

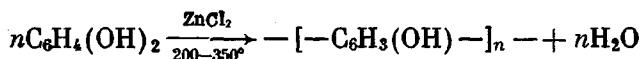
УДК 541.64:678.742

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСИФЕНИЛЕНОВ

*Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Л. П. Голубовская,
Т. Л. Зосименко*

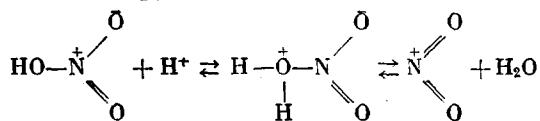
В полимерах с системой сопряженных кратных связей наличие развитого сопряжения определяет специфические, физические и химические свойства этих полимеров. Повышенный интерес химиков к этим веществам обусловлен, в первую очередь, их специфическими электрофизическими, а также термическими свойствами. Поэтому основное внимание исследователей, работавших в этой области, было направлено на изучение вышеуказанных свойств. Особенности же химических свойств и химические превращения полисопряженных полимеров изучались сравнительно слабо.

Данная работа посвящена изучению возможности получения нитро-нитрозо- и аминопроизводных полиоксифениленов (ПОФ), недавно полученных авторами [1] из двухатомных фенолов по реакции:



Некоторые характеристики исходного ПОФ, синтезированного из гидрохинона, приведены в табл. 1. Нитрование ПОФ проводили слабой азотной кислотой (40, 45, 50 и 55 %-ной) и нитрующей смесью (мольное соотношение $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1,2 - 1,4$).

Ион нитрония из азотной кислоты образуется только в кислой среде, поскольку гидроксильная группа как таковая отщепляться не может:

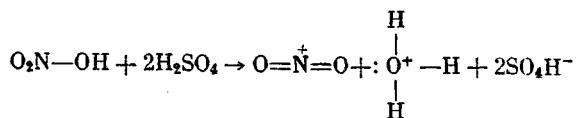


Нитрующее действие смеси азотной и серной кислот (нитрующая смесь) значительно сильнее, чем одной азотной кислоты. Это объясняется тем, что

Таблица 1
Свойства исходного ПОФ

Структурное завено ПОФ	Элементарный состав, %						Гидроксильное число, %		ЭПР, спин/г	
	найдено			вычислено			найдено	вычислено		
	C	H	(по разн.)	C	H	O				
	77,84	4,95	17,21	78,26	4,34	17,40	19,7	18,48	$1,9 \cdot 10^{18}$	

при добавлении конц. H_2SO_4 концентрация NO_2^+ -катиона сильно повышается [2, 3]:



Реакцию нитрования проводили по следующей методике. Исходный ПОФ помещали в трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и капельной воронкой, и очень медленно, при хорошем перемешивании, добавляли нитрующую смесь, предварительно охлажденную до 8–10°.

Таблица 2
Влияние концентрации азотной кислоты на выход полинитрооксифениленов
(5–8°, продолжительность 3 часа)

Образец, №	Нитрующая смесь	Выход нитро- производных ПОФ, вес. % от исходного	Содержание азота в полимере, % *	Соотношение азот : цикл по данным элементар- ного анализа
1	50 %-ная HNO_3	106	2,52	1 : 6
2	45 %-ная HNO_3	109	3,06	1 : 4
3	50 %-ная HNO_3	116	4,28	1 : 3
4	50 %-ная HNO_3 **	126	8,09	3 : 4
5	$HNO_3 + H_2SO_4$ (1 : 1,2)	132	8,19	3 : 4
6	$HNO_3 + H_2SO_4$ (1 : 1,4)	123	6,19	1 : 2

* Теоретическое содержание азота при одной нитрогруппе в звене 10,22%.

** Большие потери при обработке опыта.

Ввиду того что повышение температуры реакции способствует протеканию побочной реакции — окислению, нитрование ПОФ проводили при низких температурах (не выше 10°).

По окончании нитрования реакционную смесь выливали в охлажденную воду. Затем полимер отфильтровывали и отмывали от кислоты дистиллированной водой. Обработанные таким образом полинитрооксифенилены сушили при 60° в вакууме до постоянного веса.

Исследовали влияние условий реакции на количество вводимых в полимер нитрогрупп.

Как видно из данных табл. 2, наилучшие результаты наблюдались при использовании нитрующей смеси, в которой мольное соотношение $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1,2$. При этом мы получили полимер, в котором, по данным элементарного анализа, содержится 8,19% N, т. е. практически в каждом элементарном звене один атом водорода замещен на группу NO_2 .

При нитровании 40 %-ной азотной кислотой был получен полимер, в котором содержалось 2,52% азота, т. е. немного больше, чем одна нитрогруппа на шесть элементарных звеньев (теоретически должно содержаться 2,35% N). Скорее всего в этом случае нитруются только низкомолекулярные фракции.

Таким образом, продукты реакции содержат небольшое количество невошедшего в реакцию ПОФ и полинитрооксифенилены.

Повышение температуры реакции до 50°, как и следовало ожидать, способствовало протеканию побочной реакции окисления (наблюдалось бурное выделение двуокиси азота) и соответственно уменьшению выхода нитропроизводных ПОФ.

Полинитрооксифенилены были получены в водной среде при действии азотистой кислоты следующим образом. К раствору, содержащему эквимолекулярные количества полимера и едкого натра, добавляли нитрат

натрия (в небольшом избытке). Затем при перемешивании к смеси приливали по каплям концентрированную H_2SO_4 в количестве, достаточном для нейтрализации $NaOH$, выделения из нитрита азотной кислоты и создания кислой реакции, так как известно, что нитрозоний-ион NO^+ образуется при действии сильных кислот на азотистую кислоту:



Изучалось влияние условий реакции на выход нитрозопроизводных ПОФ (температуры и продолжительности реакции, мольного соотношения ПОФ : $NaNO_2$).

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции на выход полинитрооксицифениленов
(0—5°, мольное соотношение ПОФ : $NaNO_2$ = 1 : 3)

Образец, №	Продолжительность реакции, часы	Выход продукта реакции, вес. % от исходного	Содержание азота, % *	Соотношение азот : цикл (по данным элементарного анализа)
1	1	109	4,48	1 : 3
2	2	115	6,22	1 : 2
3	4	113	6,20	1 : 2
4	6	114	6,19	1 : 2
5	8	110	4,62	1 : 3

* Теоретическое содержание азота при одной нитрозогруппе в звене 11,57%.

Температуру реакции варьировали от 0 до 50°, продолжительность — от 1 до 8 час., соотношение ПОФ : $NaNO_2$ от 1 : 0,5 до 1 : 10.

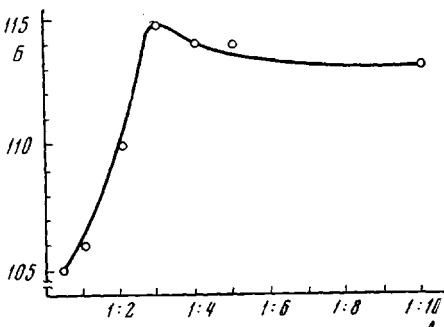
Продолжительность реакции особого значения не имеет; максимальная степень замещения достигается в первые два часа. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции практически не влияет на выход полинитрооксицифениленов (табл. 3.).

Незначительное уменьшение выхода продукта реакции (образец 5, табл. 3) можно, вероятно, объяснить частичным окислением.

Оптимальные выходы нитрозированных ПОФ получены при 0—5°. Повышение температуры неизменно вело к интенсивно протекающей реакции окисления.

Максимальный выход нитрозированного полимера получен при мольном соотношении ПОФ : $NaNO_2$ = 1 : 3 (см. рисунок).

Как показали исследования, максимальный выход продуктов после нитрозирования ПОФ при оптимальных условиях (0—5°, продолжительность 2 часа, мольное соотношение ПОФ : $NaNO_2$ = 1 : 3) составляет 115%. Содержание азота в этом полимере 6,22%, что соответствует одной нитрозогруппе на два элементарных звена (теоретически при таком соотношении должно быть 6,57% азота).

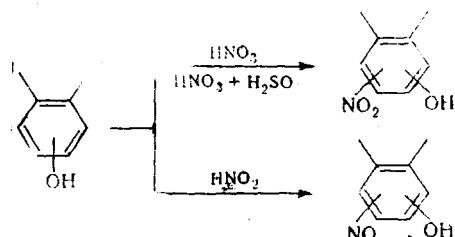


Влияние мольного соотношения ПОФ : $NaNO_2$ (A) на нитрозирование полинитрооксицифениленов (0—5°, продолжительность реакции 2 часа). B — Выход продукта реакции, вес. % от исходного

Таблица 4
Элементарный состав полученных производных ПОФ

Полимер	Соотношение азот : цикл	Элементарный состав, %							
		найдено				вычислено			
		C	H	O (по разности)	N	C	H	O	N
1. Образец 5 (табл. 2)	3 : 4	59,42	2,83	29,56	8,19	57,26	2,58	31,81	8,35
2. Образец 2 (табл. 3)	1 : 2	68,25	3,39	22,14	6,22	67,60	3,28	22,53	6,57

Таким образом, общее направление реакций нитрования и нитрозирования ПОФ можно изобразить следующим образом:

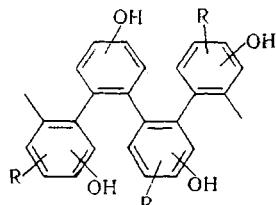


Найденный элементарный состав полученных образцов имеет хорошую сходимость с вычисленным для структур, принимаемых для нитро- и нитрозопроизводных и согласуется с наблюдающимся увеличением веса (табл. 4).

В ИК-спектрах полученных нитро- и нитрозопроизводных наряду с полосами поглощения, характерными для исходных ПОФ, есть полосы, обусловленные колебаниями связей C—NO₂ и C—NO. Полосы поглощения 1545 и 1340 cm^{-1} следует, очевидно, отнести к колебаниям C—NO₂, а полосы в области 1800—1600 cm^{-1} — к валентным колебаниям C—NO [4]. Исходный полиоксифенилен не плавится без разложения, нитрозопроизводный ПОФ плавится при 340—350°. Термическая стабильность производных ниже стабильности исходных полимеров. Растворимость полимеров с введением групп —NO₂ и —NO увеличивается.

Введением нитро- и нитрозогрупп в полимер практически не влияет на электрические и магнитные свойства исходных ПОФ (значение ЭПР для нитрозопроизводных ПОФ — $0,82 \cdot 10^{18}$ спин/г, а для нитрозо — $0,88 \cdot 10^{18}$ спин/г).

Структуру полученных нитро- и нитрозополиоксифениленов можно представить следующим образом:



где R: —NO₂ или NO. Аминопроизводные полиоксифениленов получали различными способами.

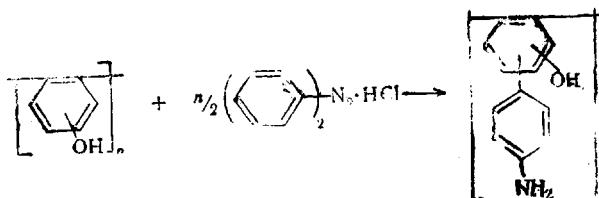
Аминофенилирование полиоксифениленов. Взаимодействием азобензолхлоргидрата с полиоксифениленами были синтезированы новые полимеры, не описанные в литературе. В общем виде эту реак-

Таблица 5

Свойства полинаминооксифенилена

Структура звена полимера	Растворимость в ДМФ, %	T, °C	Элементарный состав, %							
			найдено				вычислено			
			H	C	N	O	H	C	N	O
	76	262	4,91	76,83	5,5	12,76	4,72	78,51	5,1	11,69

цию можно представить следующим образом:



Реакцию проводили в запаянных ампулах. Азобензол загружали в ампулу, расплавляли и насыщали хлористым водородом до тех пор, пока цвет содержимого ампулы не изменялся от светло-оранжевого до темно-коричневого. Затем в расплав добавляли необходимое количество полимера и ампулу запаивали. Нагревание осуществляли по следующему режиму: 100° — 1 час, затем 150° — 2,5 часа и 200° — 2 часа. Полученные продукты реакции черно-фиолетового цвета подвергали обработке с целью очистки полимеров от побочных продуктов — непрореагировавшего азобензола и HCl. Содержимое ампулы многократно кипятили с разбавленной соляной кислотой, в которой растворяются продукты побочных реакций. При кипячении раствор соляной кислоты окрашивается в голубовато-фиолетовый цвет; обработку проводили до тех пор, пока раствор после кипячения не оставался бесцветным. Затем полимер подсушивали и кипятили в бензиле для удаления непрореагировавшего азобензола. По удалении последнего полимер промывали водным раствором амиака и дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl⁻ и сушили в вакууме при 60—70° до постоянного веса. Варьировали соотношение реагирующих веществ. Из 6,9 г полиноксифенилена и 13,65 г азобензола было получено 10,22 г продукта реакции.

В полученном в данных условиях полимере, судя по привесу, одна аминофенильная группа приходится приблизительно на две оксифенильные. Так, если считать, что в данном образце полиноксифенилена одна аминофенильная группа приходится на две оксифенильных, то при диаэтилировании 0,15 г полимера и последующем разложении диазосоединения должно выделяться теоретически 13,44 мл азота, а выделилось 12,1 мл. Некоторые характеристики данного образца приведены в табл. 5.

Наличие в полимере аминогрупп подтверждают характерные полосы поглощения, связанные с колебанием C—N и —NH₂.

Аминирование бромированных полиноксифенилена. Замена атомов галоида в галоидированной ароматике на аминогруппу с помощью амидов щелочных металлов в жидким амиаке протекает, как известно [5], через промежуточное образование дегидробензолов. В случае бромированного полиноксифенилена можно предположить протекание реакции следующим образом:

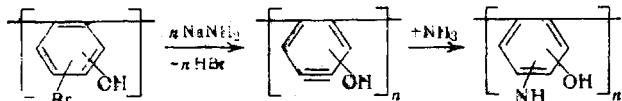


Таблица 6

Аминирование бромированных полиоксифениленов

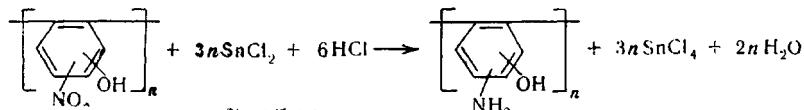
Структура звена исходного полимера	Структура звена полученного полимера	Выход, % от теоретич.	Растворимость в ДМФ, %	Диазотирование, мл N ₂ /0,15 г полимера	
				вычислено	найдено
		92	100	31,36	28,31
		97,4	100	28,42	26,11

Использовавшийся для аминирования образец бромированного полимера содержал приблизительно один атом брома в каждом ядре.

Аминирование осуществляли в колбе при хорошем перемешивании. Вначале получали амид натрия взаимодействием натрия с жидким аммиаком. В жидкый аммиак небольшими порциями вводили натрий. Раствор темнел. После внесения последней порции натрия и окончания образования амива натрия раствор светлел. Далее в раствор вводили частями полимер и после внесения последней порции содержимое колбы перемешивали в течение 3 час. при -33° . По окончании опыта и полного испарения аммиака остатки амива натрия разлагали водой и водным раствором HCl⁻. После отмычки от HCl полимер сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

В одном из образцов полиоксифенилена оксигруппу замещали на оксиэтильную. Некоторые результаты аминирования и характеристики продуктов приведены в табл. 6.

Восстановление полинитрооксифениленов. Ароматические амины можно легко получить восстановлением нитросоединений. Нами использовался один из наиболее простых и эффективных методов — восстановление с помощью хлористого олова и HCl:



Образец полинитрооксифенилена, использовавшийся для восстановления, содержал несколько менее одной нитрогруппы на ядро.

Восстановление проводили в колбе при интенсивном перемешивании. В колбу помещали взвесь необходимого количества полимера в концентрированной соляной кислоте, взятой в количестве, составляющем $\frac{3}{4}$ от рассчитанного. После этого в колбу из капельной воронки медленно прикалывали раствор необходимого количества хлористого олова в $\frac{1}{4}$ части расчетного количества соляной кислоты. Содержимое колбы доводили до кипения и кипятили в течение 2,5 час. По окончании содержимое колбы фильтровали, осадок многократно промывали горячей соляной кислотой, водой, водным аммиаком и чистый полимер сушили в вакууме при $0-70^{\circ}$ до постоянного веса. Выход продукта реакции составлял $\sim 70\%$, считая на исходный полимер.

В одном из опытов вместо концентрированной соляной кислоты применяли ледяную уксусную кислоту, насыщенную необходимым количеством хлористого водорода. Выход продукта реакции $\sim 70\%$.

По результатам диазотирования полимеры содержат несколько менее одной аминогруппы на ядро.

Полиаминооксифенилены по свойствам отличаются от исходных полиоксифениленов. Они частично растворимы в кислотах. Полиаминооксифенилены обладают ингибирующим действием. Так, они препятствуют тер-

мической полимеризации стирола. Некоторые образцы задерживают полимеризацию его при 120° до 1,5 часа.

Взаимодействием полиаминооксифениленов с хлороформом и щелочью синтезированы высокомолекулярные изонитрилы. В спектрах полимеров в области 2130—2145 см⁻¹ обнаруживаются полосы поглощения, характерные для изонитрильной группы и отсутствуют полосы, специфичные для колебаний NH₂-групп. Следует отметить повышенную электропроводность полимерных изонитрилов, по сравнению с полиаминооксифениленами, из которых они были получены. Проводимость одного из образцов полиаминооксифенилена, имеющего электропроводность при 20° менее 10⁻¹⁴ ом⁻¹ · см⁻¹, после перевода его в изонитрил увеличилась более чем на два порядка. Повышение электропроводности можно объяснить, вероятно, улучшением межмолекулярного переноса зарядов, вследствие наличия в полимере очень полярных изонитрильных групп.

При прогреве полиизонитрилоксифениленов при 200—250° в присутствии и в отсутствие хлористого цинка они переходят в неплавкие и нерасторимые полинитрилоксифенилены.

Выводы

1. Синтезированы нитро-, нитрозо- и аминозамещенные полиоксифенилены.
2. Введение заместителей повышает растворимость и уменьшает термическую стабильность полиоксифениленов.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
10 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Высокомолек. соед., A9, 1293.
2. A. W. Hoffmann, Muspratt, Liebigs Ann. Chem., 57, 214, 1846.
3. А. И. Титов, Диссертация, 1941.
4. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
5. J. D. Roberts, H. E. Simmonds, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3290, 1953.

SYNTHESIS OF NITROGEN CONTAINING POLYOXIPHENYLENES

*Ya. M. Paushkin, O. Yu. Omarov, L. P. Golubovskaya,
T. L. Zostmenko*

Summary

Nitrogen substituted polyoxiphthalenylenes have been synthesized from diatomic phenoles. Nitration has been carried out by means of nitric acid and with mixture HNO₃ + H₂SO₄. Aminated polyoxiphthalenylene have been obtained by reduction of polynitrooxiphthalenylenes by treating of polyoxiphthalenylenes with sodium amide and by reaction of polyoxiphthalenylenes with azobenzene.