

УДК 541.64:543.422.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРНЫХ ОКСИАЗОФЕНИЛАЦЕТИЛЕНовых КРАСИТЕЛЕЙ
С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ**

Кикоть Г. С., Черкашин М. И., Кикоть Б. С.

На основе поли-*n*-аминофенилацетиlena синтезированы семь оксиазосоединений и с помощью спектров поглощения в видимой области изучены их кислотно-основные свойства. Показано, что оксиазосоединения бензольного ряда в нейтральных растворах существуют в азоформе, а соединения нафталинового ряда — преимущественно в хинонгидразонной форме. В щелочных растворах образуется мезомерный анион, структура которого приближается к хинонгидразонной, особенно в аprotонных растворителях ДМСО и ДМФ.

На основе поли-*n*-нитрофенилацетиlena, полученного термической полимеризацией в массе *n*-нитрофенилацетиlena ($\bar{M}_n \sim 1200-1300$, степень полимеризации ~ 9), нами были синтезированы [1] термостойкие полимерные оксиазокрасители. Главной структурной особенностью этих красителей является наличие основной полимерной цепи с сопряженными двойными связями, а также боковых цепей, включающих азогруппу, сопряженную с главной ненасыщенной цепью через соседние с азогруппой арильные кольца. Полученные красители, по данным рентгеноструктурного анализа, аморфны. Они устойчивы на воздухе и в вакууме до $300-350^\circ$ и характеризуются величинами электропроводности $10^{-6}-10^{-10}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Концентрация парамагнитных центров в них, согласно спектрам ЭПР, составляет $10^{18}-10^{19}$ спинов $\cdot \text{г}^{-1}$, а сам спектр представляет собой синглет без сверхтонкой структуры.

Чтобы изучить кислотно-основные свойства синтезированных красителей и установить, какие особенности в их спектральное поведение вносит сопряженная полиеновая цепь, были получены спектры поглощения в видимой области в спирте, ДМСО и ДМФ, в том числе с добавлением концентрированной H_2SO_4 или твердого КОН. Кроме того, были измерены спектры в концентрированной серной кислоте и спектры отражения твердых образцов. Данные, полученные для оксиазосоединений (ОАС), приведены в таблице.

Из таблицы видно, что для спектров соединений 1–3 в нейтральных растворах, как и в твердом состоянии, характерно наличие одной полосы с максимумами поглощения 356–375 нм. В растворах спирта и ДМСО с добавкой H_2SO_4 (до 30%) спектры практически не меняются. Присутствие только одной полосы поглощения на границе видимой области указывает на существование соединений 1–3 в рассмотренных условиях исключительно в азоформе, что соответствует и литературным данным для азо-соединений бензольного ряда [2], согласно которым более коротковолновое поглощение (не выше 440 нм) приписывают азоструктуре, а полосы в более длинноволновой области — хинонгидразонной структуре.

В щелочных растворах ОАС способны отщеплять протон с образованием соответствующих анионов, имеющих, как правило, мезомерную структуру [3]. Особенно легко взаимодействуют со щелочами *пара*-изомеры. Так, для соединений 1–3 даже небольшая добавка щелочи к нейтральным спиртовым растворам приводит к значительному батохромному смещению максимума поглощения (до 420–475 нм). Еще большее смещение (до 500 нм) наблюдается в присутствии щелочи в ДМСО, что, вероятней всего, связано со стабилизацией мезомерного аниона за счет сольватации. Согласно лит. данным [4], область 450–500 нм характерна для поглоще-

Положение длинноволновых максимумов в электронных спектрах поглощения полимерных оксиазосоединений



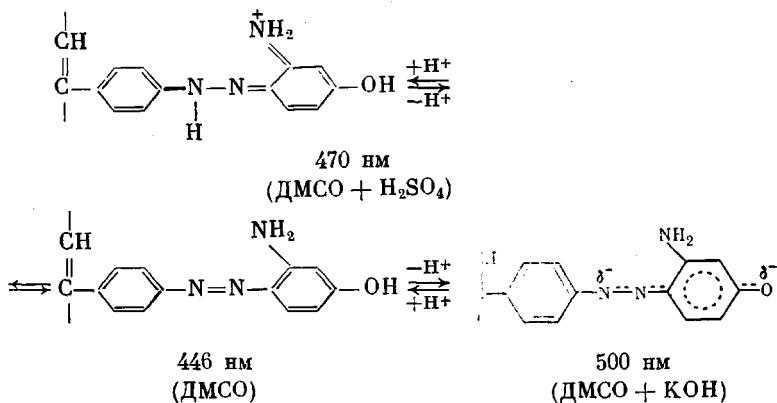
Соединение, №	Ar	λ_{\max} (твердое состоиние), нм	λ_{\max} ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$) в спирте, нм			λ_{\max} ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$) в ДМСО, нм			λ_{\max} ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$) в конц. H_2SO_4 , нм
			30% -ная H_2SO_4	ней- траль- ный раствор	KOH	30% -ная H_2SO_4	ней- траль- ный раствор	KOH	
1		380	365	365	420 450	370	370	490	480 (2,7)
2		370	370	370	475	375 (14,2)	375 (14,5)	543 (18,7)	490 (20,0)
3		360	356	356	448	n.p.	n.p.	480	474 (9,6)
4		470	464	450 (7,6)	474 (8,0)	470 (13,7)	446 (15,6)	500 (9,9)	485 (12,1)
5		500	510	500	458 (10,9) 510 (9,2)	488 (7,6)	448 (7,6)	480 (14,0) 516 (13,3)	530 (13,6)
6		490	485	460	450	460 (10,9)	450 (12,4)	440 (16,6)	514 (7,2)
7		370 550	360 510	360 500	470 560	365 540	n.p.	480 600	630 (6,4)

Примечание. Величина ε приведена лишь в тех случаях, когда растворимость соединения достаточна для надежного измерения этой характеристики. В случае ДМСО использовали растворы, насыщенные KOH, что соответствует приблизительной концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. n.p. – вещество нерастворимо.

ния хинонгидразонных форм азосоединений бензольного ряда, поэтому анионам соединений 1–3 может быть приписана преимущественно хиноидная структура. Типичный спектр ОАС этого ряда приведен на рисунке.

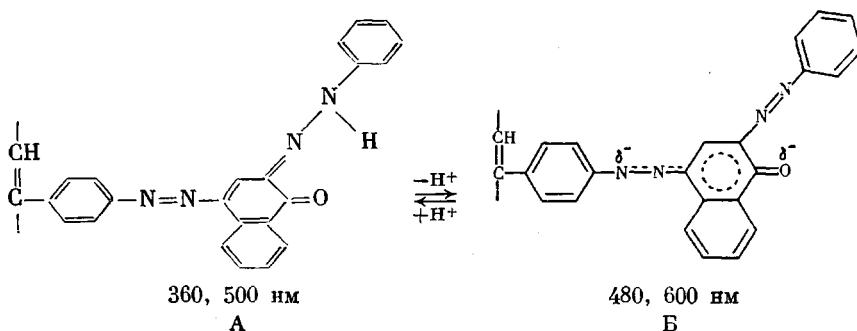
Соединение 4 (таблица) в нейтральных растворителях поглощает в более длинноволновой области (450 нм), чем соединения 1–3, что, очевидно, связано с наличием второго ауксохрома (NH_2 -группа) в орто-положении к азогруппе; при этом молекула, по-видимому, сохраняет азоструктуру. В кислых растворах соединение 4 протонируется по β -азоту азогруппы, при этом образуется орто-хиноидная структура, и полоса поглощения смещается батохромно на 15–20 нм. Если бы протонирование про текало по аминогруппе, следовало ожидать смещения в коротковолновую

область [5]. В щелочных растворах соединение 4 образует мезомерный анион со структурой, близкой к *пара*-хиноидной, и в спектрах наблюдается батохромное смещение полосы поглощения. Превращения этого красителя в зависимости от кислотности раствора могут быть отражены схемой



Для соединений 5 и 6 (таблица) в нейтральных и кислых растворах в спектрах наблюдается по одному максимуму поглощения около 500 нм. Можно заключить, что эти соединения в растворах существуют в виде хинонгидразонной формы, которая, согласно лит. данным [6, 7], в значительной степени характерна для арилазонафтолов. В щелочных растворах молекулы веществ 5 и 6 теряют протоны гидроксильной группы, образуя мезомерные анионы, о чем свидетельствует появление широкой полосы поглощения с максимумами около 450 и 516 нм.

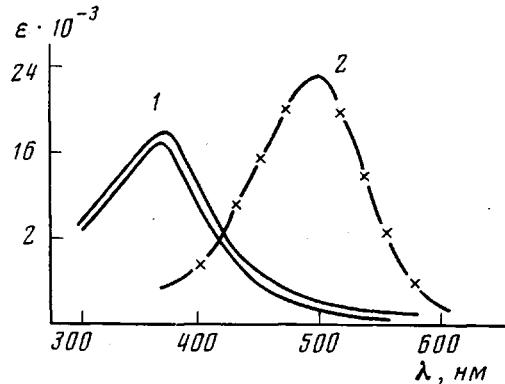
В молекулах вещества 7 (таблица), имеющих сложное строение, можно выделить две несопряженные друг с другом хромоформные системы; обе они могут быть в азоформе, или же одна в азо-, а другая — в хинонгидразонной форме. В нейтральных и кислых растворах этого соединения наблюдается по две полосы поглощения с максимумом около 360 и 500 нм. Одна из них соответствует азохромофорной системе, а другая — *ортого*-хинонгидразонной, так как известно, что *ортого*-оксиазосоединения значительно легче переходят в *ортого*-хинонгидразоны, чем соответствующие *пара*-соединения. Таким образом, в нейтральных и кислых растворах, а также в твердом состоянии соединение 7 существует в форме А



В щелочных растворах этого соединения, особенно в ДМСО, наблюдается сильное батохромное смещение, обусловленное образованием мезомерного аниона, структура которого приближается к *пара*-хинонгидразонной (Б).

Полосы поглощения растворов всех описанных выше соединений в концентрированной серной кислоте относятся скорее всего к продуктам сульфирования, так как при разбавлении растворов спектры их не возвращаются к исходным. Кроме того, при сравнении этих спектров со спектрами ОАС, содержащих сульфогруппы [8], видно, что положение максимумов полос поглощения тех и других близко.

Закономерности, найденные нами для спектров полимерных ОАС разной структуры, в основном соответствуют общепринятым представлениям для обычных низкомолекулярных азокрасителей. Так, полимерные ОАС, как и соединения бензольного ряда, в нейтральных и кислых растворах существуют в азоформе, а соединения нафталинового ряда преимущественно в хинонгидразонной форме. В щелочных растворах образуется мезомерный анион, структура которого обычно приближается к хинонгидразонной, особенно в полярных апротонных растворителях, таких как ДМСО. Введение дополнительного ауксохрома, например аминогруппы, так же как и сульфогруппы, приводит к углублению окраски красителя. По сравнению с низкомолекулярными азокрасителями, имеющими аналогичную



Спектр поглощения 4-поли-(*n*-фенилацетилен)-азо-2,6-диметилфенола (соединение 2 в таблице) в ДМСО: 1 – нейтральный и кислый растворы, 2 – щелочной раствор

структурой (например, с производными *n*-толилдиазонийхлорида), максимумы полос поглощения в спектрах изученных полимерных азосоединений смещены батохромно на 20–30 нм, что обусловлено взаимодействием спряженной полиеновой цепи с азогруппой через фенильные кольца.

Электронные спектры поглощения соединений снимали на приборе «Unicam SP-800» с использованием прямоугольных кювет с толщиной рабочего слоя от 0,1 до 2 см. Концентрация растворов азокрасителей составляла 0,02 мг/мл (от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). ДМСО сушили над молекулярными ситами типа 4 Å, затем фракционировали в токе аргона в вакууме над гидридом кальция. Отбирали фракцию с т. кип. 70°/532 Па. ДМФ очищали фракционированной перегонкой, согласно методике [9]. Спирт сушили по методике [10].

Диазотирование поли-*n*-аминофенилацетиlena. Раствор 2 г солянокислого полiamина в 100 мл 1 н. соляной кислоты охлаждали до 0°, затем к нему при перемешивании и охлаждении до 0–5° прибавляли по каплям раствор 1,3 г NaNO₂ в 40 мл воды. После прибавления всего раствора реакционную смесь перемешивали еще 1 ч. Полноту диазотирования контролировали по иодкрахмальному индикатору. Избыток кислоты связывали ацетатом натрия и полученный раствор поли-*n*-фенилацетилендиазонийхлорида использовали для реакции сочетания.

Азосочетание поли-*n*-фенилацетилендиазонийхлорида с оксипроизводными бензола и нафтилина. К охлажденному до 0° раствору 0,01 моля окси соединения (азосоставляющей) в 2 н. растворе NaOH, содержащему эквивалент щелочи на каждую OH-группу, прибавляли по каплям при перемешивании холодный свежеприготовленный раствор 0,01 моля (считая на звено) диазотированного полiamина. Реакционную смесь оставляли во льду на ночь. Выпавшее азосоединение отфильтровывали, промывали последовательно водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой до нейтральной реакции. Продукт сушили в вакууме над P₂O₅. По этой методике сочетали поли-*n*-фенилацетилендиазонийхлорид с фенолом, 2,6-диметилфенолом, 4,4'-азофенолом, *m*-аминофенолом, β-нафтолом, нафтрезорцином, 2-азобензол-1-нафтолом.

Все азосоединения представляют собой твердые окрашенные вещества, разлагающиеся без плавления при нагревании выше 300°. Данные ИК-спектров и элементного анализа соответствуют предложенным формулам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кикоть Г. С., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 764.
2. Wettermark G., Langmuir M. E., Anderson D. G. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 3, p. 476.

3. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Л.: Госхимиздат, 1960, с. 249.
4. Juwig P., Sundby B. Acta chem. scand., 1973, v. 27, № 5, p. 1645; № 10, p. 3625.
5. Берштейн И. Я., Гинзбург О. Ф. Успехи химии, 1972, т. 41, вып. 2, с. 179.
6. Fischer E., Frei J. F. J. Chem. Soc., 1959, p. 3159.
7. Morgan K. I. J. Chem. Soc., 1961, p. 2151.
8. Strachan W. M. J., Dolenko A., Buncel E. Canad. J. Chem. 1969, v. 47, № 19, p. 3631.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 432.
10. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964, с. 52.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.IX.1981

**STUDY OF ACIDIC-BASIC PROPERTIES OF POLYMERIC
OXYAZOPHENYLACETYLENE DYES WITH THE AID
OF ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA**

Kikot' G. S., Cherkashin M. I., Kikot' B. S.

S u m m a r y

Seven oxyazocompounds have been synthesized on the basis of poly-*p*-aminophenylacetylene, and their acidic-basic properties have been studied with the aid of absorption spectra in visible region. In neutral solutions oxyazocompounds of benzene range were shown to exist in the azo-form, while compounds of naphthalene range exist presumably in quinonehydrazo-form. In alkaline solutions the mesomeric anion is formed with the structure approaching to the quinonehydrazonic one, especially in aprotic solvents DMSO and DMFA.