

УДК 541.64 : 678.744

О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНХИНОНОВ

*А. А. Матнинян, А. А. Белкин, Х. Л. Брикенштейн,
Б. И. Лиогонский, А. А. Берлин*

В работах [1–3] был описан синтез и свойства полиариленхинонов (ПАХ) линейной и сетчатой структуры. ПАХ обладают полупроводниковыми свойствами, по-выпешенной для электроннообменных полимеров термо- и хемостойкостью, способностью давать в соответствующих условиях стабильные полирадикалы семихинонного типа, дегидрирующей активностью и т. д. [4]. Кроме того, сульфозамещенные ПАХ в гидрохинонной форме совмещают в себе две чрезвычайно важные функции: они являются гетерогенными катализаторами полизтирификации и ингибиторами полимеризации олигозифиракрилатов [3].

Однако в ходе дальнейшего исследования было установлено, что целый ряд свойств сульфозамещенных ПАХ, таких как дегидрирующая, каталитическая и ингибирующая активность, в значительной степени зависит от условий взаимодействия тетраазотированной бензидиндисульфокислоты с хиноном и особенно от характера растворителя. Так, при одном и том же соотношении указанных соединений изменением характера растворителя можно получить полимеры, которые являются активными катализаторами, не теряющими своей активности на протяжении большого количества циклов полизтирификации (более 25 циклов), и полимеры, теряющие свою активность после 2–4 циклов [3]; в некоторых случаях вообще не удается получить полимерные продукты.

Механизм реакции арилирования хинонов солями арилдиазониев изучен мало [5–9].

В данном сообщении изложены результаты исследования влияния ряда факторов на синтез ПАХ и высказаны некоторые соображения о механизме данной реакции.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Выяснение влияния различных факторов на протекание синтеза ПАХ проводили на примере взаимодействия *n*-бензохиона с тетраазотированной бензидиндисульфо-2,2'-кислотой (БДСК), так как именно сульфозамещенные ПАХ представляют наибольший интерес с практической точки зрения. Для синтеза использовали дважды возогнанный *n*-бензохинон и техническую БДСК, очищенную многократным пересаждением из щелочного раствора соляной кислотой. Тетраазотирование БДСК проводили обратным способом.

Проведение синтеза в метаноле. Промытое спиртом диазосоединение (ДС), полученное из 34,4 г БДСК и 60 г ацетата натрия, суспендировали в 150 мл метанола. Полученную суспензию при интенсивном перемешивании добавляли порциями к рассчитанному количеству раствора хиона (ХН) в 100 мл метанола (приведенный порядок прибавления обозначен ДС → ХН). В последующих синтезах варьировали соотношение и порядок прибавления компонентов (ХН → ДС или ДС → ХН), температуру реакции и pH среды; в последнем случае вместо ацетата добавляли 20 г NaOH. После окончания выделения азота реакционную массу перемешивали еще 6 час. и оставляли на ночь. Нерастворимый в спирте продукт отделяли на фильтре, промывали спиртом, эфиром и сушили при 75° в вакууме. Полученный продукт темно-коричневого цвета полностью растворим в воде. Для выделения растворимого продукта фильтрат упаривали в вакууме до смолообразного состояния, растворяли в 80 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор, отделенный от выпавших солей, пропускали через колонку со смолой КУ-2, после чего осаждали продукт уксусным ангидридом, осадок отфильтровывали, промывали абсолютным спиртом, эфиром и сушили аналогично описанному выше.

Основные синтезы, проведенные в метаноле, систематизированы в табл. 1.

Проведение синтеза в водно-метанольной среде. Суспензию (0,1 моля) диазосоединения в насыщенном водном растворе ацетата натрия (60 г) добавляли при интенсивном перемешивании к раствору хинона в метаноле. Как и в предыдущем случае, варьировали соотношение и порядок прибавления реагентов, температуру реакции, pH среды и соотношение метанол:вода. Время реакции и выделение водо- и спирторастворимых фракций проводили аналогично описанному выше. Нерастворимые в воде продукты промывали водой до бесцветного фильтрата 20%-ной соляной кислотой, снова водой, метанолом и сушили в вакууме при 100°. Получали темно-коричневые порошки, хорошо набухающие в воде и других поляр-

Таблица 1

Условия проведения синтеза в метаноле

Опыт, №	Порядок прибавления реагентов	Мольное соотношение DC : XH	Temperatura, °C	pH среды	Растворимость	Выход, %	
						на сумму исходных реагентов	на хинон при соотношении XH : DC = 1 : 1
1	XH → DC	1 : 1	15	8	p * р. в	28 28	28 28
2	XH → DC	1 : 1	25–30	10–11	p р. в	— 37	— 37
3	DC → XH	1 : 1	15	8	p р. в	26 27	26 27
4	XH → DC	2 : 1	25–30	8	p р. в	15 30	30 60
5	DC → XH	2 : 1	25–30	8	p р. в	17 28	34 56
6	XH → DC	3 : 1	25–30	8	p р. в	— 39	— 117
7	DC → XH	3 : 1	25–30	8	p р. в	13 20	39 80
8	XH → DC	3 : 1	15	10–11	p р. в	10 37	30 111
9	DC → XH	5 : 1	25–30	8	p. в	25	125

* В табл. 1–5 p – растворимый в воде и 90%-ном метаноле; р. в – растворимый в воде.

ных растворителях. Основные синтезы, проведенные в водно-метанольной среде, представлены в табл. 2.

Проведение синтеза в воде. К суспензии (0,1 моля) диазосоединения в водном растворе ацетата натрия (60 г в 200 мл) при интенсивном перемешивании сразу добавляли рассчитанное для данного соотношения количество хинона. Полимерные продукты выделяли и очищали аналогично описанному выше. В данном случае варьировали соотношение компонентов, температуру реакции и pH среды. Все основные синтезы, проведенные в воде, систематизированы в табл. 3. В последних трех опытах табл. 3 диазосоединение перед синтезом предварительно растворяли при 10° в 5%-ном растворе NaOH и варьировали порядок прибавления компонентов.

Как показали результаты исследования, взаимодействие бис-диазотированной бензидиндисульфо-2,2'-кислоты с хиноном в метаноле независимо от соотношения и порядка прибавления реагентов (температура и pH среды неизменны), начинается практически сразу, сопровождается интенсивным выделением азота, однако не приводит к образованию нерастворимых в воде полимеров сетчатой структуры. Растворимые в воде, но нерастворимые в спирте продукты реакции, по-видимому, представляют собой смесь гомологов, приближающуюся по элементарному составу (табл. 4) и результатам определения электронно- и ионообменной емкости (табл. 5) к структуре линейных или разветвленных ПАХ (в зависимости

от исходного соотношения реагентов) с весьма низким молекулярным весом. Растворы этих фракций в воде имеют очень низкие значения приведенной вязкости (не более 0,06 при концентрации раствора 1г/100 мл). Вискозиметрические кривые имеют ярко выраженный аномальный характер.

Фракции, растворимые в метаноле (нерасторимые в абсолютном спирте), представляют собой еще более низкомолекулярные смеси олигомеров, для которых приведенная вязкость 1%-ных растворов в воде не превышает 0,05. По элементарному составу (табл. 4) они приближаются

Таблица 2

Условия проведения синтеза ПАХ в водно-метанольной среде
(25—30° (опыт 18 при 15°); pH = 8 (опыт 18 pH = 10—11)

№ Опыт.	Порядок прибавления реагентов	Мольное соотношение DC : XH	Начальные объемы метанола и воды, мл	Растворимость	Выход, %	
					на сумму исходных реагентов	на хинон при соотношении XH : DC = 1 : 1
10	DC → XH	1 : 1	300/100	p р. в	20 37	20 37
11	XH → DC	1 : 1	120/500	н. р. р. в	61 15	61 15
12	XH → DC	1 : 1	100/300	н. р. р. в	69 8	69 8
13	DC → XH	2 : 1	300/100	p р. в	17 30	34 60
14	DC → XH	3 : 1	300/100	p р. в	— 30	— 90
15	DC → XH	3 : 1	400/900	н. р. р. в	6 40	18 120
16	XH → DC	3 : 1	120/300	н. р. р. в р	32 17 9	96 51 27
17	XH → DC **	3 : 1	120/300	н. р.	38	114
18	XH → DC	3 : 1	120/300	н. р. р. в	28 15	84 45
19	DC → XH ***	3 : 1	200/200	н. р.	60	180
19'	XH → DC ***	3 : 1	200/200	н. р.	59	177

* В табл. 2—5 н. р — нерастворимый продукт. ** Ацетат натрия добавлен к раствору хинона. *** В качестве растворителя для хинона вместо метанола использован бензол.

к продуктам азосочетания. Спирто-водорастворимая фракция при хроматографическом разделении на бумаге дает три четких рефлекса.

При проведении реакции в водно-метанольной среде наблюдаются следующие закономерности. Если к раствору хинона добавлять водную суспензию диазосоединения (метанол : вода > 1 : 2) нерастворимый полимер не образуется как при эквимолярном соотношении реагентов, так и при избытке диазосоединения. При этом же порядке прибавления, но малом соотношении метанол : вода, нерастворимые полимеры получаются в незначительных количествах, так как в начальной стадии реакции метанол является основным растворителем и находится некоторое время в избытке.

При обратном порядке прибавления реагентов получаются в основном полимеры сетчатой структуры, выход которых увеличивается при

Таблица 3

Условия получения ПАХ в воде.
 (25—30° (опыты 21—50°, 22—70°); pH = 8 (опыты 20—21 и 24—26) и
 pH = 10—11 (опыты 23, 27—30))

Опыт, №	Порядок прибавления реагентов	Мольное соотношение ДХ : ХС	Растворимость	Выход, %	
				на сумму исходных реагентов	на хинон при соотношении ХН : ДС = 1 : 1
20	Одновременное смешение	1 : 1	и. р. р. в	75 10	75 10
21	То же	1 : 1	и. р.	91	91
22	» »	1 : 1	и. р.	80	80
23	» »	1 : 1	и. р.	90	90
24	» »	2 : 1	и. р. р. в	35 15	70 30
25	» »	3 : 1	и. р. р. в	30	90
26	» »	5 : 1	и. р. р. в	15	75
27 *	XH → DC	1 : 1	и. р. р. в	72 13	72 13
28	XH → DC	3 : 1	и. р.	89	267
29	DC → XH	1,2 : 1	и. р.	93	111
30	DC → XH	1 : 1	р. в	81	81

* Быстрое добавление раствора диазосоединения к раствору хинона.

Таблица 4

Элементарный состав полимеров

Опыт, №	Растворимость	Соотношение, DC : XH	Найдено, %				
			C	H	N	S	O (по разности)
1	р. в	1 : 1	51,8	2,4	0,9	15,4	29,5
1	р	1 : 1	49,0	3,2	6,4	13,8	27,6
17	и. р.	3 : 1	50,1	2,3	0,7	16,6	30,3
20	и. р.	1 : 1	52,9	2,4	0,5	15,1	29,1
25	и. р.	3 : 1	50,5	2,3	0,7	17,6	29,0

Рассчитано для структур:

[
O
|
C6H4-C6H4-SO₃H-C6H4-C6H4-SO₃H]_n

52,0

2,4

—

15,3

30,6

[
O
|
C10H7-C6H4-C6H4-SO₃H-C6H4-C6H4-SO₃H]_n

49,4

2,3

—

17,5

30,7

[
O
|
C6H4-N=N-C6H4-C6H4-SO₃H-C6H4-C6H4-SO₃H]_n

48,8

2,5

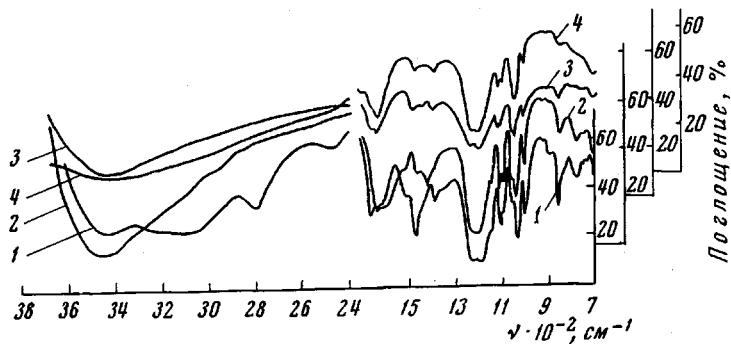
6,4

14,5

29,1

уменьшении соотношения метанол : вода и увеличении соотношения ДС : ХН. При взаимодействии суспензии бис-диазосоединения с раствором хинона в бензоле высокий выход полимера сетчатой структуры получается независимо от порядка прибавления компонентов.

В воде в присутствии ацетата натрия взаимодействие бис-диазосоединения с хиноном приводит к образованию полимера сетчатой структуры независимо от порядка прибавления и соотношения исходных реагентов.



ИК-спектры ПАХ:

1 — растворимый в метаноле; 2 — растворимый в воде; 3 — нерастворимый (ДС : ХН = 1); 4 — нерастворимый (ДС : ХН = 3)

Реальное соотношение реагентов в этом случае определяется их концентрацией в водном растворе, которая весьма низка. Тем не менее элементарный состав, а также количество электроно- и ионообменных групп в полимерах зависит от того, берется диазосоединение в избытке или в эквимолярном соотношении (табл. 4). В последнем случае образование нерастворимого полимера происходит с меньшей скоростью, а его состав приближается к составу полимера линейной структуры, что указывает на наличие в нем редких сшивок. Надо отметить также влияние температуры на выход сетчатого полимера; оптимальной является температура 50°, при которой наблюдается резкое увеличение выхода полимера сшитой структуры (табл. 3).

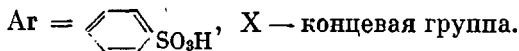
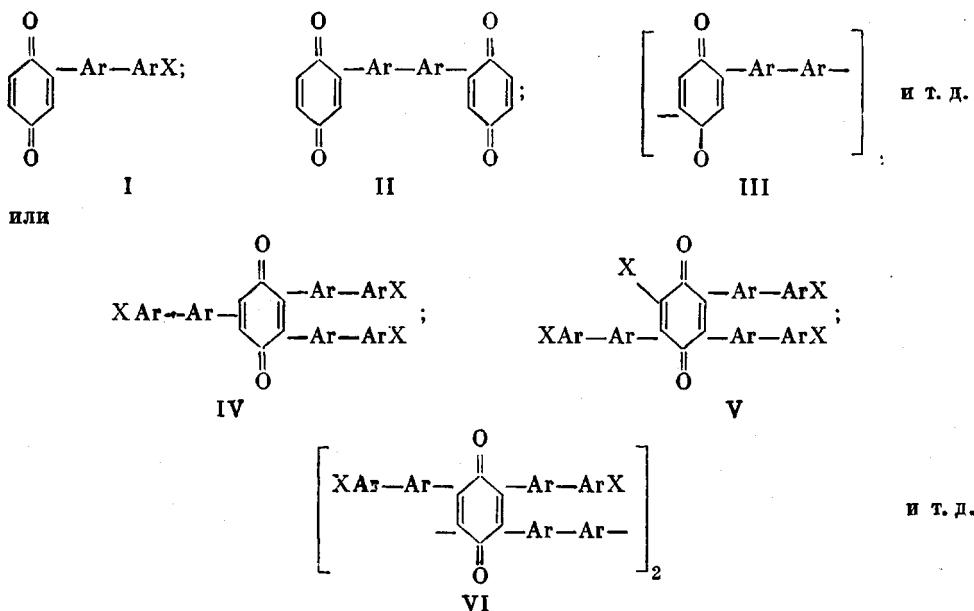
Структура полученных полимеров подтверждается их ИК-спектрами (рисунок). Анализ ИК-спектров полиариленхинонов приведен в [10]. В основном характер спектров ПАХ, синтезированных в данной работе, совпадает с характером спектров, приведенных ранее. В данном случае следует отметить, что спектр нерастворимого полимера, полученного при равномерном соотношении, совпадает со спектром растворимого полимера при том же соотношении; в спектрах же нерастворимых полимеров, полученных при избытке диазосоединения, при сохранении общего характера спектров увеличивается фон и диффузность полос поглощения.

Таблица 5
Величина электронообменной (ЭОЕ) и ионообменной (ИОЕ) емкости ПАХ

Опыт, №	Мольное соотношение ДС : ХН	Растворимость	ЭОЕ, мг-экв/г	ИОЕ, мг-экв/г	Опыт, №	Мольное соотношение ДС : ХН	Растворимость	ЭОЕ, мг-экв/г	ИОЕ, мг-экв/г
6	3 : 1	р. в	1,3	6,1	24	2 : 1	н. р	2,4	6,9
10	1 : 1	р. в	3,5	6,0	25	3 : 1	н. р	1,9	6,3
11	1 : 1	н. р	4,5	7,1	26	5 : 1	н. р	1,1	5,0
16	3 : 1	н. р	1,3	6,1	27	1 : 1	н. р	2,7	6,5
20	1 : 1	н. р	4,6	7,5					

В спектрах растворимых продуктов имеются отличия между продуктами, содержащими и не содержащими азот, в первом случае наблюдается появление новых полос поглощения в области 3430, 3100, 2800 и 2500 cm^{-1} , характерных для внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. Как указывалось выше, реакция диазосоединения с хиноном в растворе в метаноле начинается практически сразу после прибавления второго реагента. В водной среде реакция начинается лишь через некоторое время (до 10 мин.) после смешения реагентов. Кроме того, выделение азота в водно-метанольной и особенно в метанольной среде происходит более интенсивно, чем в водной. Взаимодействие реагентов в метаноле или в водно-метанольном растворе в присутствии едкого натрия ($\text{pH} = 10-11$) вместо ацетата происходит более интенсивно и приводит к образованию меньшего количества спирто-растворимых азотсодержащих продуктов (табл. 1, опыты 1 и 2).

Как указывалось выше, в метанольном растворе получаются лишь растворимые низкомолекулярные продукты, соответствующие по составу арилзамещенным хинонам типа



Образование продуктов IV—VI более вероятно при значительном избытке диазосоединения. При последующем добавлении избытка диазосоединения к водно-ацетатному раствору соединений I—II получаются полимеры сегчатой структуры. Вторая группа соединений (IV—VI) при добавлении в тех же условиях избытка диазосоединения уже не образует полимерных продуктов.

Получение ПАХ линейной структуры возможно лишь при добавлении раствора диазосоединения к раствору хинона, что достигается применением водно-щелочного раствора, в котором диазосоединение и хинон хорошо растворимы. Поэтому в данном случае имеет значение порядок прибавления реагентов. При медленном добавлении раствора диазосоединения к раствору хинона ($\text{ДС} \rightarrow \text{ХН}$) реакция протекает с интенсивным выделением азота: наблюдается постепенное увеличение приведенной вязкости 1%-ного раствора полимера в воде до 0,12 и затем резкое гелеобразование при небольших избытках диазосоединения (от 1,1 до 1,3 моля на моль хинона). Элементарный состав геля, как указывалось выше, мало

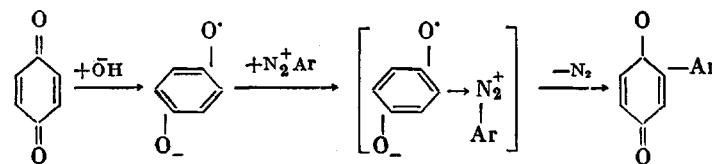
отличается от состава растворимого линейного полимера. Если до момента гелеобразования высадить водо-растворимый полимер метанолом, то он частично теряет растворимость. Получение более высокомолекулярного растворимого полимера линейной структуры из незамещенного хинона маловероятно, так как с увеличением времени синтеза (или по мере увеличения длины линейной цепи) вероятность три- и тетразамещения хинонов увеличивается. При обратном порядке прибавления компонентов ($\text{ХН} \rightarrow \text{СД}$) вязкость и само гелеобразование значительно меньше, а образование сильно набухающего геля наблюдается после прибавления 0,3 моль хинона на моль раствора диазосоединения.

Несмотря на большое количество работ по исследованию реакции Meerweina [9—12], четких представлений о механизме ее протекания не имеется. По-видимому, наиболее близкой к истине является трактовка о протекании этих реакций по радикальному механизму с образованием промежуточного комплекса диазосоединения с солями меди [11, 12].

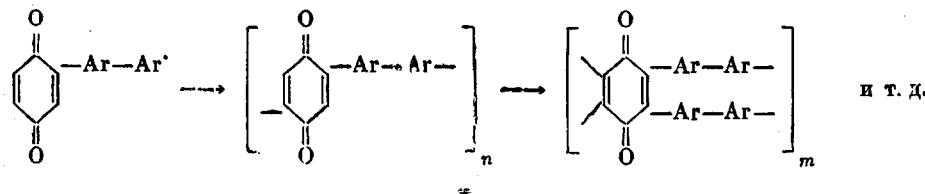
Для случая взаимодействия хинонов с диазосоединениями подобный вариант вообще не обсуждался.

Изложенные выше экспериментальные факты (образование низкомолекулярных продуктов в метаноле, увеличение выхода полимерного продукта с уменьшением содержания метанола в реакционной среде, более интенсивное протекание реакции в сильнощелочной среде и т. д.), а также экспериментальные данные других работ (большой выход продуктов арилирования в метаноле при взаимодействии диазотированного анилина с хиноном [5, 11] и катализическое действие гидрохинона на эту реакцию [14]) можно объяснить, если представить себе следующий механизм реакции.

Исходя из работ [15—17], можно предположить, что хинон благодаря электронодонорному характеру ионов гидроксила переходит в ион-радикал семихинона. Скорость этого процесса при данном значении окислительно-восстановительного потенциала хинона зависит от pH среды и возрастает с увеличением последнего. Семихинон может образовать донорно-акцепторный комплекс с солью диазония. В образующемся комплексе происходит передача электрона на диазосоединение (в других реакциях типа Meerweina роль донора электронов, по-видимому, играют соли одновалентной меди), образование арильного радикала с выделением азота и взаимодействие его с хиноном.



Образование комплекса бис-диазосоединения сразу с двумя молекулами семихинона маловероятно. В этом случае разложение одной из диазогрупп может происходить термически за счет энергии, выделяющейся при разложении другой диазогруппы в комплексе. Далее наблюдается рост цепи по радикальному механизму



или обрыв цепи.

В воде, бензole и других малоактивных растворителях вероятность обрыва мала; метанол же может взаимодействовать с радикальным центром, обрывая растущую полимерную цепь. Если реакцию проводить в метаноле, то радикальный центр взаимодействует в основном с метанолом и высокомолекулярные продукты не образуются. С уменьшением доли метанола вероятность обрыва уменьшается и успевают образоваться полимерные молекулы.

В свете высказанного предположения о механизме протекания данной реакции становится понятным образование в метаноле фенилхинона из хиона и хлорида фенилдиазония с большим выходом [5, 18]. Предполагаемый механизм объясняет также уменьшение индукционного периода и увеличение скорости реакции в сильнощелочной среде, так как образование семихиона, предшествующее образованию комплекса, происходит с более высокой скоростью при увеличении pH раствора [16]. Наблюданное ранее [2] и в данной работе образование полимера частично в гидрохинонной форме связано с возможностью гидроксилирования и восстановления в щелочной среде хиона [17] и хионных группировок в полимерной цепи.

Тот факт, что добавки гидрохиона катализируют данную реакцию [14], также не противоречит выдвигаемому механизму. Более того, нами установлено, что образование полисульфофениленхиона происходит со значительной скоростью, если вместо хиона использовать гидрохинон. Причем в этом случае реакция может протекать и в кислой среде, так как гидрохинон является донором и может легче образовать комплекс с диазосоединением.

Выводы

1. Исследовано влияние среды, температуры, соотношения и порядка прибавления реагентов на процесс синтеза полисульфофениленхионаов.
2. Показано, что метанол является обрывателем цепи и синтез в нем приводит к образованию лишь смеси растворимых олигомерных продуктов. Полисульфофениленхионаы с максимальным выходом получены в водных растворах.
3. Проведение синтеза в водном растворе щелочи позволяет регулировать соотношение реагентов и получать полисульфофениленхионаы линейной и сетчатой структуры.
4. Предложен механизм взаимодействия хиона с бис-диазосоединениями, включающий стадию образования семихиона и комплекса последнего с бис-диазосоединением.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Парини, З. С. Казакова, Н. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 501, 1962.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1863.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кёфели, А. А. Белкин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Х. Л. Брикенштейн, Пласт. массы, 1966, № 1, 3.
4. Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, А. В. Рагимов, В. П. Парини, Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Препринт 231.
5. P. Brassard, P. L'Ecuier, Canad. J. Chem., 36, 700, 1958.
6. P. P. Brassard, P. L'Ecuier, Canad. J. Chem., 36, 1346, 1958.
7. L. F. Bagle, P. L'Ecuier, Canad. J. Chem., 39, 1037, 1961.
8. I. Asselin, P. Brassard, P. L'Ecuier, Canad. J. Chem., 44, 2569, 1966.
9. X. С. Родстведт, Органические соединения, сб. II, изд-во «Мир», 1965, стр. 199.
10. Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, Ю. Г. Асеев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 7, 611, 1965.
11. O. E. Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2478, 1934.

12. H. H. Hodgson, J. Birtwell, J. Walker, J. Chem. Soc., 1941, 774.
13. H. H. Hodgson, J. Welker, J. Chem. Soc., 1942, 581, 720.
14. K. Schimmele schmidt, Liebigs Ann. Chem., 566, 184, 1950.
15. M. Eigen, P. Matties, Chem. Ber., 94, 3309, 1961.
16. Д. Ш. Бурбаев, Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1967, 1610.
17. В. Д. Голубев, М. Н. Кузнецов, В. Евдокимов, Ж. физ. химии, 38, 230, 1964.
18. Huisgen, Horeid, Liebigs Ann. Chem., 562, 137, 1949.

CONCERNING THE INFLUENCE OF SEVERAL FACTORS ON THE SYNTHESIS OF POLYARYLENEQUINONES

*A. A. Matnshyan, A. A. Belkin, Kh. L. Brikenstein,
B. I. Litogon'ky, A. A. Berlin*

Summary

The influence of temperature, solvent, and pH on the synthesis of polysulphophenylenequinone was studied. A mechanism of interaction of *bis*-diazocompounds with quinone was proposed in which an intermediate diazocompound-semiquinone complex is formed from quinone dissolved in alkali solution.
