

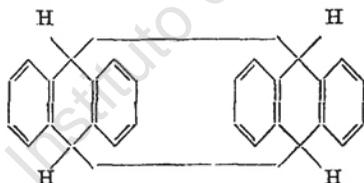
ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DEL ANTRACENO

Por Humberto Estrada Ocampo.
Instituto de Química.

Por la facilidad de formación del diantraceno, me ha parecido su estudio muy interesante, por ser un modelo clásico de polimerización.

Desde fines del siglo pasado, se sabe que el antraceno solo o disuelto, expuesto a la luz solar, da un producto de polimerización, conocido con los nombres de Para-antraceno o Di-antraceno (1) (2).

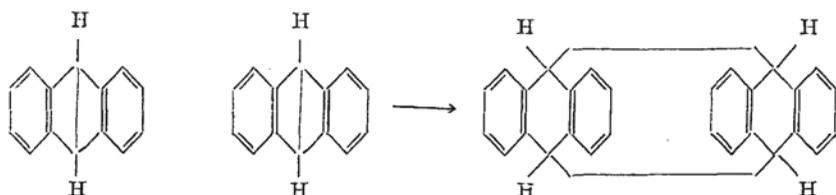
Se conoce también que el polímero está formado por dos moléculas de antraceno, probablemente unidas por las posiciones 1 y 9. Linebarger, propuso para el dímero la fórmula siguiente: (3) (4) (2).



Orndorff y Cameron (4) lograron determinar su peso molecular por el método ebulloscópico, a pesar de la poca solubilidad del polímero, encontrando datos que comprueban su formación por dos moléculas de antraceno.

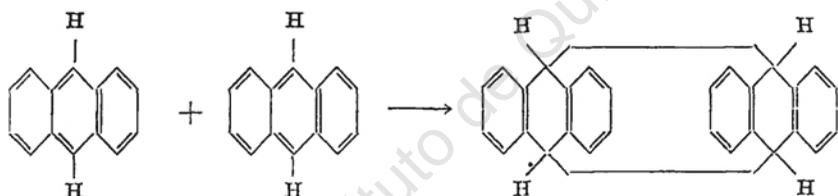
Se pensó que estas se unirían por las posiciones 1 y 9, en vista de que son las más reactivas, como se ve por la facilidad con que se adiciona el hidrógeno y el bromo, para formar el dihidro 1.9 y el bromuro, respectivamente.

Si se acepta la fórmula céntrica del antraceno, este se dimerizaría por la facilidad de ruptura de la valencia central:



La ruptura sería producida por la luz; es un hecho conocido que el antraceno disuelto en C_6H_6 , toluol o xilol, sometido a una longitud de onda de 3650 a 3130 Å, da un rendimiento de 0.48 Cuantos (5).

Pero para el caso de la fórmula quinoidea, la dimerización sería una simple adición en 1.4, por tratarse de un sistema conjugado de dobles enlaces:



Se conoce perfectamente la reacción de Diels-Alder, que da el antraceno, con el anhídrido maleico y la benzoquinona. Como comprobación de que el dímero está unido en las posiciones 1 y 9 tenemos la no formación del picrato respectivo, compuesto que lo dan fácilmente el antraceno y sus derivados mono sustituidos como el bromo 9.-antraceno. Si la unión fuera por otras posiciones diferentes a la 1 y 9, debería formar el picrato, como lo da el naftaleno.

Si se acepta la fórmula quinoidea, la dimerización del antraceno presenta semejanza con la polimerización de los dienos, como el butadieno y sus derivados; solamente que el polímero, por estar formado por dos moléculas constituye un producto sencillo con lo que se facilita su estudio.

Un caso análogo se observa en la polimerización del ácido cinámico para formar el dímero o sea el ácido truxílico, comparada con

la del estiroleno en donde se produce un polimero constituido por varias moléculas.



El diantraceno fácilmente se despolimeriza por medio del calor, regenerando cuantitativamente al monómero; se vuelve a encontrar semejanza con la reversibilidad de polimerización que presenta el ácido truxílico; en cambio con los polimeros de cadena muy larga como el caucho, sometidos a la despolimerización, solamente producen pequeñas cantidades del monómero.

Los peróxidos catalizan positivamente las polimerizaciones de los dienos; es un hecho muy conocido la acción catalítica del peróxido de benzoilo en la polimerización del butadieno, isopreno, estiroleno, etc. La dimerización del antraceno se acelera en presencia del aire, se forma un fotóxido de un tipo parecido al que produce el rubreno; debería suponerse que el peróxido de benzoilo también aceleraría esta polimerización, pero no he encontrado datos positivos. Si se ha comprobado que el fotóxido se transforma en antraquinona y oxida a los disolventes reductores; desde los trabajos de Linebarger (6) se conoció la coloración amarillenta que se forma en los disolventes reductores como el CH_3OH y el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

El papel que desempeña la luz, probablemente es el de romper la para-valencia del antraceno o bien el de activar el sistema conjugado de dobles enlaces, provocando la formación del dímero y ayudando a la producción de un fotóxido si la polimerización se verifica en presencia del aire.

Se ha encontrado que con más facilidad que el antraceno, se produce diantraceno, exponiendo a luz solar, disoluciones de dihidro 1.9.-antraceno.

La polimerización va acompañada de una dehidrogenación, siendo los átomos de hidrógeno que se movilizan precisamente los de las posiciones 1. y 9. Si la polimerización se practica en presencia del aire, se forma el molóxido o fotóxido que se transforma en antraqui-

nona, actuando también sobre los disolventes reductores. Como se ve el mecanismo de esta reacción es distinto al de la poimerización del antraceno, puesto que en esta se presenta además una dehidrogenación.

Podía suponerse que el fotóxido se encargaría de dehidrogenar al dihidro 1.9.-antraceno actuando el oxígeno como *acceptor* de hidrógeno, pero el para-antraceno también se forma fuera de la presencia de aire, en donde no se produce el fotóxido ni la antraquinona; probablemente los átomos de hidrógeno en 1.9, que son los que se movilizan, hidrogenan a otras moléculas, produciendo tetrahydro-antraceno.

Según Linebarger el antraceno disuelto en sulfuro de carbono no se dimeriza (7) (8); en mis experiencias he encontrado que la polimerización se produce en sulfuro de carbono, siempre que se le haya eliminado el azufre que lleva disuelto según la técnica recomendada por Dufraisse (9), para la formación del fotóxido del dimetoxi-antraceno. He logrado también la polimerización del antraceno disuelto en nitrobenzol y en presencia del aire, encontrando que también se forma una buena cantidad de antraquinona.

En la formación de diantraceno a partir del dihidro 1.9 antraceno disuelto en alcohol metílico, he comprobado que se produce también un buen porcentaje de antraquinona; según Meyer y Eckert (10) en este disolvente solamente se forma el diantraceno. Se obtiene también el dímero acompañado de antraquinona conduciendo la polimerización en nitrobenzol.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Beilstein V 663 (1930) Fritzsche (1867).
- (2) Houben "Das Anthracen und die Anthrachinone" 133 a 139 (1929).
- (3) Linebarger J. Am. Soc. 14. 597 (1892).
- (4) Orndorff y Cameron. J. Am. Soc. 17. 661 (1895).
- (5) Bonhoeffer y Harteck "Grundlagen der Photochemie" 8. (1933).

- (6) Linebarger J. Am. Soc. 14. 600 (1892).
- (7) Linebarger J. Am. Soc. 14. 598 (1892).
- (8) Houben "Das Anthracen und die Anthrachinone" 133 (1929).
- (9) Soc. Chim. VI 1665 (1939).
- (10) Beilstein Suplemento V 308 (1930). Meyer y Eckert M 39. 250 (1918).

PARTE EXPERIMENTAL

Dimerización directa del antraceno a la luz solar

Se colocó una capa delgada de antraceno de P. F. 208-209° C. entre dos placas de cristal y se expuso a la luz solar directa y difusa. A los 68 días se le determinó P. F. y fué igual a 208° C.; a los 88 días se observó que el polvo de antraceno no presentaba color uniforme, había partes de un color más claro que el resto de la substancia, que originalmente tenía un color café intenso. Al polvo decolorado se le determinó P. F. calentando la muestra rápidamente y fué igual a 214° C. A los 104 días se disolvió en ácido acético hirviente para poder separar por diferente solubilidad al monómero del dímero, la disolución se verificó separando al polvo decolorado del resto de la sustancia y disolviéndolas por separado en ácido acético; recristalizadas las dos sustancias funden a 210° C. por lo que se pulverizaron y se colocaron nuevamente en capa delgada entre dos cristales y se expusieron a la luz solar. A los 109 días se le determinó P. F., fué igual a 210° C.

Por la experimentación anterior se concluye que el antraceno no se logró dimerizar a la luz solar en México debido a que la mayoría del tiempo se dispuso de un sol nebuloso.

Dimerización del antraceno en disolventes

a).—Disolvente: sulfuro de carbono.

Se procedió a purificar el sulfuro de carbono comercial para eliminar el azufre que lleva disuelto; esto se logra destilando el

producto en presencia de una pequeña cantidad de purpurina (bronce de cobre o polvos para dorar). El producto purificado tiene un punto de ebullición a la presión en México igual a 37° C. Se preparó una solución al 0.2% de antraceno de P. F. igual a 210° C. y se expuso a la luz solar directa y difusa. A los 57 días se le eliminó el disolvente evaporándolo al vacío, el residuo que quedó se disolvió en éter de petróleo y se filtró, dejándose evaporar lentamente el filtrado en una cápsula colocada dentro de un cuarto oscuro. Quedó una parte de sustancia, sin disolverse en el éter de petróleo y que tiene un P. F. de 240° C. Esta sustancia se disolvió en ácido acético y se filtró; quedó también un residuo insoluble. A la solución acética se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente; precipitó una sustancia que funde a 255° C.

La solución en éter de petróleo que se dejó evaporar lentamente en la obscuridad, presentó un residuo a los cinco días; a los 10 días se raspó la película de sustancia adherida a la cápsula; presentaba un tinte amarillento; funde a 190° C. y deja en el tubo capilar un anillo de sublimación de color amarillo.

b).—Disolvente: benzol.

Se preparó una solución de un gramo de antraceno en 130 c.c. de benzol; se decoloró con carbón animal y se expuso a la luz solar directa y difusa; a los 14 días presentaba un precipitado cristalino, que a los 75 días de exposición se separó por filtración; tiene un P. F. de 264 a 266° C., se disuelve parcialmente en ácido acético hirviendo; la parte insoluble funde a $258-259^{\circ}$ C. y la soluble a 265° C.

c).—Disolvente: nitrobenzol.

Se expuso a la luz solar directa y difusa una solución de 0.1 gr. de antraceno en 10 c.c. de nitrobenzol; a los 98 días de exposición no se había formado ningún precipitado, se pensó que de haberse dimerizado probablemente había quedado disuelto, por lo que se eliminó el disolvente arrastrándolo con vapor de agua; quedó un residuo que se recrystalizó en alcohol; funde a 261° C. y deja en

el tubo capilar un anillo de sublimado de color amarillo probablemente producido por antraquinona; esta sustancia quedó plenamente identificada por la prueba del oxantranol, por lo que se procedió a cuantearla, obteniéndose un porcentaje igual a 59.30. En las aguas madres en donde se recrystalizó el diantraceno, se formó un precipitado, al adicionar agua hasta enturbiamiento persistente; funde a 186° C.

POLIMERIZACION DEL DIHIDROANTRACENO EN DISOLVENTES

a).—Disolvente: alcohol etílico.

Se preparó una solución de un gramo del dihidroantraceno de P. F. igual a 110.5° C. en alcohol etílico y se expuso a la luz solar directa y difusa; a los 13 días de exposición presentó un abundante precipitado cristalino, el que se separó por filtración; tiene un P. F. igual a 221-222° C. (esta determinación se verificó en el "block" de aluminio y se calentó en tal forma que la temperatura aumentaba un grado cada diez segundos). El filtrado se dejó expuesto a la luz solar por 38 días; se volvieron a formar cristales que se separaron por filtración, quedando la solución con una coloración amarilla; los cristales tienen un P. F. de 263° C. y dejan en el tubo capilar un anillo de sublimación de color amarillo (en esta determinación de P. F. se calentó el "block" de tal manera que la temperatura aumentaba dos grados centígrados cada tres segundos). Reunidos los dos precipitados pesan 0.9 grs. que corresponden a la cantidad formada en 66 días de exposición. El filtrado se expuso nuevamente a la luz por 170 días, se formó una pequeña cantidad de cristales que se separaron por filtración; el filtrado presenta un olor intenso de acetal, por lo que se le cuantó el aldehído acético, obteniéndose una cantidad igual a 2.32 grs. por ciento. Los cristales que funden a 263° C. (calentamiento rápido) dan reacción positiva a la prueba del oxantranol para la identificación de la antraquinona, por lo que fué cuantada siendo igual a 78.60%. Los cristales

que funden de 221 a 222° C. (calentamiento lento) se disolvieron en ácido acético hirviente, la sustancia recristalizada en este disolvente tiene un P. F. de 260 a 261° C. (calentamiento rápido).

Polimerización del dihidroantraceno disuelto en alcohol etílico y fuera del contacto del aire.

Se preparó una solución de 1 gr. de dihidroantraceno en alcohol etílico y se pasó a un recipiente de cuello muy angosto y alargado, al que se le hizo el vacío por medio de la trompa y que se soldó rápidamente con ayuda del soplete; se dejó expuesta a la luz solar directa y difusa; a los 25 días no se había formado el precipitado cristalino, presentándose este hasta los 90 días en forma abundante y de color blanco. Se dejó expuesta al sol por 122 días más, o sea una exposición total de 212 días; no se observó una cantidad mayor de cristales que la formada a los 90 días, por lo que se rompió el cuello del recipiente dentro del seno del alcohol etílico. Separados los cristales por filtración, pesan 0.1258 grs. y funden de 235 a 240° C.; el filtrado se concentró a la décima parte en baño de maría, por enfriamiento se obtiene un precipitado abundante de olor aromático que separado por filtración es igual a 0.4845 grs. y funde a 96° C. El filtrado se dejó en reposo por 24 horas y se formó otra nueva porción de cristales que pesan 0.0182 grs. y funden a 92° C. Al nuevo filtrado se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente y se dejó en reposo; se formaron 0.0538 grs. de cristales que funden a 96° C.; añadiendo un exceso de agua al filtrado, para que la precipitación sea total, se obtuvo un precipitado blanco que pesa 0.0292 grs. y funde, en un 80%, a 96° C. y en un 20% a 160° C. El filtrado quedó turbio por lo que se lavó tres veces con éter, desapareciendo la turbidez; la evaporación de la capa térea deja un residuo amorfo, semi-flúido, parecido a una resina, que pesa 0.0346 grs.

La suma de las cantidades de precipitado es igual a 0.7461 grs.

Por la experimentación anterior se ve que al polimerizarse un gramo de dihidroantraceno disuelto en alcohol y al vacío, expuesto a la luz solar por 212 días, no se forma antraquinona; se produce un 12.58% de diantraceno, queda un 55.65% de dihidroantraceno que no experimenta ningún cambio, un 2.92% de dihidroantraceno impurificado por otra sustancia (probablemente tetrahydroantraceno) y un 3.46% de una sustancia amorfa (?).

POLIMERIZACION DEL DIHIDROANTRACENO EN EL ALCOHOL METILICO, COMPARADO CON LA QUE VERIFICA
EN EL ALCOHOL ETILICO

Disol- vente	Dihidro- antraeno	Exp. a la luz solar	Precipitado cristalino	Color	Cantidad grs.	P. F.	Antraquino- na formada	CH ₂ - CH=O formado
CH ₃ OH	1 gr.	27 dias	positivo	amarillo	0.8246	248-250° C.	61.6 %	
C ₂ H ₅ OH	1 gr.	27 "	positivo	amarillo verdoso	0.7662	248-250° C.	64.8 "	
CH ₃ OH		46 "	positivo	amarillo	0.1356	268-269° C.		
C ₂ H ₅ OH		46 "	positivo	amarillo verdoso	0.1384	275° C.	86.00 "	
CH ₃ OH		76 "	positivo	amarillo	0.0342	279° C.		
C ₂ H ₅ OH		76 "	positivo	amarillo verdoso	0.0488	279° C.		
C ₂ H ₅ OH		77 "						0.382 grs. %

Cantidad total de cristales formados en el seno del alcohol metilico: 0.9944 grs., y la del alcohol etilico: 0.9534 grs.

Para decidir si la oxidación del antraceno es independiente de su polimerización, se preparó una solución al 1% de dihidroantraceno de P. F. = 110.5° C., en alcohol etílico y en presencia del aire; se dejó en la obscuridad por 51 días, no se formaron cristales ni la solución tomó la coloración amarillenta, por lo que se procedió a precipitar a la substancia disuelta; esta fué igual a 0.9980 grs. con un P. F. de 110.5° C., lo que demuestra que la oxidación del antraceno va ligada a la polimerización siempre que esta se lleve en presencia del aire, y que no se produce en la obscuridad.

Para investigar la presencia de peróxidos formados en la polimerización del dihidroantraceno, se expuso al sol por 8 días una solución al 1% en alcohol etílico en presencia de aire, y se procedió a cuantear peróxidos por yodometría, encontrándose 0.00328 grs. de oxígeno activo por cada 100 ctms. cúbicos de solución.

b).—Disolvente: nitrobenzol.

Se expuso a la luz solar una solución de 0.1 gr. de dihidro 1.9.-antraceno en nitrobenzol y en presencia de aire; a los 60 días de exposición no se había formado el precipitado cristalino; este se presentó hasta los 97 días; se separó por decantación; tiene un P. F. de 275° C. Al arrastrar el nitrobenzol con vapor de agua, dejó un residuo que se recrystalizó en alcohol; funde a 275° C., deja en el capilar un anillo de sublimación de color amarillo; reunido con el anterior es igual a un 37.30% de la substancia disuelta, y contiene un 71.80% de antraquinona.

c).—Disolvente: anhídrido acético.

Se expuso a la luz solar por 145 días una solución de 1 gr. de dihidroantraceno en anhídrido acético y en presencia de aire; se formó un precipitado cristalino que funde a 270° C.; el filtrado produce otro precipitado al añadirle unas gotas de agua, funde a 190° C.; este precipitado va acompañado de otra substancia amorfa con aspecto de resina; las dos se recrystalizaron en ácido acético hirviendo, la primera funde a 275° C., y la segunda funde a la misma temperatura; añadiendo agua al filtrado de la primera se forma otro precipitado que funde a 210° C., y agregando bastante agua al nuevo

filtrado precipita otra substancia que tiene un P. F. de 110° C. Agregando agua al filtrado de la segunda se forma un precipitado que funde a 246° C. y que deja en el capilar un anillo de sublimación de color amarillo por lo que se le cuanté la antraquinona, siendo igual a 68.00%.

Disolvente	Dihidro Antraceno	Exp. luz solar	Precipitado cristalino	Color	Cantidad	P. F.	Antraqui nona formada
$C_6H_5 - NO_2$	0.1 gr.	97 días	positivo	amarillo	0.0373	275°C.	71.80%
$CH_3 - CO)_2O$	1.0 "	145 "	"	"	—	270°C.	68.00 % (en la resina)

SUMMARY

The polymerization of anthracene under the action of light has been studied, as typical of this class of reactions. This polymerization is accompanied, always, by production of photoxide.

Dianthracene is formed by illumination of dihydroanthracene. If the reaction takes place in absence of air, rate is slow. In presence of air it is accompanied by formation of photoxide which oxidizes an important proportion of product to anthraquinone.

ERRATAS NOTABLES

DEL

BOLETIN NUMERO I.

Páginas
50, 51,
52 y 53

dice:

1. 9.—dihidro-antraceno

debe decir:

9. 10.—dihidro-antraceno

Repositorio Instituto de Química UNAM