

Применяемый в работе метод синтеза сшитых полимеров, как уже отмечено, обладает рядом преимуществ: он позволяет проводить

синтез с использованием большого круга молекул-мономеров, а также их комбинаций. Варьируя соотношения нафталина, бензола, хлорида железа и метилаля, можно контролировать степень сшивки ароматических молекул, настраивая, таким образом, жесткость структуры получаемого материала и его средний размер частиц.

Был проведен анализ поверхности полученного сшитого полимера методом ИК-Фурье спектроскопии с применением инфракрасного спектрометра IR-Prestige-21, оснащенного приставкой диффузного отражения (DRS-8000). На рис. 3 представлен ИК-спектр синтезированного полимера.

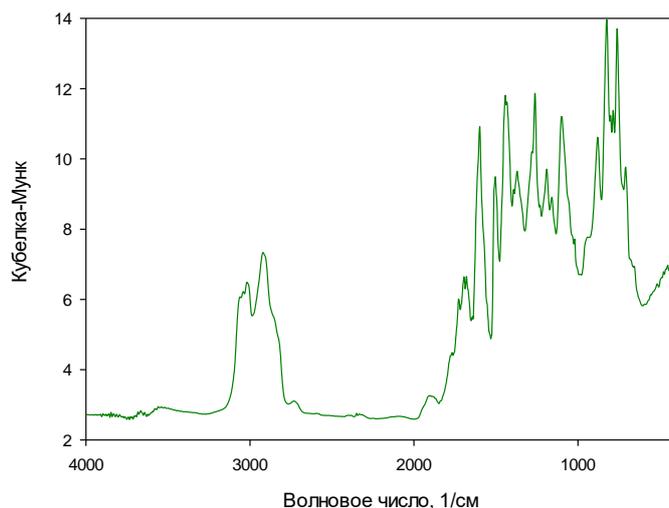


Рис. 3. ИК-спектр синтезированного полимера

В спектре присутствуют характерные для ароматических носителей максимумы полос поглощения: полосы поглощения 3061-3018 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям С-Н связи ароматических колец; 1695-1504 cm^{-1} , относящиеся к валентным С-С колебаниям ароматического кольца; 2000-1650 cm^{-1} составные колебания бензольного кольца. Полосы поглощения при 2920 cm^{-1} соответствуют колебаниям групп CH_2 , полосы поглощения в диапазоне 1442-709 cm^{-1} относятся к деформационным (крутильным, веерным, маятниковым) колебаниям CH_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00386).

Список литературы

1. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

2. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука. 1977. 235 с.
3. Попов А.Ю., Блинникова З.К., Цурюпа М.П., Даванков В.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2018. № 5. С. 1-8.
4. Куликов Л.А., Бахтин Д.С., Полевая В.Г., Балынин А.В., Максимов А.Л., Волков А.В. // Журнал прикладной химии. 2019. № 2. С. 168-176.
5. Li B., Gong R., Wang W., Huang X., Zhang W., Li L., Hu Ch., Tan B. // Macromolecules. 2011. Vol. 44. Pp. 2410-2414.

Об авторах:

ЕРЕМЧЕНКОВА Наталья Эдуардовна – студент, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: eeeg2013@ya.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: bykovav@yandex.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

KIWI-MINSKER Lioubov – кандидат химических наук, профессор, Тверской государственный университет, Региональный технологический центр, e-mail: lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch

PREPARATION OF HIGHLY POROUS AROMATIC POLYMERS BY THE FRIEDEL-CRAFTS REACTION

N.E. Eremchenkova¹, A.V. Bykov¹, L.Zh. Nikoshvili¹, L. Kiwi-Minsker²

¹Tver State Technical University, *Chemistry and Technology Department*

²Tver State University, *Regional Technological Centre*

This work is devoted to the polymer synthesis by crosslinking of aromatic fragments of monomer molecules using Friedel-Crafts reaction. In the framework of this work, a polymer with a high specific surface area (705 m²/g) was synthesized for the first time using benzene and naphthalene as monomers. The resulting aromatic polymer can be used as a support for the development of hydrogenation catalysts.

Key words: *crosslinked aromatic polymers, Friedel-Crafts reaction*