ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIV 1982 № 10

УДК 541.64:547.565.2

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ГИДРОХИНОНА ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ

Рагимов А. В., Рагимов И. И., Мамедов Б. А., Гусейнов С. А., Лиогонький Б. И.

Исследована олигомеризация гидрохинона при окислении кислородом в водно-щелочной среде. Установлена высокая реакционная способность гидрохинона в данной реакции по сравнению с фенолом. Предложен радикальный рекомбинационный механизм для этой реакции, сопровождающейся миграцией протона. Наблюдаемое постоянство скорости автоокисления вплоть до 100%-ной конверсии гидрохинона связано с быстрой рекомбинацией семихинонных радикалов и переходом их в фенольную форму, благодаря чему концентрация групп OH не уменьшается за этот период. Показано, что с ростом длины макромолекулы реакционная способность олигогидрохинона при автоокислении заметно понижается вследствие их превращения в стабильные макросемихинонные радикалы.

Известно, что гидрохинон окисляется кислородом воздуха в щелочных средах через стадию образования относительно стабильных семихинонных ион-радикалов [1, 2] и далее превращается в олигомерные продукты конденсации. Ранее нами было установлено [3], что продукты олигомеризации гидрохинона в сильнощелочных водных средах состоят из олигогидро- и олигооксигидрохинонов. Эти химически активные олигомеры с термостойким полифениленовым каркасом представляют интерес в качестве основы для получения термостойких клеев [4], эпоксидных композиций [5], а также связующих для ряда термо- и теплостойких композиционных материалов.

Настоящее сообщение посвящено исследованию закономерностей процесса образования олигогидрохинона при окислении гидрохинона (ГХ) в присутствии кислорода в водно-щелочной среде.

Кинетику олигомеризации гидрохинона кислородом в водно-щелочной среде изучали с помощью дифференцирующего автоматического газового волюмометра ДАГВ-70-2М по поглощению кислорода при постоянном давлении кислорода. Реакцию проводили в стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой, ультратермостатом U-10 и насадкой, позволяющей вводить щелочь в реакционную среду после достижения заданной температуры, не нарушая герметичности системы. Дважды сублимированные ГХ ($T_{пл}$=170,5°) и часть воды (бидистиллят) загружали в реактор, присоединенный к волюмометру. Щелочь (для удаления карбонатов KOH перед опытом взбалтывали с бидистиллятом и сушили в вакууме 13,3 Па при 100°) растворяли и загружали в насадку. Систему продували и заполняли чистым кислородом (98%). После термостатирования реактора и проверки герметичности системы, поворачивая насадку, добавляли раствор KOH к реакционной смеси. По показанию счетчика волюмометра через определенные промежутки времени определяли объем поглощаемого кислорода. Исходя из истинного объема поглощенного кислорода, вычисляли содержание реагирующего гидрохинона. При этом допускали, что каждая молекула кислорода реагирует с двумя молекулами гидрохинона. Правомочность подобного допущения для начальной стадии автоокисления гидрохинона подтверждена тем, что, согласно результатам ГПХ (рис. 1 и табл. 1), в составе реакционных продуктов автоокисления гидрохинона, кроме ди-, три- и олигогидрохинонов, соединения иной структуры не обнаружены, т. е. реакция шла исключительно в направлении олигомеризации. Идентичность химического состава (табл. 1) и ИК-спектров (рис. 2) ряда фракций продуктов олигомеризации гидрохинона также свидетельствует об этом.

Результаты исследования кинетики окисления гидрохинона в щелочной среде (рис. 3) свидетельствуют об исключительно высокой реакционной способности гидрохинона в этих условиях. При 30° за 2,5 мин конверсия гидрохинона достигает 90%. При этом величина константы скорости

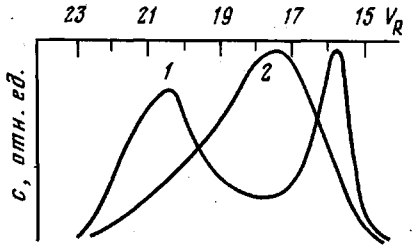


Рис. 1

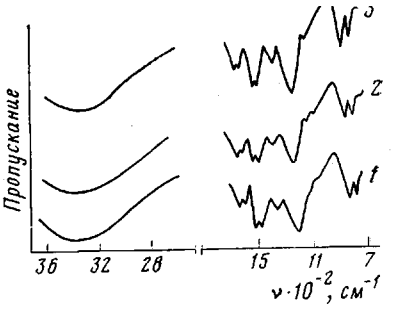


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы продуктов анионной полимеризации *п*-бензохинона на воздухе (*1*) и олигомеризации гидрохинона в водно-щелочной среде на воздухе (*2*)

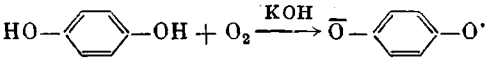
Рис. 2. ИК-спектры олигогидрохинона (*1*) и его второй и четвертой фракций (*2*, *3*)

(табл. 2) автоокисления гидрохинона составляет $7{,}17 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$. Высокая реакционная способность гидрохинона при окислении кислородом в щелочной среде особенно ощутима при сравнении с фенолом. Так, $k_{48°}$ автоокисления гидрохинона на 4 порядка выше аналогичного параметра окисления фенола ($k_{59°}=1{,}26 \cdot 10^{-6}$ с$^{-1}$). Это связано с уменьшением прочности ОН-связи в молекулах гидрохинона вследствие взаимного влияния гидроксильных групп, находящихся в *пара*-положении, и легкостью гидрохинон-хинонного перехода. Как известно [6], донорные заместители заметно облегчают отрыв водорода от фенолов в окислительных процессах.

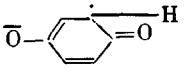
Энергия активации процесса окисления гидрохинона ($34{,}28 \cdot 10^3$ Дж/моль) в водно-щелочной среде, найденная из температурной зависимости k, заметно ниже E_a автоокисления фенола ($134{,}1 \cdot 10^3$ Дж/моль) в аналогичных условиях, что находится в соответствии с величинами энергии разрыва связи ОН в гидрохиноне и феноле.

Установлено, что реакция окисления гидрохинона имеет первый порядок по мономеру (рис. 3). Наблюдается линейная зависимость между $[KOH]_0$ и скоростью реакции, проходящей через начало координат.

Многочисленные литературные сведения [1, 2], а также наши собственные результаты по ЭПР-исследованию свидетельствуют об образовании в начальной стадии автоокисления гидрохинона в водно-щелочной среде семихинонных ион-радикалов.



Согласно расчетам Стоуна и Уотерса [7], наибольшая электронная плотность на феноксильных радикалах сосредоточена главным образом на углеродных атомах. Следовательно, в случае ион-радикала семихинона должна преобладать резонансная форма



Далее, возможны главным образом два пути превращения семихинон-

Таблица 1

Химический состав фракций продукта олигомеризации гидрохинона

Фракция, №	$\bar{M}_n$	Гидрохинонная группа, мг-экв/г	Хинонная группа, мг-экв/г	Группа ОН, %
1	420	17,66	0,33	28,97
2	630	17,61	0,35	28,92
3	980	17,45	0,53	28,83
4	1210	17,43	0,50	28,70

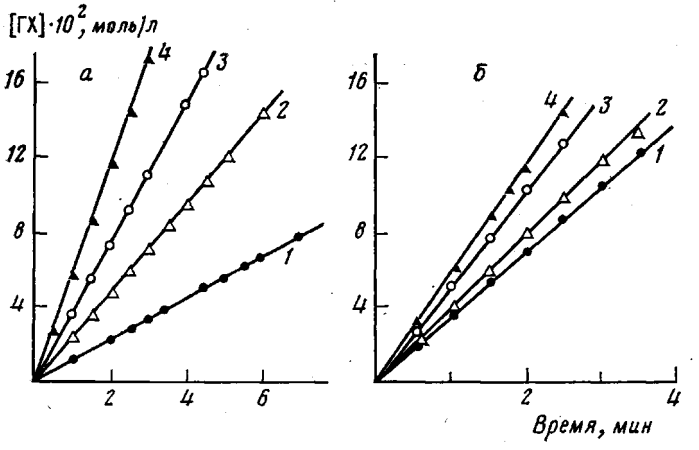


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика олигомеризации гидрохинона при взаимодействии с кислородом в водно-щелочной среде. *а*: $[КОН]_0$=0,30 моль/л; T=48°; $[ГХ]_0$=0,05 (*1*), 0,10 (*2*), 0,15 (*3*), 0,2 моль/л (*4*); *б*: $[ГХ]_0$=0,1 моль/л; $[КОН]_0$=0,36 моль/л; T=30 (*1*), 35 (*2*), 43 (*3*), 48° (*4*)

Рис. 4. Автоокисление гидрохинона кислородом в водно-щелочной среде; $[ГХ]_0$=0,1 моль/л; $[КОН]_0$=0,36 моль/л; T=30°

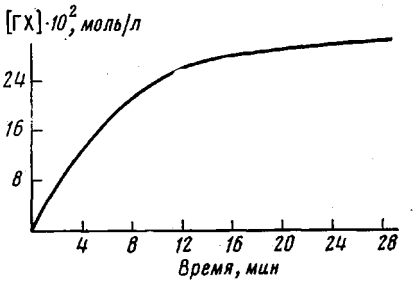
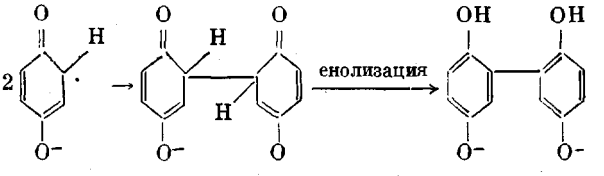
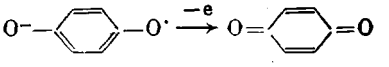


Рис. 4

ных радикалов: рекомбинационная димеризация семихинонных радикалов с последующим переносом водорода от ядра к карбонильным группам



и окисление второй группы ОН с переходом в хинонную форму



Димеризация радикалов феноксильного типа должна преобладать, поскольку E_a рекомбинации составляет небольшую величину (8,36·10³ Дж/моль) [8]. В то же время второй путь превращения семихинона по термодинамическим соображениям менее вероятен, поскольку разрыв связи ОН характеризуется значительно более высокой энергией активации.

Это предположение согласуется с результатами изучения кинетики поглощения кислорода гидрохиноном и сравнения данных ГПХ продуктов олигомеризации ГХ при автоокислении и анионной полимеризации *п*-бензохинона (БХ) на воздухе.

Как видно из кинетической кривой автоокисления (рис. 4), практически до 100%-ной конверсии ГХ скорость реакции не уменьшается. Это свидетельствует о том, что в ходе окисления ГХ концентрация групп ОН в реакционной среде не уменьшается. Следовательно, окисление ГХ до хинонной формы не происходит, и акты рекомбинационной димеризации семихинонных радикалов в изомеризации их кетоформы в фенольную имеют более высокую константу скорости, чем реакция отрыва водорода от группы ОН.

Таблица 2

Некоторые кинетические параметры автоокисления гидрохинона, олигогидрохинона и его фракций

Исходный фенол	$T°$	$k \cdot 10^3$, c^{-1}	$E_a \cdot 10^{-3}$, Дж/моль	Исходный фенол	$T°$	$k \cdot 10^3$, c^{-1}	$E_a \cdot 10^{-3}$, Дж/моль
Гидрохинон	30	7,17	34,28	Фракция 2	30	0,74	33,44
	35	9,00	34,28		35	0,87	33,44
	43	12,30	34,28		40	1,07	33,44
	48	15,67	34,28		50	1,70	33,44
Олигогидрохинон	35	0,52	35,10	Фракция 3	30	0,58	34,70
	45	0,72	35,10		35	0,71	34,70
	52	1,07	35,10		40	0,89	34,70
Фракция 1	30	1,48	34,70	Фракция 4	30	0,34	33,90
	35	1,95	34,70		35	0,43	33,90
	40	2,40	34,70		150	0,82	33,90

В силу того, что при анионной полимеризации БХ на воздухе протекают два параллельных процесса (анионная полимеризация БХ [9] и окислительная полирекомбинация семихинонных радикалов, т. е. наблюдается рост цепи на двух типах активных центров), то кривые ММР имеют явно бимодальный характер с максимумами при V_R=15,9 и 20,5 (рис. 1). В то же время кривые ММР продуктов олигомеризации гидрохинона при автоокислении в щелочной среде носят мономодальный характер, что свидетельствует о росте цепи на одном типе активных центров, а именно при рекомбинации семихинонных радикалов. Следовательно, в данных условиях не образуется *п*-бензохинон, который привел бы к полимеризации по анионному механизму.

Как показывают кривые ММР, в составе продуктов окисления гидрохинона преобладает фракция с M=2000—2200. В них содержится также в небольших количествах высокомолекулярная фракция с M=8000. Образование олигогидрохинона в этом процессе, очевидно, происходит через стадию окисления димеров в радикалы и их полирекомбинации в три-, тетра- и олигомеры. Низкие ММ олигогидрохинонов, вероятно, связаны с уменьшением активности реакционных центров, с увеличением длины макромолекулы вследствие делокализации электронов активных центров по системе сопряжения [10].

Как видно из кинетических кривых автоокисления гидрохинона (рис. 4), при превращении мономера на 100% скорость реакции резко уменьшается. Однако поглощение O_2 не прекращается в течение 30 мин. К этому времени количество поглощенного кислорода заметно превышает его количество, необходимое для полной конверсии гидрохинона. Следовательно, группы ОН ди-, три- и олигомеров также участвуют в реакции с кислородом.

Понижение скорости окисления на глубоких стадиях, по-видимому, связано с тем, что вследствие стабилизации высокомолекулярных семихинонных радикалов [11] из-за делокализации неспаренных электронов по цепи сопряжения и образования межмолекулярных ассоциатов их рекомбинация и енолизация сильно замедляются. Это обстоятельство приводит к понижению концентрации групп ОН в реакционной среде и соответственно скорости реакции окисления.

Исследование кинетики окисления олигогидрохинона и его фракций в водно-щелочной среде действительно свидетельствует о существенно более низкой скорости этой реакции (табл. 2) по сравнению со скоростью окисления гидрохинона. Причем определение констант скорости реакции автоокисления узких фракций ОГХ подтверждает, что действительно с ростом ММ их реакционная способность уменьшается. Следует отметить, что при этом E_a олигогидрохинона и его различных фракций практически не отличается от E_a гидрохинона. Это свидетельствует о том, что прочность отрыва связи ОН гидрохинонных звеньев не зависит от ММ и длины цепи

сопряжения. Причина данного явления состоит в подавляющей роли донорных групп ОН на увеличение реакционной способности гидрохинона, которая существенно превосходит влияние системы полисопряжения.

Поскольку при автоокислении олигогидрохинона и его высокомолекулярных фракций их вязкость мало увеличивается, можно полагать, что окисление сопровождается образованием в основном стабильных семихинонных полирадикалов и превращением на глубоких стадиях окисления в хинонные структуры.

Таким образом, результаты исследования автоокисления гидрохинона и образующихся продуктов позволили выявить основные закономерности и кинетические параметры реакции и предложить механизм олигомеризации гидрохинона, состоящий в окислительной дегидроконденсации и полирекомбинации радикалов, сопровождающейся миграцией протона. Вследствие данного обстоятельства при автоокислении гидрохинона даже при полной конверсии не происходит заметного спада скорости и кривые ММР продуктов олигомеризации ГХ характеризуются единственным максимумом. С ростом ММ константа скорости автоокисления олигогидрохинона резко понижается, а энергия активации при этом практически остается постоянной. Этот факт был объяснен образованием стабильных полирадикалов семихинонного типа, которые по реакционной способности значительно уступают низкомолекулярным семихинонам.

Литература

1. *Anderson D. U., Frank P. J., Gutowsky N. S.* J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 1, p. 196.
2. *Venkataraman B., Fraenkec O. K.* J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 10, p. 2707.
3. *Садых-Заде С. И., Рагимов А. В., Сулейманова С. С., Лиогонький Б. И.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1248.
4. *Склярский Л. С., Абрамян А. А., Погосян Г. А., Аракелян Н. М., Рагимов А. В., Рагимов И. И.* А. с. 639910 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1978, № 48.
5. *Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Мамедова А. Г., Гаджиева Т. А., Алиев В. Ю., Лиогонький Б. И.* А. с. 647314 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1979, № 6.
6. *Стригун Л. М., Вартанян Л. С., Эмануэль Н. М.* Успехи химии, 1968, т. 37, вып. 6, с. 969.
7. *Stone T. J., Waters W. A.* J. Chem. Soc., 1964, p. 213.
8. *Mahoney L. R., Darooge M. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 4, p. 890.
9. *Рагимов А. В., Мамедова Б. А., Меджидов А. А., Лиогонький Б. И.* Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 2, с. 352.
10. *Кобрянский В. М., Казанцева А. И., Берлин А. А.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 666.
11. *Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Алиев В. Ю., Меджидов А. А., Лиогонький Б. И., Исмайлова Ч. О.* Азерб. хим. ж., 1980, № 4, с. 63.

Институт хлороорганического синтеза АН АзербССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 5.VI.1981

ON REGULARITIES OF THE PROCESS OF HYDROQUINONE OLIGOMERIZATION UNDER AUTOOXIDATION

Ragimov A. V., Ragimov I. I., Mamedov B. A., Guseinov S. A., Liogon'kii B. I.

Summary

The oligomerization of hydroquinone under oxidation with oxygen in water-alkaline medium has been studied. The high reactivity of hydroquinone comparing with phenol was found. The radical recombinational mechanism of this reaction accompanied by proton migration is proposed. The observed constant rate of autooxidation up to 100% conversion of hydroquinone is related with the fast recombination of semiquinone radicals and their transition into phenol form. As a result the concentration of OH groups is not decreased during this time. The reactivity of oligohydroquinone during autooxidation is shown to go down essentially with the growth of the length of macromolecules because of their transformation into the stable macrosemiquinone radicals.