

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 2

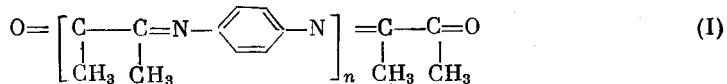
УДК 678.652

О СТРОЕНИИ ПРОДУКТА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИАЦЕТИЛА
И *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

М. Н. Широкова, А. И. Якубчик

Нами проведена работа по исследованию действия озона на полимер, полученный поликонденсацией бензила и *n*-фенилендиамина. На основании того, что в продуктах озонолиза с хорошим выходом найдены бензил, бензойная кислота и азотсодержащее вещество, сделан вывод о расщеплении озоном C=N-связи полимера и что строение его соответствует полишиффову основанию [24].

Также известно, что озоном расщепляется C=N-связь шиффовых оснований [1, 2], гидразонов [3], N-окисей некоторых гетероциклических соединений [4]. В настоящей работе реакция озонирования использована для определения строения продукта поликонденсации диацетила и *n*-фенилендиамида (ФДА). Авторы, получившие этот полимер в среде бензола и ледяной уксусной кислоты [5, 6], приписывают ему строение полишиффова основания:



n = 4—5.

Полимер такой структуры может образоваться, если взаимодействие между диацетилом и ФДА будет проходить по схеме взаимодействия карбонильной группы диацетила и аминогруппы ФДА и не будет осложнено побочными процессами.

Нами изучалось химическое строение полимера, полученного поликонденсацией диацетила и ФДА в среде диметилформамида *.

Если допустить, что в данных условиях образуется полимер структуры (I), то при действии озона на этот полимер должны быть получены продукты расщепления полимера по C=N-связи, а именно: диацетил, продукт его окисления — уксусная кислота и азотсодержащие продукты.

Озонирование полимера проводили в различных растворителях (полярных и неполярных), и во всех случаях в качестве единственного продукта получено полимерное азотсодержащее вещество в количестве, на 14—16 % превышающем навеску полимера. Полученный продукт, так же как и исходный полимер, не плавится при нагревании, растворим в муравьиной кислоте, щелочах, частично в метиловом спирте и нерастворим в воде. Данные элементарного анализа указывают на высокое содержание кислорода (30—40 %). Содержание карбоксильных групп составляет 27,4 %. ИК-спектр продукта озонирования идентичен ИК-спектру исходного полимера (рис. 1), за исключением появившейся широкой полосы с

* Условия поликонденсации рекомендованы Б. Э. Давыдовым и Ю. А. Поповым.

максимумом при 3200 см^{-1} (ОН-группа) и значительно усилившейся полосы при 1680 — 1700 см^{-1} (СО-группа), что также подтверждает появление в продукте озонирования карбоксильных групп.

При окислительной обработке продукта озонирования перекисью водорода получены двуокись углерода и водорастворимое азотсодержащее вещество. Метод высокочастотного титрования указывает на увеличение содержания карбоксильных групп до 50,7%.

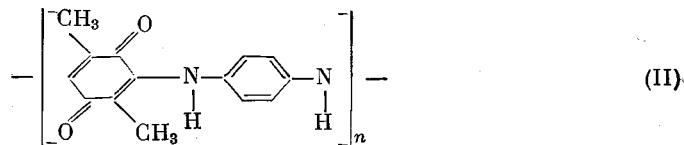
ИК-спектр подтверждает наличие карбоксильных групп — имеется широкая полоса с максимумом при 3220 см^{-1} (ОН-группа) и слабая полоса при 1700 см^{-1} (СО-группа). Кроме того, имеются полосы, которые можно отнести к поглощению NH-групп (3430 см^{-1}), C=C-групп (1600 см^{-1}), C=N-групп (1102 см^{-1}), метильных или метиленовых групп (1400 см^{-1}) [7].

В продуктах взаимодействия озона с полимером, а также в продуктах окислительной обработки перекисью водорода озонированного полимера не обнаружены вещества, которые указывали бы на наличие в полимере C=N-связи. Из этого можно заключить, что структура продукта поликонденсации диацетила ФДА не соответствует структуре полишиффова основания (I), имеющей место в случае полимера из бензила и ФДА.

Полученные результаты находятся в соответствии с известными литературными данными, указывающими на высокую склонность диацетила к реакциям конденсации и полимеризации под действием щелочных и кислых веществ [8—10]. Для диацетила особенно характерно образование димерного продукта, превращающегося в щелочной среде в *n*-ксилохинон.

Возможно, что подобные продукты образуются в условиях реакции поликонденсации диацетила и ФДА. Как показали Парини, Берлин и др. [11], хиноны конденсируются с диаминами с образованием полiamинохинонов.

В нашем случае возможно образование структуры:



В отличие от структуры I, эта структура не содержит C=N-связи, поэтому она может быть предложена для исследуемого нами полимера. Кроме того, элементарный состав структуры (II) больше соответствует экспериментальным данным, чем элементарный состав структуры (I) (табл. 1 и 2). Данные ИК-спектроскопии также находятся в соответствии с данными ИК-спектроскопии полiamинохинонов [12]. В ИК-спектре полимера имеются полосы, которые можно отнести к поглощению С=O-группы

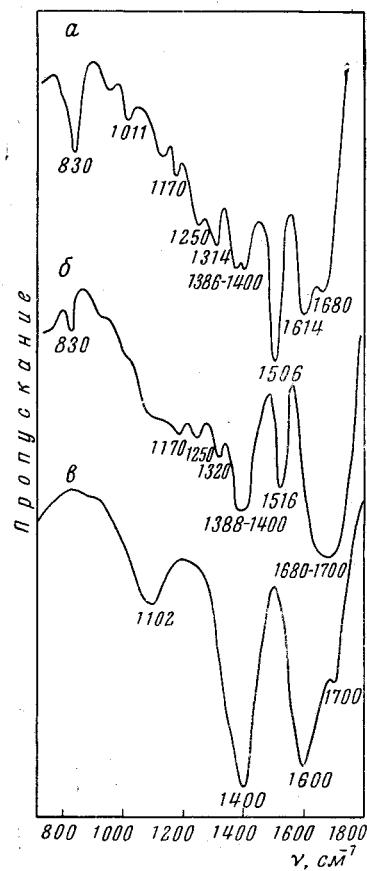


Рис. 1. ИК-спектры: *a* — полимера из диацетила и ФДА, *b* — продукта озонирования в муравьиной кислоте (растворимого в метиловом спирте), *c* — продукта озонирования, окисленного перекисью водорода

продукта следующей структуры:

(1680 cm^{-1}), 1,4-дизамещенного бензольного ядра (1614, 1506, 1170, 830 cm^{-1}), CH_3 -группы (1386—1400 cm^{-1}), NH -группы (3440—3380 cm^{-1}), но отсутствует поглощение при 1560—1580 cm^{-1} , которое в соединениях подобного типа соответствует $\text{C}=\text{N}$ -группе [13—15].

Действие озона на полимер такой структуры не приводит к расщеплению полимера; при этом происходят окислительные реакции, приводящие к образованию карбоксилсодержащих продуктов. Поэтому методом озонирования невозможно решить окончательно вопрос о структуре указанного полимера.

Экспериментальная часть

Исследуемый полимер получен поликонденсацией диацетила и ФДА в среде диметилформамида в присутствии ледяной уксусной кислоты.

33,5 г ФДА растворяют в 100 мл диметилформамида и прибавляют 26,8 г диацетила в 25 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают при 70° один час и при 100—115° три часа. Затем выливают раствор в 400 мл горячей воды, нейтрализуют едким кали, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, экстрагируют в аппарате Сокслета метиловым спиртом, затем эфиром и сушат. Получают 27,6 г аморфного порошка темно-коричневого цвета, растворимого в муравьиной и серной кислотах, диметилформамиде и нерастворимого в других растворителях.

Таблица 1
Элементарный состав полимера, полученного из диацетила и ФДА

Формула звена	Вычислено, %				Растворитель, в котором проводилась поликонденсация	Найдено, %			
	C	H	N	O(по разности)		C	H	N	O(по разности)
<chem>=C-C(=O)N(c1cccnc1)C(=O)N(c2cccnc2)C(=O)C</chem> (I)	75,93	6,37	17,70	—	Бензол *	71,72	6,68	15,17	6,43
<chem>CC(=O)c1cc(C(=O)N2Cc3cccnc3N2)cc(C(=O)N2Cc4cccnc4N2)cc1O</chem> (II)	69,98	5,03	11,66	13,33	Ледяная уксусная кислота **	72,81	6,49	15,11	5,66
						72,72	6,68	14,87	
					Диметилформамид	69,45	6,86	12,62	11,13
						69,40	6,73	12,68	

* Данные взяты из [5]. ** Данные взяты из [6].

Таблица 2
Элементарный состав продукта озонирования полимера

Объекты исследования	Растворитель, в котором проводилось озонирование	Отношение к растворителям	Найдено, %			
			C	H	N	O(по разности)
Продукт озонирования полимера	Муравьиная кислота	Нерастворимый в метиловом спирте	51,00	5,10	10,57	33,36
		Растворимый в метиловом спирте	50,93	5,21	10,48	
			42,25	5,45	12,84	39,58
	Этилацетат	Нерастворимый в этилацетате	41,99	5,22	13,08	
		Растворимый в этилацетате	43,16	4,58	10,16	
			43,30	4,91	10,21	41,83
Продукт озонирования, окисленный перекисью водорода		Растворимый в этилацетате	44,54	4,73		
			44,19	4,61		
			31,38	5,54	18,35	
			31,37	5,35	18,62	44,7

Результаты элементарного анализа приведены в табл. 1 и 2; ИК-спектр представлен на рис. 1.

Следует отметить, что элементарный состав полимера, полученного в указанных условиях, отличается от элементарного состава полимера, полученного в ледяной уксусной кислоте и в среде хорошо высущенного бензола [5, 6].

Озонирование полимера проводили: 1) в этилацетате, 2) в смеси хлороформа и метилового спирта, 3) в муравьиной кислоте.

Во втором случае озонирование проводили как смесью озона с кислородом, так и озона с аргоном.

Озонирование в этилацетате. В этилацетате полимер нерастворим и поэтому озонирование проводили в суспензии. При озонировании в указанном растворителе мы могли определить диацетил и азотсодержащие продукты, но не могли определить уксусную кислоту, так как последняя образуется при действии озона на растворитель. 0,5010 г полимера озонировали в 100 мл сухого этилацетата при 0° кислород-озонной смесью, содержащей 3,6% озона, до прекращения поглощения озона. После окончания озонирования в реакционной пробирке наряду со светло-желтым продуктом озонирования имелось небольшое количество исходного полимера. Нерастворимый в этилацетате продукт озонирования отделили от исходного полимера; выход составил 0,1268 г. Этилацетат удаляли в вакууме (5–8 мм), остаток растворили в метиловом спирте и осадили эфиrom; получено 0,1502 г светло-желтого продукта. Данные элементарного анализа обоих продуктов приведены в табл. 2. ИК-спектр поглощения их идентичен ИК-спектру поглощения продукта озонирования в муравьиной кислоте (рис. 1).

Озонирование в смеси хлороформа и метилового спирта. 0,4087 г полимера озонировали в смеси 120 мл хлороформа и 20 мл метилового спирта при –20° до полного растворения полимера. Затем растворитель удаляли в вакууме. Остаток растворяли в метиловом спирте и осаждали эфиrom. Получено 0,5088 г светло-коричневого продукта. В таких же условиях проведено озонирование смесью озона и аргона.

В предыдущих опытах мы использовали озонированный кислород, что могло создать ряд осложнений, связанных с протекающим параллельно озонолизу окислением полимера кислородом. Для устранения этого недостатка мы адсорбировали озон на силикагеле, а затем вводили его в реакцию, десорбируя током сухого аргона [16].

В результате реакции полимера с чистым озоном нами получен продукт, который по ИК-спектру и элементарному составу не отличается от продукта, полученного при действии озонированного кислорода на полимер.

Озонирование полимера в муравьиной кислоте. 0,4024 г полимера в 100 мл муравьиной кислоты озонировали при 0° до тех пор, пока цвет раствора не изменился от темно-красного до светло-желтого (5 час). Следует отметить, что увеличение времени озонирования до 8 час не привело к изменению элементарного состава продукта озонирования.

После озонирования растворитель удаляли в вакууме (5–8 мм) при 30–50° до объема 3–4 мл и остаток выливали в эфир. Выделившийся светло-коричневый продукт многократно промывали эфиrom и сушили в вакууме. Получено 0,4665 г; привес к навеске исходного полимера – 15,9%. Полученный продукт разделили на растворимую и нерастворимую в метиловом спирте фракции. Данные элементарного анализа приведены в табл. 2, ИК-спектр представлен на рис. 1.

Качественные пробы на диацетил и уксусную кислоту [17, 18] во всех использованных растворителях и в ловушке с низкой температурой (–30––40°), установленной непосредственно после реакционной пробирки, показали отсутствие этих веществ.

Окислительную обработку 0,3362 г продукта озонирования последнего опыта проводили при нагревании до 80–90° с 40 мл 7,5%-ной перекиси водорода в течение 1,5 часа в двухгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и капилляром для пропускания чистого азота. Газ отводили в ловушку с содовым раствором солянокислого гидроксиамина. Нагревание реакционной смеси проводили до полного растворения навески продукта озонирования. Затем содержимое ловушки экстрагировали эфиrom, и после сушки эфир удаляли в вакууме. Оксимов в данном случае не получено. В другом опыте окислительную обработку проводили таким же способом. После реакционной пробирки помещали ловушку с хлористым кальцием для улавливания паров воды, а затем взвешенную трубку с аскаритом. Двуокись углерода, выделившаяся во время окислительной обработки, определяли по привесу трубки с аскаритом, который составил 0,1675 г.

После окислительной обработки воду и шерекись водорода удаляли в вакууме. В остатке было получено 0,1961 г светлого хрупкого продукта, сильно поглощающего влагу; при нагревании он разлагается не плавясь. Содержание карбоксильных групп

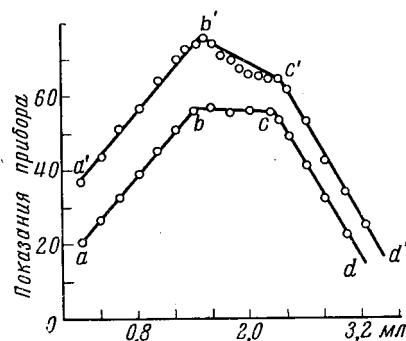


Рис. 2. Кривые высокочастотного титрования: $abcd$ — продукта озонирования полимера, $a'b'c'd'$ — продукта озонирования, окисленного перекисью водорода

составляет 50,7% (среднее значение трех определений). Качественные пробы в водном растворе после окислительной обработки показали отсутствие диацетила и уксусной кислоты.

После окислительной обработки в части водного раствора избыток перекиси водорода разложили платиновой чернью, а водный раствор подвергли распределительной хроматографии [19]. Получен пик, соответствующий только одной кислоте, которая вымывается чистым бутиловым спиртом.

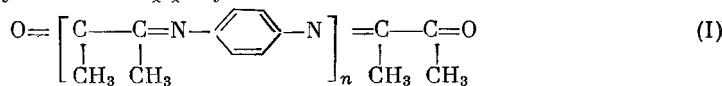
Определение карбоксильных групп в продукте озонирования и в окисленном перекисью водорода продукте озонирования проводили на высокочастотном титромере системы «Пунгор». Для определения использован метод обратного титрования, так как последний дает более четкие эквивалентные точки перехода [20]. 10—20 мг вещества растворяли в избытке 0,1 н. раствора едкого калия так, чтобы на обратное титрование этого избытка расходовалось ~1 мл 0,1 н. соляной кислоты. При сильном перемешивании из микробюретки поршнями по 0,1 мл прибавляли 0,1 н. соляную кислоту и фиксировали при этом показания микроамперметра. Ход титрования (рис. 2) представляет ломаную кривую *abcd*, обозначенную пересечением трех прямых, характеризующих изменение электропроводности раствора титрования. Отрезок *ab* соответствует титрованию избытка щелочи, отрезок *bc* — карбоксильных групп, отрезок *cd* — характеризует появление в растворе избытка кислоты.

Образцы продуктов были приготовлены в виде таблеток с KBr, и их ИК-спектры были сняты на приборе ИКС-14 (призмы из LiF и NaCl). Концентрация исходного полимера и продукта озонирования составляла 3,6 мг на 2 г KBr, продукта окисления — 3,0 мг на 2 г KBr.

Выводы

Методом озонирования изучали химическое строение продукта поликонденсации диацетила и *p*-фенилендиамина.

Результаты озонирования свидетельствуют о том, что структура полимера не соответствует полипиффову основанию



Ленинградский государственный
университет им. А. Н. Жданова

Поступила в редакцию
20 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Riebel, R. E. Erickson, C. J. Abshire, P. S. Bailey, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1801, 1960.
2. A. E. Miller, J. Organ. Chem., **26**, 2327, 1961.
3. R. E. Erickson, A. H. Riebel, A. M. Reader, P. S. Bailey, Liebigs Ann. Chem., **653**, 129, 1962.
4. E. I. Morigoni, F. A. Spano, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 38, 1964.
5. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., **5**, 321, 1963.
6. Ю. А. Попов, Диссертация, 1963.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
8. O. Diels, W. M. Blanchard, H. Neuden, Ber., **47**, 2359, 1914.
9. O. Diels, H. Lost, Ber., **35**, 3293, 1902.
10. G. W. Willfang, пат. ФРГ 932701; РЖХим, 1957, 24820 п.
11. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **3**, 402, 1961.
12. Ю. В. Киссин, Г. М. Пшеницына, Высокомолек. соед., **5**, 1069, 1963.
13. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, **139**, 605, 1961.
14. Шкода, Шурц, Байдер, Химия и технол. полимеров, 1960, № 9, 43.
15. H. Fritzsché, W. Schulze, G. Letsch, Z. Chem., **2**, 357, 1962.
16. Y. K. Wei, R. J. Cvetanovic, Canad. J. Chem., **41**, 913, 1963.
17. Ф. Файгль, Капельный анализ органических веществ, М., 1962, стр. 277, 302, 643.
18. К. Бауэр, Анализ органических соединений, М., 1953, стр. 210.
19. А. И. Якубчик, С. К. Зыков, Ж. прикл. химии, **29**, 1591, 1956.
20. В. А. Заринский, И. А. Гурьев, Заводск. лаб., **29**, 1157, 1963.
21. М. Н. Широкова, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., **7**, 1641, 1965.

ABOUT THE CONSTITUTION OF DIACETYL AND *p*-PHENYLENEDIAMINE POLYCONDENSATION PRODUCT

M. N. Shirokova, A. I. Yakubchik

Summary

Studying of the structure of diacetyl and *p*-phenylenediamine polycondensation was carried out by means of ozonization technique. The experimental data obtained in combination with IR-spectra and elementary analysis point out that considered structure of the polymer as Schiff's base is erroneous.