

УДК 541(64+183.12)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ  
АМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИ-*n*-АМИНОФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА**

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

На основе поли-*n*-аминофенилацетилена синтезировано шесть аминоазосоединений. С помощью спектров поглощения в видимой области исследованы кислотно-основные свойства синтезированных аминоазосоединений в растворах спирта, ДМСО или ДМФ. Обнаружено, что исследованные аминоазосоединения в кислых растворах образуют катионы азо- или хинонгидразонной структуры, а в присутствии щелочных агентов в аprotонных полярных растворителях (ДМСО и ДМФ) способны вести себя, как слабые NH-кислоты ( $pK \approx 19$ ), образуя соответствующие мезомерные анионы.

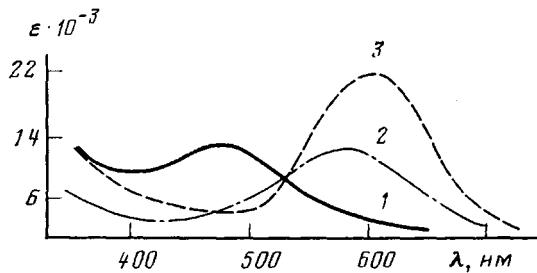
В предыдущем сообщении [1] мы описали спектры поглощения в видимой области полимерных оксиазокрасителей, полученных на основе поли-*n*-аминофенилацетилена. В настоящей работе в тех же условиях изучены спектры аналогичных по структуре полимерных аминоазосоединений ( $M_n \approx 2440-3100$ ). По данным рентгеноструктурного анализа эти красители являются аморфными веществами, характеризуются в зависимости от азосоставляющей величиной электропроводности  $\sigma_{20} = 10^{-6}-10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Полученные нами спектральные данные приведены в таблице, откуда видно, что характерной особенностью спектров поглощения нейтральных растворов (спирт, ДМСО) изученных аминоазосоединений (AAC) по сравнению со спектрами оксиазокрасителей является батохромное смещение длинноволновых полос поглощения, обусловленное наличием аминогруппы. Это смещение достигает 60–80 нм.

Известно [2, 3], что в нейтральных растворах AAC существуют исключительно в азоформе, и для них не наблюдается азохинонгидразонная таутометрия. В кислых растворах протон может присоединяться по одному из двух реакционных центров: по  $\beta$ -атому азота азогруппы или по атому азота аминогруппы с образованием соответственно катиона хинонгидразонной формы или аммониевого катиона с азоструктурой. Аммониевые соли AAC, имеющие азоструктуру, поглощают в области 320–480 нм [2, 4], тогда как максимумы поглощения катионов хинонгидразонной формы лежат в более длинноволновой области (500–600 нм).

Анализ данных по полимерным AAC, приведенным в таблице, показывает, что синтезированные нами красители существуют в нейтральных растворах и в твердом состоянии в азоформе (поглощение в области 430–480 нм). В кислых растворах катионы соединений 3 и 6 (спирт) имеют азоструктуру, а катионы соединений 3, 4, 5, 6 (ДМСО) – хинонгидразонную структуру. Для соединений 1 и 2 наблюдается равновесие между катионами азо- и хинонгидразонной форм. В щелочных растворах спектры AAC сильно зависят от растворителя. Спектры спиртовых щелочных растворов полимерных AAC практически не отличаются от спектров нейтральных растворов. Следовательно, в спирте никакого взаимодействия аминогруппы со щелочью в отличие от оксигруппы не происходит даже при высокой концентрации щелочи. Однако в ДМСО или ДМФ в присутствии щелочи или алкоголятов щелочных металлов картина резко меняется: в спектрах азосоединений, содержащих первичные или вторичные аминогруппы, наблюдается сильное батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения, достигающее 100–150 нм. При этом цвет раствора из красного (нейтральная среда) переходит в синий (щелочная среда). Этот переход обратим, и разбавление щелочного раствора азокрасителя или его

нейтрализация приводят к восстановлению первоначальной окраски. Подобного эффекта для ААС как полимерных, так и низкомолекулярных никто ранее не наблюдал. Для подтверждения такого поведения ААС на рисунке приведены спектры поглощения поли-(*n*-фенилацетилен)азо-N-фенил-4-аминонафталина (таблица, соединение 4) в ДМСО, а также в ДМСО с добавлением серной кислоты или твердого KOH. Из рисунка видно, что при переходе от нейтрального раствора к кислому или щелочному наблюдается примерно одинаковое батохромное смещение полосы поглощения в видимой области. Наиболее логичным объяснением наблюдаемого эффекта в щелочном растворе является предположение об ионизации аминогруппы ААС в ДМСО под влиянием щелочного агента, в результате чего

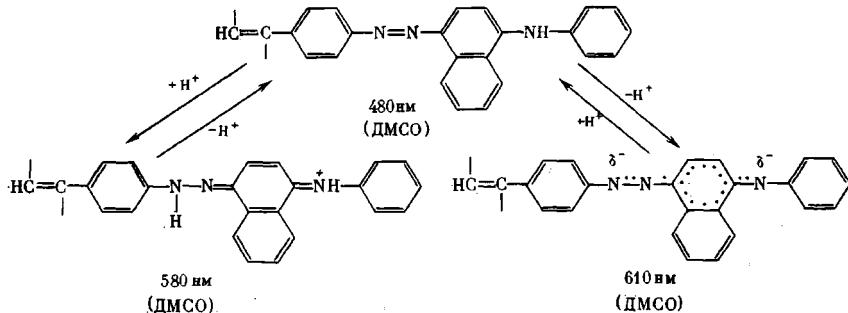


Спектры поглощения поли-(*n*-фенилацетилен)азо-N-фенил-4-аминонафталина (таблица, соединение 4) в ДМСО: 1 – нейтральный, 2 – кислый, 3 – щелочной растворы

образуется мезомерный анион. Ионизация такого типа изучена [5] для ароматических аминов, содержащих один или несколько электроотрицательных заместителей. ААС (соединение 1 таблицы), которое не содержит связей N–H, способных ионизироваться под действием щелочных агентов, не изменяется при добавлении щелочи или алкоголятов к его раствору в ДМСО. Таким образом, ААС являются слабыми N–H кислотами, ионизация которых облегчается в полярных аprotонных растворителях, стабилизирующих за счет сольватации образующиеся большие анионы с делокализованным зарядом [6]. Гидроксилсодержащие растворители (вода, спирт) подавляют ионизацию связи N–H за счет относительно высокой кислотности группы OH самого растворителя.

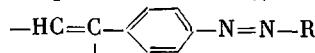
Кислотность ААС существенно зависит от структуры молекулы: легче переходят в анионы вторичные ароматические амины, содержащие аминогруппу в *para*-положении по отношению к азогруппе. Амины нафтalinового ряда более кислые, чем амины бензольного ряда с аналогичной структурой.

Превращения, наблюдавшиеся нами для ААС в кислых и щелочных растворах, могут быть отображены следующей схемой:



Интересно сравнить между собой спектры кислых и щелочных растворов одного и того же ААС в ДМСО. В обоих случаях при образовании ионов наблюдается сильное батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения и значительный рост интенсивности, особенно в щелочном растворе (таблица). При этом длинноволновые полосы кислых и щелочных

**Положение длинноволновых максимумов в электронных спектрах поглощения полимерных аминоазосоединений**



Соединение, №	R	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм (твердое состоя- ние)	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм (в спирте)			$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) * (в ДМСО)			$pK_a$
			30% $\text{H}_2\text{SO}_4$	нейт- раль- ное	KOH	30% $\text{H}_2\text{SO}_4$	нейтраль- ное	KOH	
1		480	345, 540	426	422	331, 550	434	450	-
2		460	518	430	430	420, 450	420, 450	572	-
3		470	450	540	450	555 (8,3)	440 (10,4)	590 (14,1)	18,8
4		480	600	480	450	580 (12,1)	480 (11,8)	610 (21,5)	18,7
5		480	550	474	474	544 (13,3)	485 (12,5)	580 (12,7)	19,0
6		480	460	460	460	480 (8,7)	480 (9,5)	480 (9,5)	19,3

\* Величины  $\epsilon$  приведены лишь для соединений, растворимость которых оказалась достаточной для измерения этой характеристики.

растворов по положению оказываются близкими между собой, что указывает на аналогичные электронные структуры анионов и катионов, а также на частичную делокализацию зарядов в этих ионах.

Для количественной оценки способности изученных полимерных ААС переходить в щелочной среде в соответствующие анионы мы определили константы кислотности этих красителей путем спектрофотометрического титрования их раствором *трет*-бутилата натрия в безводном ДМСО.

Эту систему широко используют для исследования кислотных свойств очень слабых кислот [7]. Титрование проводили в атмосфере аргона для растворов ААС с концентрацией  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Концентрация алкоголята натрия в использованном растворе, определенная потенциометрическим титрованием, составляла 0,05 н. ДМСО очищали по методике работы [5]. Содержание воды в очищенном ДМСО составляло не более 0,05 вес. % (воду определяли по Фишеру или методом ПМР). Такое низкое содержание воды в ДМСО не должно было сказаться на результатах определения  $pK_a$ , так как известно, что активность воды в ДМСО даже при концентрации ее 5 мол. % очень низка, а величина ее  $pK_a$  составляет 29 [8]. В качестве контрольного соединения в тех же условиях титровали *n*-нитроанилин, для которого в литературе [5] приведена величина  $pK_a = -18,9$ , определенная в аналогичных с нашими условиях. Соотношение

$$pK_{HA} = pK_{\text{трет-}C_4\text{H}_9\text{OH}} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} + \lg \frac{[\text{трет-}C_4\text{H}_9\text{O}^-]}{[\text{трет-}C_4\text{H}_9\text{OH}]} \quad (1)$$

справедливо для исследуемого ААС и для *n*-нитроанилина (НА). Чтобы исключить неопределенность, обусловленную тем, что для нашей системы величина  $pK_a$  *трет*-бутанола точно не известна (согласно литературным данным [6],  $pK_a$  *трет*-бутанола в зависимости от растворителя может быть от 19 до 29), мы определяли  $pK_{AAC}$ , используя разность между выражениями (1), написанными для ААС и НА

$$\begin{aligned} pK_{AAC} &= pK_{HA} + \lg \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)_{(HA)} - \lg \left( \frac{[\text{трет-}C_4\text{H}_9\text{O}^-]}{[\text{трет-}C_4\text{H}_9\text{OH}]} \right)_{(HA)} - \\ &- \lg \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)_{AAC} + \lg \left( \frac{[\text{трет-}C_4\text{H}_9\text{O}^-]}{[\text{трет-}C_4\text{H}_9\text{OH}]} \right)_{AAC} \end{aligned}$$

где индексы AAC и НА относятся соответственно к аминоазосоединению и к нитроанилину;  $pK_{HA}$  18,9; [НА] и  $[A^-]$  — мольные концентрации недиссоциированных форм AAC или НА и их анионов в равновесии, определяемые спектрофотометрически в независимых опытах для AAC и НА;  $[трет\text{-}C_4H_9O^-]$  — концентрация трет-бутилата натрия, равная разности между исходной концентрацией бутилата натрия в растворе, полученном в результате титрования, и концентрацией  $[A^-]$ ;  $[трет\text{-}C_4H_9OH] = [A^-]$ .

Из найденных величин  $pK_a$ , приведенных в таблице, видно, что все изученные AAC являются слабыми кислотами, которые по своей силе занимают промежуточное положение между нитро- и хлоранилинами [5]. При этом можно отметить, что влияние фенилазогруппы на кислотность аминогруппы ароматического кольца несколько слабей, чем влияние нитрогруппы.

Электронные спектры поглощения содинений снимали на приборе «Unicam SP-800» с использованием стандартных прямоугольных кювет с толщиной рабочего слоя 0,1–2 см. Растворителями служили очищенные ДМСО, ДМФ и спирт. Концентрация растворов азокрасителей составляла 0,02 мг/мл ( $0,5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

ДМСО очищали согласно методике работы [5], ДМФ — [9]; спирт сушили согласно методике работы [10].

Диазотирование поли-*n*-аминофенилацетилена проводили согласно методике работы [1].

Азосочетание поли-*n*-фенилацетилендиазонийхлорида с аминопроизводными бензола и нафталина. К охлажденному до 5–10° раствору 0,01 моля аминосоединения (азосоставляющей) в эквивалентном количестве 1 н. HCl прибавляли по каплям при перемешивании холодный свежеприготовленный раствор 0,01 моля (считая на звено) диазотированного полiamина. Реакционную смесь оставляли во льду на ночь. Из кислой реакционной смеси краситель выделяют нейтрализацией аммиачным раствором и, если требуется, высаливанием NaCl. Выпавшее азосоединение отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. По этой методике сочетали поли-*n*-фенилацетилендиазонийхлорид со следующими аминопроизводными: диэтиланилином, N-метиланилином, дифениламином, N-фенил- $\alpha$ -нафтиламином,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинами. Данные ИК-спектров и элементного анализа соответствуют предложенным формулам.

Определение констант кислотности аминосоединений. Все операции проводили без доступа воздуха в токе сухого аргона. Посуду предварительно сушили при 120–150° и охлаждали в экскаторе. Вещества выдерживали в вакуум-экскаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Все растворы отбирали или добавляли через резиновую пробку с помощью шприца.

В пенициллический пузырек помещали навеску  $0,5 \cdot 10^{-2}$  моля вещества, закрывали резиновой пробкой, продували сухим аргоном с помощью игл от шприца и вносили 10 мл сухого ДМСО так, чтобы концентрация вещества в растворе стала  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Из пузырька отбирали 1 мл раствора для записи спектра исходного раствора в 1 мм кювете, а из остатка раствора отбирали порции по 4 мл и титровали 0,05 н. раствором трет-бутилата натрия в сухом ДМСО до устойчивого изменения окраски раствора. В зависимости от природы вещества на титрование 4 мл раствора расходуется до 1 мл щелочного раствора. По окончании титрования для установления равновесия раствор перемешивали 7–10 мин и записывали спектр в видимой области. Для каждого образца титрование повторяли 3–4 раза.

Концентрацию трет-бутилата натрия в ДМСО определяли путем потенциометрического титрования. Для этого к 10 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрации 0,01 моль/л прикалывали из бюретки разбавленный вдвое водой раствор трет-бутилата натрия в ДМСО, измеряя pH раствора после добавления каждого 0,2 мл щелочного раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кикоть Г. С., Черкашин М. И., Кикоть Б. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 386.
2. Martynoff M. M. Compt. rend., 1952, v. 235, № 1, p. 54.
3. Багратишвили Г. Д. Докл. АН СССР, 1954, т. 96, № 4, с. 753.
4. Martynoff M. M. Compt. rend., 1953, v. 236, № 1, p. 87.
5. Dolman D., Stewart R. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, № 9, p. 911.
6. Рeutov O. A., Бутин К. П., Белецкая И. П. Успехи химии, 1974, т. 43, вып. 1, с. 35.
7. Stewart R., O'Donnell J. P. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, № 7, p. 681.
8. Stewart R., O'Donnell J. P. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 3, p. 493.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 432, 436.
10. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964, с. 52.

**STUDY OF ACIDIC-BASIC PROPERTIES OF AMINOAZOCOMPOUNDS  
SYNTHESIZED FROM POLY-*p*-AMINOPHENYLACETYLENE**

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

**S u m m a r y**

Six aminoazocompounds (AAC) have been synthesized on the basis of poly-*p*-amino-phenylacetylene. The acidic-basic properties of these AAC in alcohol, DMSO and DMFA solutions were studied with the aid of absorption spectra in the visible region. In acidic solutions the formations of cations of azo- and quinohydrazo-structure was found, while in the presence of alkaline agents in aprotic polar solvents (DMSO and DMFA) AAC behaved as weak NH-acids ( $pK \approx 19$ ) forming the corresponding mesomer anions.