

УДК 541.64:547.556.7

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ И СПЕЦИФИКА РЕАКЦИИ  
ОЛИГООКСИАРИЛЕНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ  
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ**

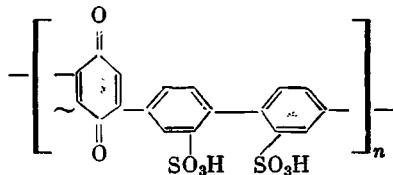
*Лиогонький Б.И., Алексанян Р.З., Авансесова Н.Р.,  
Тугов И.И.*

Исследованы закономерности реакции олигооксиариленов с ароматическими диазосоединениями. Показано, что в случае использования олигогидрохинона реакция протекает при непосредственном участии семихионных фрагментов полисопряженного полимера. Синтезированы разветвленные и сетчатые окислительно-восстановительные полисопряженные полимеры с повышенным значением электронообменной емкости и заданным соотношением электроно- и ионообменной емкостей. Отмечено, что при переходе от мономера (гидрохинона) к соответствующему полисопряженному полимеру (олигогидрохинону) резко увеличивается скорость реакции. Причина этого явления — уменьшение потенциала ионизации полисопряженного полимера, а также многоэлектронность и жесткость цепи этого полимера. При взаимодействии олиго- $\beta$ -нафтола обнаружено, что направление и характер реакции резко меняются (арилирование — при использовании олиго- $\beta$ -нафтола и азосочетание — при использовании  $\beta$ -нафтола). Эта «аномалия» объяснена также прочностью комплекса между катионом диазония и анионом олигомера и легкостью передачи в нем электрона.

Полимеры с окислительно-восстановительными группами в цепи сопряжения представляют значительный интерес как полифункциональные катализаторы сложных химических процессов, одновременно являющиеся ингибиторами радикальных реакций [1], дегидрирующие агенты [2], невозгоняющиеся стабилизаторы промышленных полимеров и полимерных композитов [3]. Важную роль играют окислительно-восстановительные полимеры с системой сопряжения как модели природных макромолекулярных образований [4].

Следует отметить, что каталитическая, ингибирующая и дегидрирующая активности таких полимеров в значительной степени зависят от количества и доступности в них окислительно-восстановительных групп (электронообменной емкости), а также от величины их нормальных окислительно-восстановительных потенциалов  $E_0$  [5].

Разработанные ранее принципы синтеза одного из важнейших представителей окислительно-восстановительных полимеров с системой сопряжения — полисульфофениленхинонов — линейной и сетчатой структуры

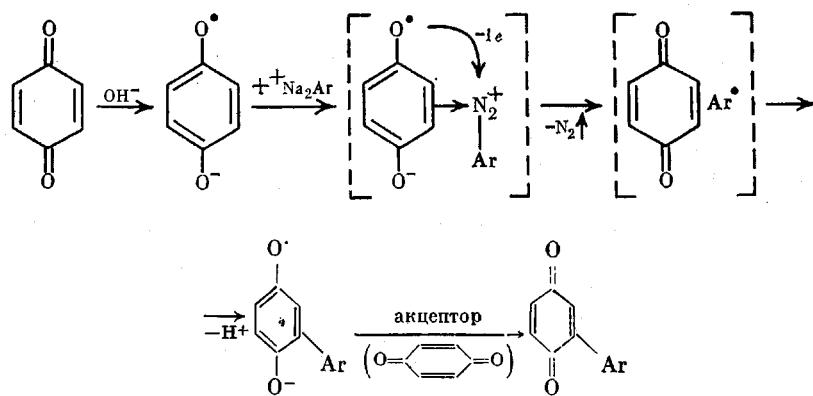


позволяет варьировать величину электронообменной и ионообменной емкостей лишь в определенных пределах (от 2,0 до 4,4 мг-экв/г).

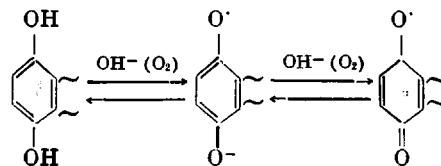
Значительно большие возможности в этом отношении дает использование олигогидрохинона (или олигохинона) как исходного соединения для реакции с ароматическими диазо- и бис-диазосоединениями. Задача настоящей работы — исследование закономерностей восстановительного поли-

деазотирования ароматических *bis*-диазосоединений в присутствии олигогидрохинона с целью синтеза олигоариленхинонов разветвленной и сетчатой структуры с высоким значением электронообменной емкости и повышенной термостойкостью. Указанный метод открывает возможность для введения в олигогидрохиноны ионогенных групп, предопределяющих катализическую активность полимеров в процессах, протекающих по ионному механизму.

Возможность использования олигогидрохинона как реагента для полидеазотирования вытекает из предложенного ранее механизма арилирования бензохинона (и гидрохинона) солями арилдиазония [3, 5]. Согласно этому механизму, образуется ион-радикал семихинона, который передает электрон на диазокатион в комплексе по схеме



В то же время известно, что олигогидрохиноны в щелочной среде окисляются, образуя стабильные радикалы семихинонного типа [6]



Таким образом, указанные экспериментальные и теоретические результаты послужили предпосылкой для данного исследования.

Исходными соединениями служили олигогидрохинон, имеющий структуру  $\left[ \text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \right]_n$ , с  $M_n=500-750$ , ММР 1,21–1,29 и электронообменной емкостью 17,90 мг-экв/г [6], а также олиго- $\beta$ -нафтол, имеющий структуру  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \right]_n$ ,  $M_n=550-640$ , ММР 1,08–1,31 и гидроксильным числом 6,91 (вычислено 7,03 мг-экв/г) [7].

Ароматические диазо- и *bis*-диазосоединения синтезировали из предварительно очищенных аминов и диаминов (сульфаниловой и бензидинсульфо-2,2-кислот соответственно) по известной методике [8]. Спектры ЭПР растворов олигогидрохинона (концентрация  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) снимали на приборе ЭПР-2 (ИХФ АН СССР) в стеклянных ампулах. ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в таблетках с КBr по методике работы [5]. Характеристическую вязкость растворимых полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при  $298 \pm 0,02$  К с добавлением КBr с целью исключения полизелектролитного эффекта [5]. Термограммы полимеров были получены в динамическом режиме со скоростью подъема температуры 3 град/мин на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия). Реакцию полидеазотирования проводили в реакторе в водной среде при 295 К и pH 12,0. Кинетику реакции измеряли с помощью автоматической buret АГБ-67 по выделению азота и спектрофотометрически на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР) по методике работы [5].

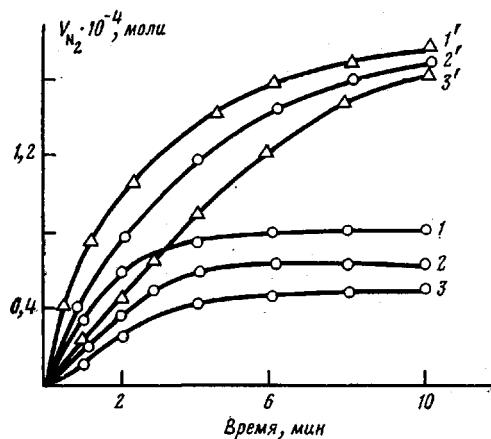


Рис. 1

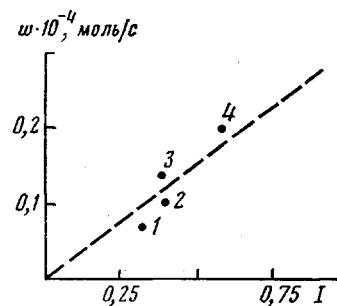


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакции олигогидрохинона с диазотированной *n*-сульфаниловой (1-3) и бензидиндисульфо-2,2'-кислотами (1'-3'). Концентрации реагентов равны и составляют  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; объем реакционного раствора 50 мл. Олигогидрохинон, полностью окисленный в инертной атмосфере (1), в присутствии кислорода (2) и 3,5-динитробензойной кислоты ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) (3). 1' - олигогидрохинон, частично окисленный в инертной атмосфере (электронообменная емкость 8 мг-экв/г); 2' - олигогидрохинон, полностью окисленный в инертной атмосфере; 3' - олигогидрохинон, окисленный в присутствии 3,5-динитробензойной кислоты ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и кислорода (электронообменная емкость 2 мг-экв/г)

Рис. 2. Зависимость скорости реакции полиирилирования с диазотированной *n*-сульфаниловой кислотой от относительной интенсивности *I* сигнала ЭПР олигогидрохинона (*I* - отношение величины *I* олигогидрохинона к *I* стандарта). Концентрации реагентов  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (скорость определена при объеме реакционного раствора 50 мл). Точки 1-3 соответствуют образцам олигогидрохинона, предварительно окисленным на воздухе (3), с 3,5-динитробензойной кислотой ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и кислородом (1) и с 3,5-динитробензойной кислотой в инертной атмосфере (2); 4 - олигогидрохинон, окисленный в инертной атмосфере

Полидеазотирование исследовали на примере взаимодействия олигогидрохинона с диазотированными *n*-сульфаниловой и бензидиндисульфо-2,2'-кислотами. Вolumетрические измерения показали, что кислород существенно ингибирует протекание данной реакции (рис. 1). При этом в обоих случаях параллельно с уменьшением скорости реакции уменьшается количество выделяющегося азота. Аналогичную картину наблюдали также при добавлении в реакционную среду таких сильных акцепторов электрона, как 3,5-динитробензойная кислота. Полученные результаты находятся в соответствии с выдвинутым ранее механизмом и свидетельствуют о том, что кислород окисляет активные в реакции семихионные радикальные центры, а такой сильный электронный акцептор, как 3,5-динитробензойная кислота (и кислород), конкурирует в акте образования комплекса с олигогидрохиноном, точнее с семихионными фрагментами олигомера, которые, как показано ранее, были активны в акте передачи электрона [3, 5, 6].

Для доказательства указанного предположения была исследована зависимость скорости арилирования олигогидрохинона от интегральной интенсивности сигнала ЭПР *I* его растворов (рис. 2).

Ранее было показано, что параметр окислительно-восстановительных полимеров с системой сопряжения обусловлен двумя факторами: собственно полисопряжением и окислительно-восстановительными группами, способными при щелочной обработке переходить в ион-радикальное состояние [3, 4]. Таким образом, увеличение *I* при щелочной обработке олигогидрохинона связано с увеличением в них стационарной концентрации семихионных ион-радикальных фрагментов и скорость реакции деазотирования растет с увеличением интенсивности сигнала ЭПР растворов олигогидрохинона (рис. 2). С другой стороны, наблюдается экстремальная зависимость скорости арилирования олигогидрохинона от концентрации кислорода (рис. 3).

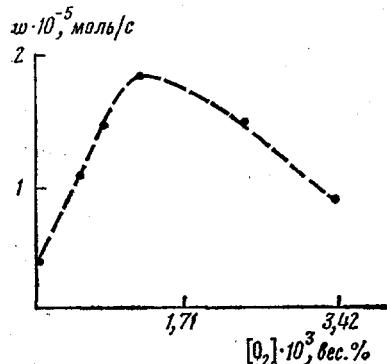


Рис. 3

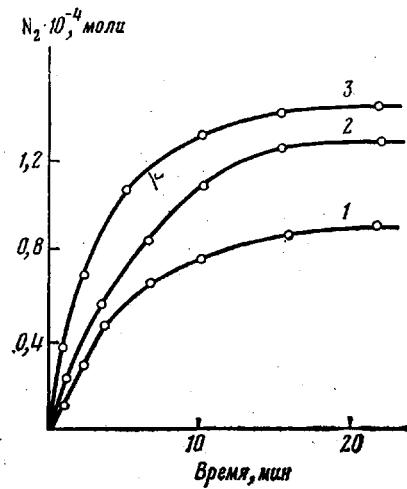


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полиирилирования полностью восстановленного олигогидрохинона диазотированной *n*-сульфаниловой кислотой от концентрации кислорода в реакционном растворе

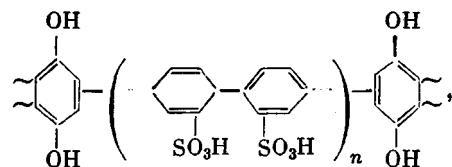
Рис. 4. Кинетические кривые реакции олиго- $\beta$ -нафтола с диазотированной *n*-сульфаниловой кислотой: 1 – в атмосфере кислорода с 3,5-динитробензойной кислотой; 2 – в инертной атмосфере с 3,5-динитробензойной кислотой; 3 – в инертной атмосфере. Концентрации реагентов равны и составляют  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л; объем реакционного раствора 50 мл

Сопоставление приведенных выше данных прямо указывает на непосредственное участие в реакции семихионных фрагментов олигогидрохинонов [5, 6]. Это подтверждается и результатами изучения кинетики взаимодействия олигогидрохинона с диазотированной бензидин-2,2'-дисульфокислотой (рис. 1). Максимальная скорость в этом случае достигается при использовании частично окисленной формы (электронообменная емкость 7–8 мг-экв/г). В этом случае также наблюдается понижение скорости реакции при введении в реакционную среду кислорода и динитробензойной кислоты (рис. 1). Характерно, что влияние этой кислоты в случае бис-диазосоединения меньше, так как оно значительно более сильный электрофил, чем монодиазосоединение ( $\sigma_{N,+}^+ = 1,8$ ;  $\sigma_{SO_2^-}^- = -0,09$ ) и более активно конкурирует с семихионными фрагментами олигогидрохинона в акте комплексообразования.

Выясненные закономерности позволяют направленно варьировать количество семихионных фрагментов в олигогидрохиноне и тем самым создавать сетчатые полимерные структуры с заданным соотношением электронообменной и ионообменной емкостей, т. е. структуры с заданным количеством пространственных спивок, обладающих необходимой набухаемостью, и другими показателями, очень важными для получения гетерогенных полимерных катализаторов [5].

Так, при соотношении олигогидрохинона и бензидиндисульфокислоты, равном 1:0,5 (рассчитано на звено олигогидрохинона), формируется полимер разветвленной структуры, растворимый в воде (таблица); при соотношении тех же реагентов, равном 1:0,6, образуется полимер сетчатой структуры (использован олигогидрохинон с более высокой ММ, равной 650–750), который не растворяется в воде, но растворяется в водной щелочи. При дальнейшем увеличении количества бензидиндисульфокислоты формируется уже полностью нерастворимый, однако сильно набухающий в воде полимер, что делает доступными катализитические и ингибирующие центры полимерного гетерогенного катализатора для реагирующих частиц [1, 5].

При использовании олигогидрохинона с меньшей ММ ( $M_n = 450–550$ ) сильно набухший полимер сетчатой структуры образуется лишь при соотношении реагентов, равном 1:0,8. В обоих случаях формируется полимер следующей структуры:



что доказывается значениями электронообменной и ионообменной емкостей (таблица), а также анализом ИК-спектров синтезированных полимеров (максимумы в областях 1200–1220, 3400–3500 и 1350–1550 см<sup>-1</sup> соответствуют поглощению групп HSO<sub>3</sub>, HO и ароматического кольца соответственно). Значение  $n$  можно варьировать в широких пределах, тем самым варьируя ионообменную и электронообменную емкости и другие структурные параметры в зависимости от конкретного применения. Следует отметить, что синтезированные полимеры по своей термостойкости превосходят полиариленхионы, полученные на основе *n*-бензохиона и 2,5-диоксихиона и соответствующих бис-диазосоединений (потеря веса полимеров при 673 К составляет соответственно 12, 25 и 40%).

Наиболее интересным при проведении кинетических исследований оказалось резкое повышение скорости реакции олигогидрохиона с диазо- и бис-диазосоединениями по сравнению со скоростью арилирования *n*-бензохиона (скорость арилирования составляет  $3,27 \cdot 10^{-7}$  моль/с и  $0,33 \cdot 10^{-7}$  моль/с соответственно). Обнаруженная нами экспериментально высокая реакционная способность олигогидрохиона может быть обусловлена совокупностью ряда факторов. Наличие полисопряжения, многоэлектронности и делокализации является причиной уменьшения потенциала ионизации олигогидрохиона по сравнению с мономерным аналогом. Далее этот факт наряду с высокой локальной концентрацией окислительно-восстановительных групп в довольно жесткой матрице олигогидрохиона способствует как образованию комплекса между олигомером и катионом диазония (т. е. увеличению стационарной концентрации комплекса), так и облегчению переноса электрона с семихионных центров олигогидрохиона в комплексе на диазокатион (увеличению скорости элементарного акта переноса электрона).

Для подтверждения такой аномально высокой скорости олигогидрохиона в процессах полидеазотирования мы сравнивали реакционную способность  $\beta$ -нафтола и олиго- $\beta$ -нафтола и столкнулись с еще более существенным отличием. В случае олиго- $\beta$ -нафтола, не являющегося обратимой окислительно-восстановительной системой, наблюдается резкое различие не только в скоростях, но и, что особенно важно, в направлении реакции. Если  $\beta$ -нафтол с солями арилдиазония образует исключительно продукт азосочетания [5], то олиго- $\beta$ -нафтол в тех же условиях лишь арилируется с выделением азота (рис. 4).

Нам не удалось экспериментально найти условия, в которых бы олиго- $\beta$ -нафтол с солями диазо- и бис-диазосоединениями вступал в реакцию азосочетания. В случае олиго- $\beta$ -нафтола по сравнению с  $\beta$ -нафтом, по-видимому, также велика прочность и, следовательно, стационарная концентрация комплекса и легкость переноса электрона на диазокатион. После переноса электрона в олиго- $\beta$ -нафтоле образуются радикальные фрагменты, стабилизированные как из-за наличия полисопряжения, так и

#### Условия синтеза и некоторые свойства олигомеров на основе олигогидрохионов и тетраазотированной бензидинсульфо-2,2'-кислоты

Соотношение олигогидрохион : бензидин-дисульфо-2,2'-кислота	Электронообменная емкость, мг-экв/г	Ионообменная емкость, мг-экв/г	Выход, %	$[\eta]$ , дл/г	Растворимость в воде
1 : 0,05	9,00	8,00	60,0	0,10	Растворяется
1 : 0,6	6,50	4,50	62,0	0,14	Растворяется в водной щелочи
1 : 0,8	5,60	4,00	69,0	0,14	Не растворяется
1 : 1,0	4,60	4,50	88,0	—	То же

вследствие низкой подвижности в жесткой полимерной матрице



Следовательно, диазорадикал, обладающий очень малым временем жизни (по данным работы [9], время жизни диазорадикала составляет  $\sim 500$  нс), успевает разложиться с выделением азота.

Конечно, и для  $\beta$ -нафтола нельзя полностью исключить возможность переноса электрона в комплексе, однако в случае олиго- $\beta$ -нафтола, кроме сильного уменьшения потенциала ионизации, следует учитывать и концентрационный фактор (высокая локальная концентрация НО-групп) и различие в прочности комплексов.

Таким образом, наличие полисопряжения и высокая локальная концентрация НО-групп и ион-радикальных семихионных состояний (в олигогидрохинонах) является причиной аномальной реакционной способности олигооксиариленов с ароматическими диазосоединениями, что проявляется в резком увеличении скорости полидеазотирования с олигогидрохинонами и изменении направления реакции с олиго- $\beta$ -нафтолом по сравнению с их мономерными аналогами. Проведение полидеазотирования в присутствии олигооксиариленов позволяет синтезировать термостойкие реагенты линейной, разветвленной и сетчатой структуры с повышенными значениями электронообменной емкости и различным типом функциональных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белкин А. А., Берлин А. А., Брикенштейн А. А., Лиогон'кий Б. И. Пласт. массы, 1980, № 8, с. 27.
2. Вагабов М. В., Викторова Е. А., Лиогон'кий Б. И., Алексанян Р. З., Джамалов С. К., Карабанов Э. А. Нефтехимия, 1980, № 6, с. 887.
3. Лиогон'кий Б. И. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1973.
4. Лиогон'кий Б. И., Стригуцкий В. П., Алексанян Р. З., Навоша Ю. Ю., Мамедов Б. А., Рагимов А. Б. Докл. АН БССР, 1981, т. 25, № 9, с. 825.
5. Liogon'kyi B. I., Matnishian A. A., Alexanian R. Z., Fomin G. W., Berlin A. A. In: 26-th Internat. Symp. on Macromolecules.—Mainz, 1979, v. 3, p. 1592. (Preprints of Short Communications Presented at IUPAC).
6. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогон'кий Б. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 19, № 11, с. 2538.
7. Рагимов А. В., Закиров Т. Ш., Лиогон'кий Б. И. Азерб. хим. ж., 1977, № 2, с. 72.
8. Саундерс К. Ароматические диазосоединения и их техническое применение. М.: ГОНТИ, 1938, с. 11.
9. Becker H. G. C., Fanhargel E., Schiller K. Wiss. Z. Techn. Hochschule, 1974, B. 16, № 314, S. 322.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16.XI.1982

#### REGULARITIES AND SPECIFICS OF THE REACTION

#### OF OLIGOOLYOXYARYLENES WITH AROMATIC DIAZOCOMPOUNDS

*Liogon'kii B. I., Aleksanyan R. Z., Avanesova N. R., Tugov I. I.*

#### Summary

Regularities of the reaction of oligooxyarylenes with aromatic diazocompounds have been studied. For the case of using of oligohydroquinone the reaction was shown to proceed with immediate participation of semiquinone fragments of a polyconjugated polymer. Branched and network redox polyconjugated polymers were synthesized with enhanced value of electron-exchange capacity and given ratio of electron- and ion-exchange capacities. The transition from monomer (hydroquinone) to the corresponding polyconjugated polymer (oligohydroquinone) was accompanied by the sharp increase of the rate of the reaction. This phenomenon is related with decrease of the ionization potential of the polyconjugated polymer, its multi-electron character and rigidity of 1st chain. For oligo- $\beta$ -naphtol the direction and character of the reaction are sharply changed (arylation for oligo- $\beta$ -naphtol and azocombination for  $\beta$ -naphtol). This anomaly is explained by the strength of the complex of diazonium cation and oligomer anion and by easiness of electron transfer in it.