

УДК 541.64:539.2:547.567

**ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-БЕНЗОХИНОНА
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
И СТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ**

***Ю. В. Медведев, Н. В. Сидоркина, А. И. Кольцов,
А. В. Пуркина, М. М. Котон***

Исследована полимеризация *n*-бензохинона под действием щелочных инициаторов в воде и водных растворах солей, имеющих общий противоион с инициатором. Изменение концентрации инициатора и мономера определено путем измерения pH и редокс-потенциала полимеризационной системы. Приведены кривые относительной убыли инициатора и мономера во времени. Показано, что реакция инициирования не является лимитирующей стадией процесса. Образующиеся при анионном инициировании *n*-бензохинона полимеры по данным ИК- и ПМР-спектроскопии являются поли-*n*-диокси-*o*-фениленами. Наряду со звеньями диоксиароматического типа полимеры содержат небольшое количество звеньев хиноидного типа, зависящее от условий получения и выделения продукта. Степень полимеризации оценена из отношения интенсивностей ПМР сигналов ароматических протонов полимера и алифатических протонов метки, вводимой в полимерные цепи на стадии инициирования.

Одновременное присутствие в молекулах *n*-бензохинона (БХ) и ряда других 1,4-хинонов сопряженных связей C=C и C=O определяет возможность взаимодействия этих соединений с различными нуклеофильными реагентами, при этом в зависимости от условий реакции и типа реагента наблюдается присоединение либо по карбонильной группе хинона (положения 1,2) [1–4], либо в сопряженные положения 1,4 [2, 5, 6] или 1,6 [7, 8], причем в двух последних случаях наблюдается быстрая изомеризация продуктов присоединения в звенья ароматического типа. В работах [2–8] использовали, как правило, значительные избытки нуклеофильных реагентов по сравнению с хинонами, поэтому эти реакции можно рассматривать как моделирующие начальную стадию процесса полимеризации. При проведении аналогичных реакций с избытком хинона образуются полимерные продукты, однако данные об их структуре немногочисленны и противоречивы.

Впервые на образование полимеров при обработке хинонов щелочами было указано в 1889 г. [9], однако попытка изучения их структуры была предпринята много позже [10]. По мнению Эрдтмана [10], образующиеся при взаимодействии БХ со щелочами продукты построены, главным образом, из двух- и трехзамещенных звеньев ароматического и хиноидного типов, соединенных между собой в положения 2,5 или 2, 3, 5 ароматического ядра, при этом синтезируемые полимеры структурно-близки природным гуминовым кислотам. Позже к аналогичным выводам о структуре полимеров пришли другие авторы [11, 12]. Принципиально отличное строение полимеров, состоящих из 2,3-дизамещенных гидрохиноидных звеньев, допускает Паушкин с сотр. [13].

Еще большие трудности встречаются при изучении процесса полимеризации хинонов. Известные из литературы методы синтеза полимеров из хинонов основаны на взаимодействии, как правило, водных растворов последних со щелочами [10–13], но ограниченная растворимость полимеров в воде затрудняет применение традиционных методов контроля глубины полимеризации, например дилатометрических или гравиметрических.

При полимеризации использовали БХ, дважды возогнанный в вакууме, т. пл. 115°. Навеску 8–300 мг помещали в стеклянную термостатированную кювету и растворяли в 40 мл бескислородного бидистиллята или раствора электролита, имеющего общий противоион с инициатором. Систему продували аргоном, очищенным от следов кислорода, и через 15–30 мин. вводили рассчитанное количество инициатора – водного раствора щелочи. Полимеризацию проводили при комнатной температуре

ре и непрерывном перемешивании раствора. Контроль изменения pH и редокспотенциала системы осуществляли с помощью стеклянного и платинированного электродов с хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения. В некоторых случаях полимеризацию проводили в безводных условиях, например в ДМФА, абсолютном спирте, эфире, используя в качестве инициатора дикалиевое производное тетрамера α -метилстирола или спиртовую щелочь. Полимер высаживали в 5%-ный водный HCl и сушили в вакууме до постоянного веса. Полимер охарактеризовывали по данным элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии.

На рис. 1, а приведены кривые изменения pH системы БХ — NaOH — 0,1 н. водный NaCl от времени. Величину pH_0 определяли из холостого опыта в отсутствие мономера. На всех кривых могут быть выделены два участка, особенно наглядно различающиеся на рис. 1, б. В начале поли-

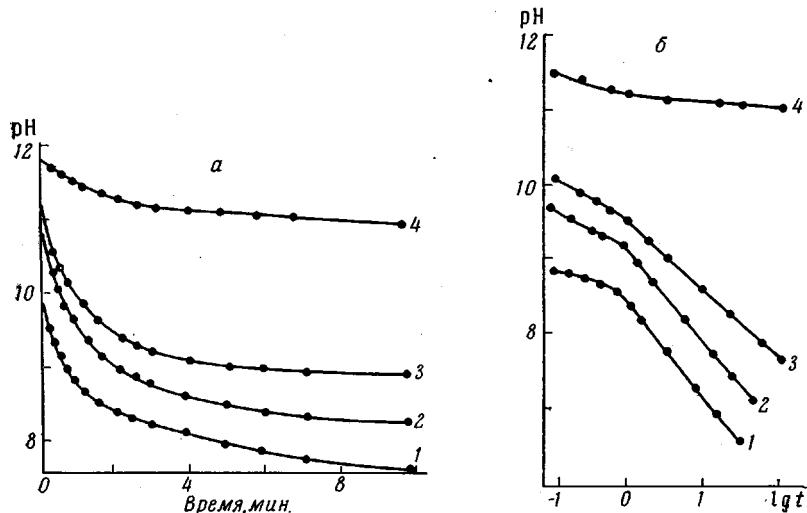
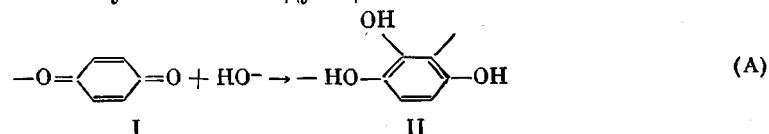


Рис. 1. Зависимость pH системы БХ — NaOH — 0,1 н. NaCl в воде от времени (а) и от логарифма времени (мин.) (б) при $[БХ] \cdot 10^3 = 67,7$ (1); 69,3 (2); 68,5 (3) и 7,14 моль/л (4); $[NaOH] \cdot 10^3 = 0,34$ (1); 1,46 (2); 6,48 (3) и 7,35 моль/л (4)

меризации наблюдается быстрое снижение pH системы. Как правило, за первые 5–30 сек. в зависимости от исходных концентраций мономера m_0 и инициатора n_0 расходуется 70–90% гидроксильных ионов, затем следует медленное снижение pH раствора во времени, относительно хорошо линеаризующееся в координатах pH — lg t .

Спектры ПМР продуктов, образующихся при полимеризации БХ на дикалиевом аддукте тетрамера α -метилстирола, содержат сигналы протонов углеводородного фрагмента инициатора, при этом данная углеводородная метка не исчезает при обработке полимера в кислых и щелочных условиях. Следовательно, в процессе анионного инициирования наблюдается присоединение фрагментов инициатора по связям C=C хинона с образованием замещенного *n*-диоксифениленового, а при щелочном инициировании — триоксифениленового звена. Таким образом наблюдаемое в ходе полимеризации снижение концентрации OH-ионов связано с присоединением последних к молекуле БХ по следующей схеме:



Поскольку величина pH связана с концентрацией OH-ионов следующим соотношением

$$\text{pH} = \lg [\text{OH}] - \lg k_w, \quad (1)$$

где K_w — ионное произведение воды, то контроль за изменением величины pH среды является удобным методом оценки изменения концентрации непроеагировавшего инициатора.

После быстрого использования основной части инициатора непосредственно после смешения реагентов наблюдается медленное, растянутое во времени связывание оставшихся ионов (рис. 2). При достаточном времени система достигает величины pH исходного раствора, содержащего непроеагировавший БХ, что свидетельствует о полном исчерпании инициатора, а затем раствор становится даже умеренно кислым (например, через 20 час. pH системы достигает 5,67 при m_0 и n_0 , равных $7 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно). Последнее обстоятельство лишь частично объясняется кислым характером фенольных гидроксильных групп, присутствующих в полимере, и этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

В ходе полимеризации нами отмечено изменение величины редокспотенциала системы E во времени (рис. 3). Сложный характер изменения величины E может быть связан с двумя независимыми причинами: с изменением в процессе полимеризации как pH системы, так и отношения активностей (концентраций) окисленных и восстановленных форм в системе, т. е. отношения между мономером и полимером. Как известно

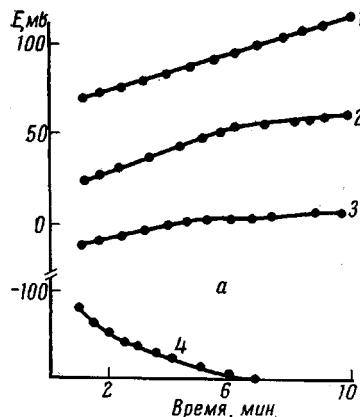
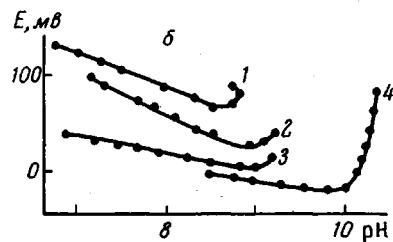
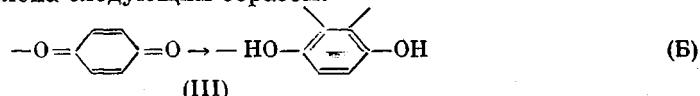


Рис. 3. Зависимость E от времени (а) и pH (б) при $m_0 \cdot 10^3 = 67,7$ (1); 69,3 (2); 68,5 (3) и 1,7 моль/л (4); $n_0 \cdot 10^3 = 0,34$ (1); 1,46 (2); 6,48 (3) и 0,43 моль/л (4)



величина E зависит от pH среды только для тех окислительно-восстановительных реакций, в результате которых происходит изменение концентрации протонов или OH-ионов. Стадия роста таких реакций формально может быть представлена следующим образом:



Естественно, что для данной реакции величина E , определяемая составом раствора по уравнению (2), не зависит от pH среды

$$E = E'_0 + \frac{1,15RT}{F} \lg \frac{[\text{III}]}{[\text{I}]}, \quad (2)$$

где величина E'_0 соответствует нормальному окислительно-восстановительному потенциалу системы (Б). По-видимому, основной реакцией, определяющей зависимость E полимеризационной системы от pH среды, является реакция инициирования. Для реакции (А) должно быть справедливо следующее выражение:

$$E = E'_0 + \frac{2,3RT}{F} \text{pH} + \frac{1,15RT}{F} \lg \frac{[II]}{[I]}, \quad (3)$$

где $E'_0 = E''_0 + \frac{2,3RT}{F} \lg K_e$, E''_0 – нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы (А).

Кривые зависимостей E -pH имеют сложный вид (рис. 3, б). В начале полимеризации (правая часть кривых) наблюдается нелинейное изменение

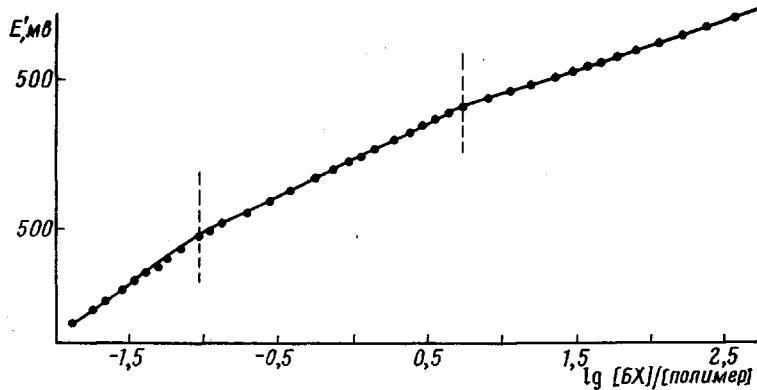


Рис. 4

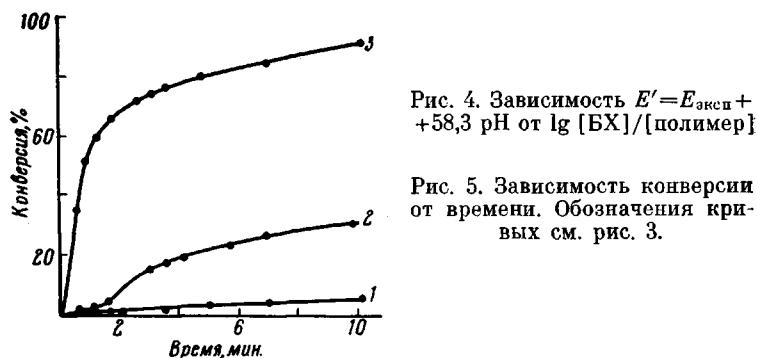


Рис. 4. Зависимость $E' = E_{\text{эксп}} + 58,3 \text{ pH}$ от $\lg [\text{BX}]/[\text{полимер}]$

Рис. 5. Зависимость конверсии от времени. Обозначения кривых см. рис. 3.

Рис. 5

ние E системы от pH среды, а затем экспериментальные точки начинают укладываться на прямую. Характерно, что угол наклона линейных участков кривых E -pH зависит от отношения m_0/n_0 . При значительном избытке мономера угол наклона кривых лишь на 20–30% ниже теоретического, равного 58,2 мв/pH при 20°, но с уменьшением относительного содержания BX прямолинейные участки становятся более пологими. Сложный характер кривых E -pH, по-видимому, объясняется одновременным протеканием, по крайней мере, двух окислительно-восстановительных реакций – реакций инициирования и роста, при этом линеаризация кривых, вероятно, наблюдается после завершения реакции инициирования.

Поскольку изменение величины E для окислительно-восстановительных реакций от pH среды легко учесть расчетным путем [14], целесооб-

разно экспериментально определяемые значения редокс-потенциала полимеризационной системы привести к некоторому стандартному значению pH, например, к pH=0. В этом случае получаем приведенную величину редокс-потенциала E' , которая будет зависеть исключительно от относительного содержания окисленной (монармной) и восстановленной (полимерной) форм БХ в полимеризационной смеси, что позволяет использовать потенциометрический метод для контроля глубины полимеризации БХ. Для этой цели был построен калибровочный график, на котором отложены значения E' от отношения концентраций БХ и звеньев полимера (рис. 4). Следует отметить, что для трех серий растворов, существенно отличающихся по составу, получены наборы точек, через которые могут быть проведены три прямые, различающиеся величиной угла наклона к оси ординат. По мере перехода от избытка полимера к избытку мономера угол наклона кривой $E' - \lg ([\text{БХ}]/[\text{полимер}])$ постепенно убывает.

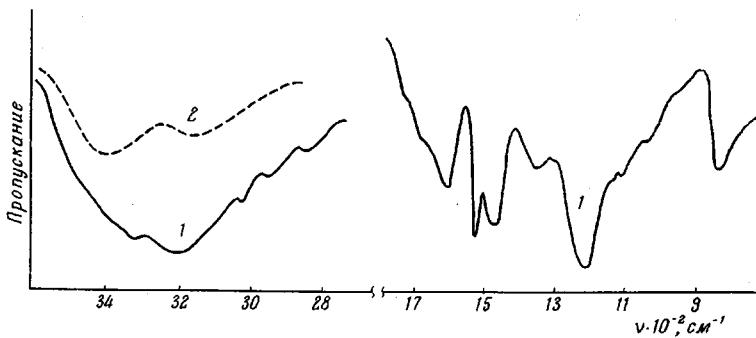


Рис. 6. ИК-спектры полимера в таблетке КBr (1) и в растворе ДМСО (2)

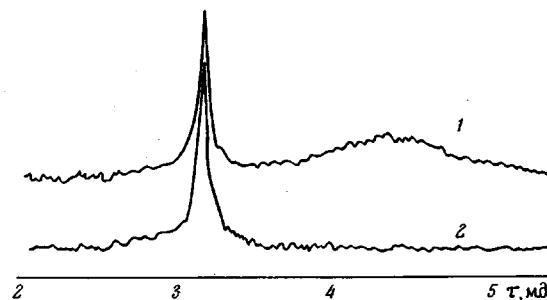


Рис. 7. Спектры ПМР раствора полимера в $\text{DMSO}-\text{D}_6$ (1) и D_2O (2)

что свидетельствует о сложном характере электрохимических реакций в ходе полимеризации БХ. Располагая экспериментальной кривой E' — состав смеси БХ — полимер, мы можем решать обратную задачу, т. е. на основании измеренных значений редокс-потенциала системы судить о составе полимеризационной смеси. Некоторые из полученных таким образом кривых приведены на рис. 5. Предложенный метод позволяет одновременно контролировать изменение концентрации как мономера, так и инициатора, чем он выгодно отличается от других применяемых при изучении кинетики полимеризации методов, при этом погрешности измерения концентрации активных центров и мономера не превышают 1 и 5% соответственно.

Полученные полимеры представляют собой порошки коричневого или черного цвета, растворимые в ДМФА, ДМСО, ацетоне, спирте и водных щелочах и нерастворимые во всех углеводородах, в том числе в хлорсодерж-

жащих. Сушка полимеров при повышенных температурах, особенно в присутствии кислорода воздуха, сопровождается уменьшением или утратой их растворимости, что может быть связано с частичным их окислением и спшивкой.

ИК-спектры таблеток полимеров с KBr приведены на рис. 6. Наличие трех полос поглощения в области $1450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и резкая полоса у 3010 см^{-1} , отнесенные нами к плоскостным скелетным колебаниям ароматического ядра и валентным колебаниям $=\text{C}-\text{H}$ соответственно, свидетельствует об ароматическом характере образующихся продуктов. Интенсивная полоса у 830 см^{-1} обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями незамещенных водородных атомов бензольного кольца. Однако наряду со звеньями ароматического типа в полимере могут присутствовать и хиноидные структуры, о чем свидетельствует поглощение у 1645 см^{-1} , обусловленное валентными колебаниями группы $\text{C}=\text{O}$ хинона. Следует отметить, что в спектрах полимеров, полученных и высущенных в бескислородных условиях, поглощение хиноидных звеньев едва различимо, но интенсивность этой полосы возрастает при длительном контакте растворов полимера с воздухом, особенно если раствор имеет высокую величину pH. Широкая интенсивная полоса в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумами у 3200 и 3420 см^{-1} свидетельствует о том, что полимерные фенольные группы OH образуют несколько типов водородных связей как внутри-, так и межмолекулярных. При сравнении спектров растворов исследуемого полимера в DMSO и таблеток с KBr можно сделать вывод, что поглощение у 3420 см^{-1} связано с внутримолекулярными водородными связями, а у 3200 см^{-1} — хотя бы частично с межмолекулярными связями. Такое отнесение может быть подтверждено положением валентных колебаний связей OH в спектре модельного соединения — гидрохинона.

На рис. 7 приведены спектры ПМР полимера в растворе DMSO-D₆ и D₂O. В DMSO наблюдаются лишь два синглетных сигнала приблизительно равной интегральной интенсивности — широкий сигнал с максимумом 4,7 м.д. и узкий — при 3,33 м.д. В присутствии D₂O первый сигнал исчезает в результате быстрого обмена протонов полимера со средой, и он был отнесен к протонам групп OH фенольного типа. Другой сигнал, положение максимума которого зависит от pH среды, отнесен к протонам ароматических ядер. Химический сдвиг последнего совпал по величине с химическим сдвигом синглета ароматических протонов в гидрохиноне, несмотря на имеющиеся структурные различия между ними.

Ранее для оценки степени полимеризации образующихся продуктов был использован криоскопический метод [12, 13] и было показано, что полимерные цепи содержат 5–8 [12] или 10–27 [13] звеньев. Однако, учитывая легкую окисляемость подобных продуктов и склонность их к спшивке, результаты могут оказаться завышенными. Для оценки молекулярного веса мы попытались использовать метод ПМР-спектроскопии, исследуя состав полимеров, содержащих специальную метку в цепи. Метка вводилась на стадии инициирования, и ее функцию выполнял алифатический фрагмент тетрамера α -метилстирола. Интегрирование спектра полимера и последующее сопоставление высот сигналов протонов ароматического и алифатического типов показало, что степень полимеризации достигает 30 (начальные концентрации мономера и инициатора 1,35 и 0,01 моль/л соответственно; глубина полимеризации 10%). Точность оценки молекулярного веса в этом случае не должна зависеть от последующего окисления полимера или его спшивки.

На основании данных ИК- и ПМР-спектроскопии можно сделать вывод, что полимерные продукты, образующиеся при взаимодействии БХ с анионными инициаторами, состоят преимущественно из звеньев ароматического типа, содержащих по две группы OH в *para*-положении. Такая структура звена хорошо согласуется с данными элементного анализа (вы-

числено, %: С 66,64; Н 3,72; О 29,64; найдено, %: С 66,96; 66,80; Н 4,53; 4,77; О 27,08; 27,25. Присутствие двух эквивалентных соседних атомов водорода в ядре, вытекающее из наличия в ИК-спектре полимера полосы при 830 см^{-1} , чувствительной к положению атомов водорода в ароматическом ядре, и согласующееся со спектрами ПМР полимера и модели, свидетельствует в пользу 1,2,3,4-тетразамещенных бензольных ядер. Такая структура может быть получена лишь в результате полимеризации БХ в положение 3, 4 по связи С=С, а не за счет участия подвижных атомов водорода хиноидных ядер, как считалось ранее [10–12, 15]. Полученные полимеры являются поли *n*-диокси-*o*-фениленами.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Bishop, L. K. J. Tong, Tetrahedron Letters, 41–42, 3043, 1964.
2. L. I. Smith, H. H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2619, 1939.
3. H. M. Crawford, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3310, 1939.
4. H. M. Crawford, J. Organ. Chem., 36, 3533, 1971.
5. Y. Ogata, Y. Sawaki, S. Gotch, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3469, 1968.
6. P. Ashworth, W. T. Dixon, J. Chem. Soc., 1972, 1130.
7. L. I. Smith, H. M. Crawford, J. Amer. Chem. Soc., 50, 869, 1928.
8. В. О. Лукашевич, Е. Н. Докунихина, Докл. АН СССР, 176, 837, 1967.
9. F. Kehrmann, J. prakt. Chem., 40, 257, 1889.
10. H. Erdmann, Z. Pflanze., 69, 38, 1955.
11. В. Б. Голубев, М. Н. Кузнецова, В. Б. Евдокимов, Ж. физ. химии, 38, 236, 1964.
12. С. И. Садых-заде, А. В. Рагимов, С. С. Сулейманов, Б. И. Лиогонький, Высокомолек. соед., А14, 1248, 1972.
13. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Л. Н. Романова, А. И. Щорс, Высокомолек. соед., Б12, 788, 1970.
14. Р. Бейтс, Определение pH, «Химия», 1968.
15. Т. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. И. Сухоруков, Докл. АН СССР, 157, 1199, 1964.