

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541.64:512.954

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (АЦЕФЕНОВ)

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Григорьева Л. Г.,
Дворикова Р. А., Коршак В. В., Тепляков М. М.

Химическим анализом полифениленов, синтезированных полицикло-конденсацией *n*-диацетилбензола и 4,4'-диацетилдифенилоксида с ацетофеноном (ацефеном), показано наличие в полимере дефектных дипноновых фрагментов и концевых кетальных и ацетильных групп. При окислении ацефена KMnO_4 дипноновые фрагменты и концевые кетальные группы окислены до карбоксильных. Окисленный ацефен ($M_n=6000$) содержал ~6 карбоксильных и 6 ацетильных концевых групп. Исследованы термические и термомеханические характеристики ацефенов до и после окисления и показано влияние дефектных структур на указанные характеристики.

Ранее для установления структуры и оценки содержания дефектных звеньев в полифениленах, синтезированных реакцией полицикло-конденсации ацетилароматических соединений [1–3], применяли методы физико-химического анализа. В настоящей работе предпринята попытка количественно оценить дефектные группы в указанных полимерах путем химического анализа.

В качестве объекта исследования взяты полифенилены, полученные полицикло-конденсацией 4,4'-диацетилдифенилоксида и ацетофенона (ацефен-1) и *n*-диацетилбензола и ацетофенона (ацефен-2). Известно, что одновременно с основной реакцией поликонденсации происходит димеризация ацетильных групп с образованием в цепи дипноновых (α -метилхалконовых) фрагментов, которые наряду с непрореагировавшими концевыми ацетильными и кетальными группами могут оказывать заметное влияние на свойства полимеров и особенно на их тепло- и термоокисильную устойчивость.

Исходные вещества. Полифенилены марки «Ацефен» получали по методике, описанной в работах [1, 3]. Для полимеров определяли молекулярную массу, приведенную вязкость, элементный анализ и растворимость.

Получение ацефенов с карбоксильными и карбометоксильными группами. Окисление ацефенов проводили согласно методике [4, 5]. Для окисленных ацефенов определяли элементный анализ, кислотное [6] и юдное числа и растворимость.

Полифенилы с карбометоксильными группами получали обработкой окисленного ацефена в растворе пиридина раствором диазометана в толуоле при 60°. Полимер выделяли высаживанием в этанол, фильтровали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 60°. Содержание метоксильных групп в ацефене определяли по методу Цейзеля в растворе фенола [7].

Декарбоксилирование окисленного ацефена вели в конденсационной пробирке в токе аргона с равномерным подъемом температуры до 400° в течение 2 час. Декарбоксилированный продукт растворяли в ДМФ и высаживали в воду.

Молекулярные массы ацефенов определяли эбулиоскопически в хлороформе.

ИК-спектрометрический анализ проводили на приборе UR-20; динамический ТГА ацефенов – на электронных термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция) в атмосфере гелия при скорости нагревания 5 град/мин.

В табл. 1 приведены некоторые свойства растворимых в бензole и хлороформе полифениленов, полученных поликонденсацией 1,4-диацетилбен-

Таблица 1

**Некоторые характеристики ацефенов, полученных полициклоконденсацией
n-диацетилбензола и 4,4'-диацетилдифенилоксида с ацетофеноном**

Аце- фен, №	Исходное диацетил- ароматическое сое- динение	Количество молей ацето- фенона на 1 моль диаце- тиларомати- ческого сое- динения	$\eta_{\text{пр}},$ $\frac{\text{д.л}}{\text{г}}$ (в CHCl_3)	\bar{M}_n (збульюско- пнический в CHCl_3)	Найдено, %		Иодное число г иода/ 100 г
					C	H	
1	<i>n</i> -Диацетилбензол	1,6	0,08	1340	86,89	5,55	65,2
2	То же	0,8	0,16	3000	90,02	5,74	103,0
3	4,4'-Диацетилди- фенилоксид	1,6	0,08	1540	85,26	5,15	76,0

зола и 4,4'-диацетилдифенилоксида с ацетофеноном в присутствии этил-ортотформиата и сухого HCl. С увеличением молекулярной массы полифенилена на основе *n*-диацетилбензола и ацетофенона величина иодного числа (и.ч.) возрастает, что можно объяснить увеличением степени незавершенности реакции циклоконденсации при уменьшении мольной доли ацетофенона в смеси исходных мономеров.

Так как некоторые кетоны могут присоединять бром вследствие образования енольных форм [8], то для сравнения нами были определены и.ч. некоторых мономерных соединений, содержащих ацетильные и кетальные группы: ацетофенона, *n*-диацетилбензола, 4,4'-диацетилдифенилоксида, этилового кетала ацетофенона и дипнона (α -метилхалкона). Иодные числа, вычисленные при условии полного перехода кетонной формы в енольную и присоединения двух атомов брома по связи C=C, несколько меньше и.ч., найденных экспериментально по методике [9]. Следовательно, наряду с присоединением брома по месту кратных углерод-углеродных связей, идет некоторое избыточное присоединение брома к молекуле исходного мономера. Поэтому найденные значения иодных чисел для полифениленов могут служить только для сравнительной оценки незавершенности реакции циклоконденсации.

Для количественной оценки содержания карбонильных групп ацефены обрабатывали 2,4-динитрофенилгидразином [9]. По количеству азота (6,82%), найденному в 2,4-динитрофенилгидразоне полифенилена (табл. 1, полимер 2), рассчитано, что молекула ацефена ($\bar{M}_n=3000$) содержит в среднем пять карбонильных групп.

Известно, что при взаимодействии ненасыщенных соединений, содержащих двойную углерод-углеродную связь, с диазометаном образуются пиразолины с количественным выходом [10]. Этот метод используют в органической химии для количественного определения двойных связей. При обработке ацефена ($\bar{M}_n=3000$) диазометаном в растворе бензола был получен продукт, содержащий 2,02% азота. По количеству азота рассчитано, что молекула исходного ацефена содержит около двух связей C=C. Это может быть обусловлено наличием в цепи полифенилена двух дипновых фрагментов. На основании найденных величин и.ч. (103), количества ацетильных групп (~3) и дипновых группировок (~2) вычислено, что ацефен с $\bar{M}_n=3000$ (табл. 1, полимер 2), по-видимому, содержит около четырех кетальных групп.

Таким образом, на основании химического анализа функциональных групп установлено, что, наряду с концевыми ацетильными и кетальными группами, ацефен содержит связи C=C.

Метод окисления перманганатом калия может быть использован не только для окисления кратных углерод-углеродных связей, но и для окисления разветвленных алкилароматических соединений до соответствующих ароматических карбоновых кислот [10]. Поэтому окисление ацефенов осуществляли по методике [4, 5]. Полученные после окисления про-

дукты представляли собой порошки светло-желтого цвета, растворимые в пиридине, диоксане и ДМФ. Свойства окисленных ацефенов приведены в табл. 2.

Плохая растворимость окисленных полифениленов в спирте, бензоле и хлороформе не позволила определить их молекулярную массу методом эбулиоскопии. Однако на примере метилового эфира окисленного ацефена (табл. 2, полимер 2), полученного обработкой окисленного продукта

Таблица 2

Некоторые характеристики окисленных ацефенов

Ацефен, № *	Найдено, %		Кислотное число, мг КОН/г	Иодное число г иода/100 г	Температура размягчения в капилляре, °С	Выход, %
	C	H				
1	84,62	5,37	51	32	220–235	49
2 **	84,08	5,12	66	30	250–265	47
3	81,35	4,81	40	40	180–220	30

* Порядковые номера полимеров соответствуют номерам в табл. 1.

** Метиловый эфир окисленного ацефена имел элементный анализ: С 87,51, Н 5,66%; метоксильных групп — 2,98%; т. размягч. 235–242°, $\bar{M}_n = 6000$. Растворимая в спирте фракция окисленного ацефена (выход 27,3%), выделенная высаживанием в воду, имела элементный анализ: С 83,2, Н — 5,00%, кислотное число — 60 мг КОН/г, т. размягч. 125–140°.

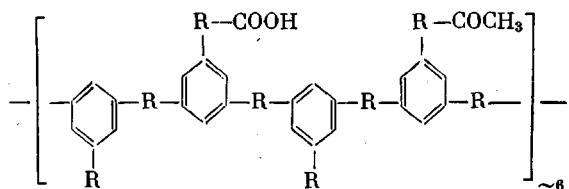
диазометаном, было установлено, что в отличие от окисленного ацефена его метиловый эфир хорошо растворялся в хлороформе и бензоле и имел $\bar{M}_n = 6000$ (эбулиоскопически в хлороформе).

Данные сравнительного анализа функциональных групп в исходном и в окисленном ацефене показали, что после обработки диазометаном исходного ацефена продукт реакции содержал 2,02% азота, а окисленный ацефен, обработанный диазометаном, практически не содержал азота, т. е. двойные углерод-углеродные связи практически полностью отсутствуют в окисленном ацефене.

По данным ИК-спектров (рис. 1), в окисленном ацефене отсутствуют полосы поглощения в областях 1220 и 1660 см^{-1} и три полосы в области 1040, 1200 см^{-1} , характерные для карбонильной группы дипнонового фрагмента и кетальной группы соответственно, причем появляется полоса поглощения в интервале 3300–3500 см^{-1} , характерная для OH-группы карбоксила [11].

В метиловом эфире окисленного ацефена, как и следовало ожидать, наряду с полосой поглощения связи C=O ацетильной группы (1680 см^{-1}) появляется полоса поглощения в области 1720 см^{-1} , которая характеризует карбонильную группу в сложном эфире.

Итак, на основании данных элементного и функционального анализов структурную формулу элементарного звена окисленного продукта (табл. 1, полимер 2) в общем виде можно представить следующим образом:



Увеличение молекулярной массы метилового эфира окисленного ацефена ($\bar{M}_n = 6000$) по сравнению с молекулярной массой исходного ацефена ($\bar{M}_n = 3000$), полученного полициклоконденсацией *n*-диацетилбензола и ацетофенона, по-видимому, можно объяснить тем, что происходит фрак-

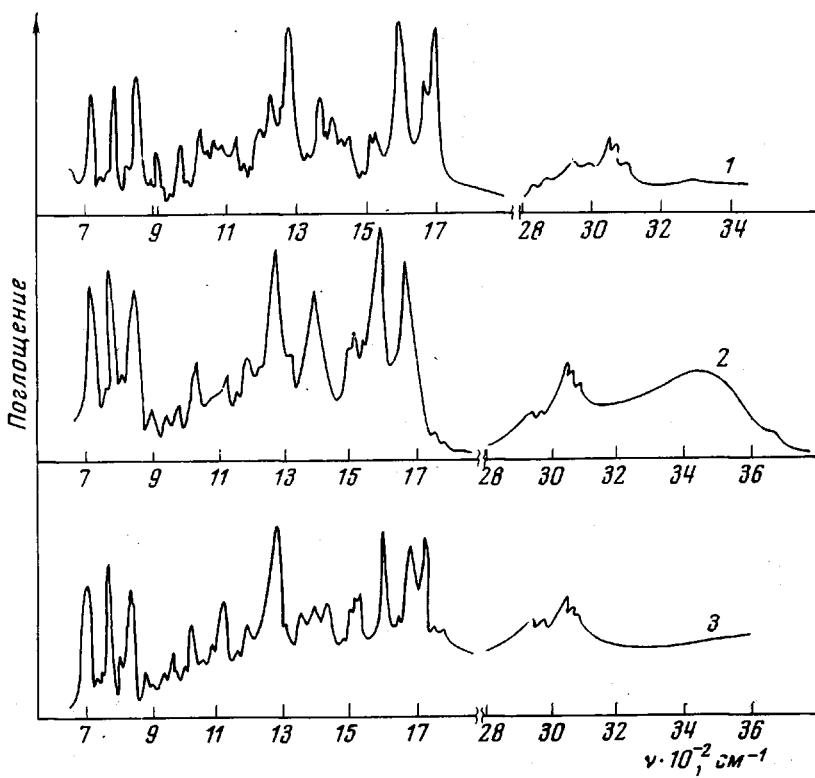


Рис. 1. ИК-спектры ацефенов. Здесь и на рис. 2, 3: 1 – полимер, полученный поликонденсацией ацетофенона и *n*-диацетилбензола; 2 – химическим окислением полимера 1; 3 – обработкой полимера 2 диазометаном

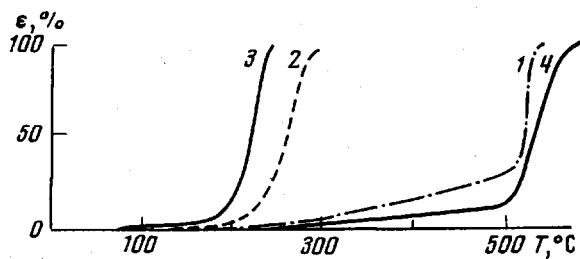


Рис. 2. Термомеханические кривые ацефенов; 4 – полимер 2 после термообработки

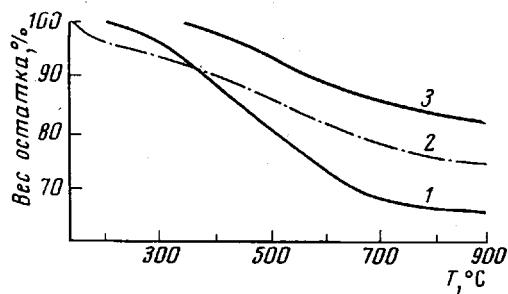


Рис. 3. Кривые ТГА ацефенов в атмосфере гелия

ционирование продуктов при выделении окисленного ацефена высаживанием его пиридинового раствора в этанол и при выделении метилового эфира окисленного ацефена высаживанием его бензольного раствора в метанол.

Декарбоксилированием окисленного ацефена в атмосфере аргона с равномерным подъемом температуры до 400° в течение 2 час. получен твердый неплавкий и нерастворимый продукт в отличие от плавкого и растворимого олигофенилена бездефектной структуры [10], полученного поликонденсацией смеси *n*-диэтинилбензола и фенилацетилена с последующим окислением и декарбоксилированием окисленного олигофенилена по аналогичной методике [13].

Из термомеханических кривых сжатия (рис. 2) видно, что окисленный ацефен (кривая 2) и его метиловый эфир (кривая 3) полностью размягчаются при 240—270 и 200—220° соответственно, а исходный ацефен (кривая 1) имеет небольшие деформационные изменения вплоть до температуры его термического разложения, что связано с дальнейшей поликонденсацией за счет взаимодействия функциональных групп в условиях сжатия термомеханических кривых. Окисленный ацефен, нагретый до 400° в инертной атмосфере, не претерпевает значительных деформаций вплоть до температуры термического разложения (кривая 4).

Термическую деструкцию всех полученных ацефенов изучали методом динамического ТГА в инертной атмосфере при нагревании до 900° со скоростью 5 град./мин. Образец окисленного ацефена (рис. 3, кривая 2) начинает терять в весе при температуре ~150°, что связано с началом процесса декарбоксилирования. Начало потерь в весе у ацефена, полученного поликонденсацией *n*-диацетилбензола и ацетофенона, наблюдается при 200°, а при 400° потери в весе составляют 10% (кривая 1). Неплавкий ацефен, полученный нагреванием окисленного ацефена до 400°, имеет достаточно высокую термическую устойчивость (начало потери в весе при 350°) и малые потери в весе при 900° (~15%).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Авт. свид. 302022, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 36, 211.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., Б14, 800, 1972.
3. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Докл. АН СССР, 208, 1360, 1973.
4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Л. А. Родивилова, Л. Г. Григорьева, Авт. свид. 394392, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 34, 84.
5. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1488.
6. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 87.
7. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967, стр. 148.
8. Г. Майер, Анализ и определение строения органических веществ, Научно-техническое изд-во Украины, 1935, стр. 606.
9. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963, стр. 291, 452.
10. Общий практикум по органической химии, «Мир», 1965, стр. 536, 332.
11. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
12. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1488.
13. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Л. Г. Григорьева, Л. И. Вдовина, Высокомолек. соед., Б16, 449, 1974.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYPHENYLESEN
ON THE BASIS OF ACETYL-AROMATIC COMPOUNDS (ACEPHENES)

*Sergeev V. A., Shitikov V. K., Grigor'eva L. G.,
Dvorikova R. A., Korshak V. V., Teplyakov M. M.*

S u m m a r y

Chemical analysis of polyphenylenes synthesized by polycyclocondensation of *p*-diacetylbenzene and 4,4-diacetyldiphenyl oxide with acetophenone—acephenes has revealed the presence in polymer of defective dipnone fragments and end ketal and acetyl groups. In acephenes oxidized by KMnO₄, dipnone fragments and end ketal groups are oxidized to carboxyl groups. Oxidized acephene ($M_n=6000$) contains about 6 carboxyl and 6 acetyl end groups. The thermal and thermomechanical characteristics of acephenes before and after oxidation have been investigated and the influence of defective structures on these characteristics has been demonstrated.