

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 1

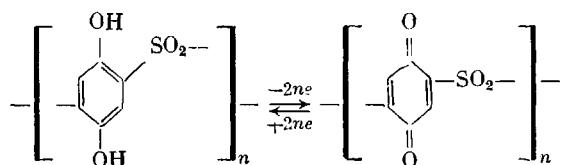
УДК 541.64:547.567.2

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-БЕНЗОХИНОНА С СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

Нагиев А. Ю., Рагимов А. В., Мирзалиева С. Г.,
Кузаев А. И., Лиогонький Б. И.

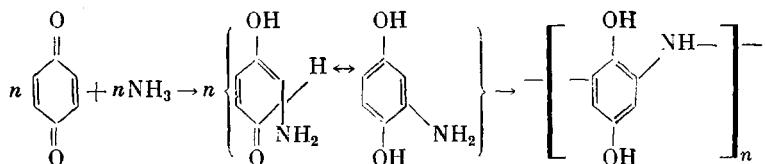
Исследована сополимеризация *n*-бензохинона и сернистого ангидрида в среде различных донорных растворителей. Показана определяющая роль доноров, в частности воды, в изучаемом процессе. Гель-проникающей хроматографией исследовано ММР ($\bar{M}_w=780$; $\bar{M}_n=640$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,17$) сopolимеров, полученных в различных растворителях; выявлено, что молекулярно-массовые характеристики изменяются незначительно. Физико-химическими методами установлена структура полученных сополимеров и показано, что они состоят из гидрохинонных и сульфоновых звеньев.

В литературе имеются многочисленные данные, касающиеся синтеза и свойств алифатических и ароматических полисульфонов [1–6]. В то же время по синтезу и свойствам окислительно-восстановительных (OB) ароматических полисульфонов такие данные полностью отсутствуют. Интерес к таким полимерам, например имеющим структуру полигидрохинонсульфона (или полихинонсульфонов)



обусловлен как способностью последних к генерированию стабилизованных за счет электроноакцепторных SO_2 -групп полирадикалов семихинонного типа и возможностью обратимого изменения электрофизических свойств [7–9], так и комплексом других интересных свойств, в том числе биологической активностью [10], способностью к дальнейшим химическим превращениям [11] и т. д.

Ранее при взаимодействии *n*-бензохинона (БХ) с аммиаком были получены полигидрохинонамины по реакции [12]

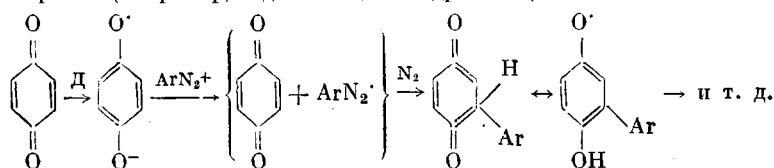


В отношении указанной реакции следует отметить следующее. В данном случае очевидна возможность предварительного комплексообразования между акцептором электронов БХ и донором электронов (аммиаком), миграция протона с выигрышем ароматического сопряжения из кольца на атом кислорода карбонильной группы и, кроме того, возможность OB-процессов между свободным БХ и амино-замещенным гидрохиноном (и образующимися полигидрохинонаминаами) за счет более высокого значения нормального OB-потенциала E_0 *n*-бензохинона.

Уже из рассмотрения указанной полиреакции становится очевидным, что аналогичное взаимодействие между БХ и SO_2 без перестройки структуры первого компонента вряд ли возможно, так как оба компонента являются акцепторами электронов, что затрудняет комплексообразование между ними.

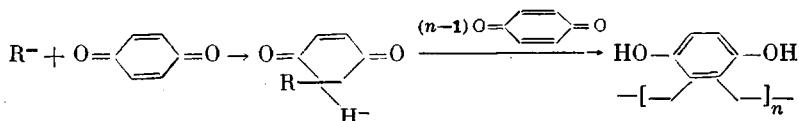
В то же время уже в работах [13, 14] было показано, что взаимодействию БХ с сильным акцептором – арилдиазокатионом должно предшествовать введение доно-

ра Д электронов (например, воды или иона гидроксила)



Кроме того, при катионной сополимеризации БХ со стиролом [15] распределение электронов в БХ можно менять, что позволяет получать сополимеры гидрохинон-стирольного типа за счет присоединения стирола в кольцо (и последующей миграции протона), а не к атому кислорода карбонильной группы.

Следует также учесть большую склонность БХ к анионной полимеризации, также сопровождающейся миграцией протона [16]



Настоящее исследование посвящено установлению химизма и нахождению условий, совокупность которых позволила бы осуществить взаимодействие БХ с SO_2 , приводящее к образованию указанной выше полигидрохинонсульфоновой структуры.

Сополимеризацию осуществляли следующим образом. Газообразный SO_2 (чистота по ГЖХ 99,9%) растворяли в диоксане (или в этаноле) до концентрации 30%. Затем в термостат помещали стеклянную ампулу, в которую вливали 10 мл соответствующего раствора, содержащего соответственно 0,01 моль SO_2 и БХ. Ампулу запаивали и нагревали ее в термостате при заданной температуре. Через 3 ч ампулу вскрывали и удаляли из нее при комнатной температуре в вакууме растворитель и непрореагировавшие мономеры. Полученные олигомеры вакуумировали при 60–80° до постоянного веса.

Диоксан (ч.д.а.) и этанол (ректификат) предварительно перегоняли в присутствии щелочи. БХ сублимировали дважды (т. пл. 115,7°), а SO_2 для очистки и сушки проpusкали через концентрированную серную кислоту.

Выход сополимеров определяли гравиметрически, а состав и структуру по содержанию серы, анализу ИК-спектров (ИК-спектры снимали на приборе UR-20 для тонких пленок сополимеров, напесенных на монокристаллы из NaCl) и анализу гидрохинонных групп путем титрования раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по методике, описанной в работе [17]. УФ-спектры снимали на приборе «Specord» для растворов сополимеров в этаноле. ММ и ММР сополимеров изучали ГПХ-анализом на приборе «Уотерс», снабженном стирогелевыми колонками с пористостью стирогеля 200, 300 и 1000 Å. В качестве элюента использовали ТГФ со скоростью его подачи 1,0–1,1 мл/мин и температурой 25°. Навеску образцов изучаемых сополимеров вводили в колонку в течение одной минуты.

В ходе эксперимента было установлено, что при совместном нагревании SO_2 с БХ и его парами до 100° в отсутствие растворителя, а также в среде ароматических, алифатических и хлоруглеродов взаимодействия не наблюдается.

Квантово-химический расчет возможности образования молекулярного комплекса между БХ и SO_2 (с допущением одного электронного переноса от БХ на SO_2) приводит к следующим результатам. Расчеты показали, что энергия E переноса электрона от молекул БХ (и его положительного иона) на SO_2 (SO_2^-) составляет соответственно $E(\text{БХ} \rightarrow \text{SO}_2) = 129,74$ а. е., $E(\text{БХ}^+ \rightarrow \text{SO}_2) = 129,31$ а. е. и, таким образом, $E(\text{БХ}) < E(\text{БХ}^+)$.

Из сравнения рассчитанных значений E образования катиона БХ со значением одноэлектронного переноса электрона на SO_2 исходного БХ видно, что даже при одноэлектронном переносе молекулярный комплекс БХ и SO_2 не может образоваться. Из этих данных следует, что необходимо выбрать условия, при которых поникаются электроноакцепторные свойства БХ. Это могло бы соответствовать возможности образования донорно-акцепторного комплекса.

Исходя из этого предположения, а также ранее установленного факта возможности образования комплекса между БХ и водой, а также способности указанного комплекса к радикальной полирекомбинации, для сополимеризации БХ с SO_2 были использованы добавки воды. В результате

**Зависимость выхода сополимера БХ и SO_2 и его некоторых свойств
от условий сополимеризации**
(Мольное соотношение $\text{BX} : \text{SO}_2 = 1 : 1$, 50° , 2 ч; $m_1 = \text{BX}$; $m_2 = \text{SO}_2$)

Растворитель	Выход, %	Элементный состав, %			Мономерный состав, мол. %			Общее ММР			ММР без низкомолекулярной части			Электронообменная емкость, $(\text{МДж/эрг})/\text{Г}$
		C	H	S	m_1	m_2	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$		
Диоксан *	92	55,30	5,24	8,90	68,30	31,70	545	530	1,03	720	610	1,19	8,7	
Этанол	98	47,86	5,15	15,36	49,30	50,70	560	550	1,02	745	630	1,18	9	
ДМФА	92	39,69	6,92	10,31	69,70	30,30	520	490	1,06	680	630	1,18	—	
ДМСО	98	43,93	5,54	13,02	63	37	550	530	1,04	700	640	1,09	—	

* В опыте использовано 10% воды от массы диоксана.

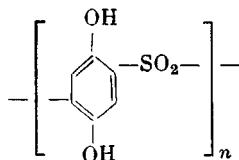
проведенных экспериментов установлено, что добавка 5–15 вес.% воды к сухому диоксану приводит к взаимодействию БХ с SO_2 , сопровождающемуся появлением в начале оранжевой, а затем коричневой окраски реакционного раствора. Характер поглощения в УФ-спектре начальной реакционной смеси соответствует обнаруженному ранее спектру поглощения комплекса, образующегося между водой и *n*-бензохиноном. За 2–3 ч при 50° выход продукта взаимодействия достигает 92 %. Следует отметить, что в отличие от олефинов, взаимодействие которых с SO_2 ускоряется в области минусовых температур, скорость взаимодействия БХ и SO_2 увеличивается с ростом температуры в интервале 20–50 % (таблица). Взаимодействие БХ с SO_2 имеет еще одну особенность. В отличие от олефинов сополимеризации БХ с SO_2 происходит в отсутствие инициаторов. Так, нами установлено, что использование таких инициаторов, как перекись бензоила, гидроперекись *трет*-бутила, перацетилбензоата и др., не оказывает влияния на выход продуктов взаимодействия в области температур 0–120°.

Полученные результаты в совокупности с фактом протекания взаимодействия БХ с SO_2 в условиях, исключающих наличие примесей кислорода (в атмосфере азота), позволяют сделать вывод о том, что реакция, по-видимому, осуществляется за счет спонтанного инициирования комплекса БХ с донором (водой) радикалом SO_2 . Образование такого радикала под взаимодействием света известно из работы [18].

Специальным опытом установлено, что добавка к раствору БХ 1–3 % смеси SO_2 и воды, а также водного раствора H_2SO_3 не вызывает полимеризации. Следовательно, сополимеризация БХ и SO_2 не инициируется катионными центрами (например, H^+). Экспериментально показано, что сополимеризация БХ с SO_2 интенсивно протекает также в таких донорных растворителях, как этиловый спирт, ДМФА, ДМСО и др. (таблица).

Продукты сополимеризации БХ с SO_2 представляют собой от коричневого смелообразного до черного порошкообразного вещества.

Результаты ГПХ (рис. 1) показывают, что независимо от природы растворителей, процесс сополимеризации протекает с образованием олигомеров с низкими ММ ($\bar{M}_w=550$ –600; $\bar{M}_n=540$) и узким ММР (коэффициент полидисперсности для олигомеров колеблется в пределах 1,03–1,26). Относительно большие ММ ($\bar{M}_w=700$; $\bar{M}_n=600$) достигаются в диоксане. В составе сополимеров, полученных в спирте, содержание серы колеблется в интервале 8–17 % и максимальное содержание серы соответствует структуре



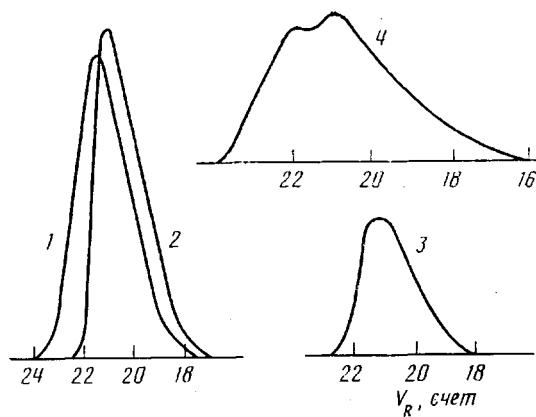


Рис. 1. Кривые ММР сополимеров *n*-бензохинона и сернистого ангидрида, синтезированных в этаноле (1), ДМФА (2), ДМСО (3) и диоксане (4)

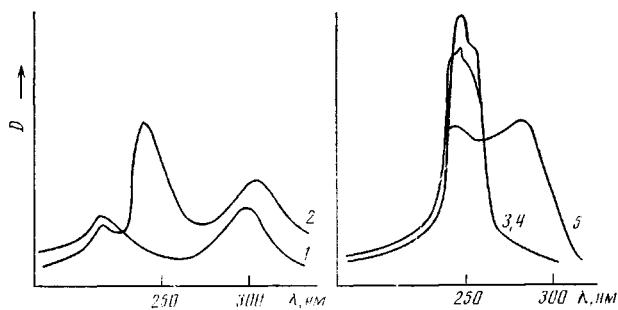


Рис. 2. Электронные спектры, снятые в диоксане при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л: 1 — индивидуальный гидрохинон; 2 — сополимер *n*-бензохинона и сернистого ангидрида; 3 — *n*-бензохинон; 4 — эквимольная смесь *n*-бензохинона с сернистым ангидридом; 5 — сернистый ангидрид

При синтезе в диоксане содержание серы в олигомерах не превышает 10%, т. е. в них преобладают гидрохиноонные звенья. Полученные результаты согласуются с определением электронообменной емкости.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на возможность направленного изменения ММ и структуры олигомеров вплоть до строго чередующегося сополимера гидрохиноонсульфоновой структуры.

Следовательно, при взаимодействии БХ и SO_2 в присутствии доноров электронов вначале имеет место перенос электрона на БХ, затем с семихинона на SO_2 , а далее идет рост цепи за счет присоединения SO_2 к двойной связи хиноонного кольца и миграции протонов, т. е. соблюдается выявленная общая закономерность: полиприсоединение по кратной связи, сопровождающееся миграцией водорода на атом кислорода карбонильной группы за счет выигрыша ароматического сопряжения [13—15]. Спектральные данные подтверждают приведенную выше структуру олигомеров. В ИК-спектрах олигомеров имеются полосы поглощения, характерные для групп ОН ($1200, 3400 \text{ см}^{-1}$) SO_2 ($1300\text{--}1350$ и $1120\text{--}1160 \text{ см}^{-1}$) и СН ароматического ядра ($820, 865 \text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения в ароматическом ядре проявляются также при $1600, 1490, 1450$ и 1360 см^{-1} .

На рис. 2 представлены электронные спектры исходных мономеров, их эквимольных смесей, спектры сополимера и гидрохинона в качестве модельного соединения. Из рисунков четко видны характерные полосы поглощения (246, 248 и 285 нм) для хинона и сернистого ангидрида. При сравнении спектра гидрохинона со спектром сополимера видно, что они идентичны. Полосы поглощения сополимера БХ и SO_2 полностью совпадают с полосами поглощения для гидрохинона. Это лишний раз

подтверждает, что сополимер состоит из гидрохинонных и сульфоновых групп. В отличие от спектра исходной эквимольной смеси БХ и SO₂ в спектре сополимера обнаруживаются максимумы при 226, 242 и 302 нм. Это свидетельствует о нарушении хиноидной структуры при переходе в гидрохинонную структуру.

Убедительными данными, подтверждающими, что в полученных продуктах чередуются гидрохинонные и электроноакцепторные группировки, является следующий факт. В изучаемом случае в отличие от многих других [12–15] в реакционной среде не образуется индивидуальный гидрохинон, что связано с неспособностью свободного БХ дегидрировать полигидрохинонсульфон, имеющий повышенное значение E_0 .

Авторы благодарят И. В. Станкеевича за оказанную помощь при проведении квантово-химических расчетов комплекса *p*-бензохиона с сернистым ангидридом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бюллар К. У. Термо- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 141.
2. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. С. 176.
3. Hill E. H., Caldwell J. R. // J. Polymer Sci. A-2. 1964. № 3. Р. 1951.
4. Foldi V. S., Sweeny W. // Makromolek. Chem. 1964. B. 72. № 3. S. 208.
5. Bassett H. D., Fazzari A. M., Staub R. B. Mod. Plast. 1965. № 117. Р. 184.
6. Plastics Div. Union Carbide Corp. N. Y. Chem. Engng. 1965. V. 72. № 10. Р. 108.
7. Лиогонький Б. И., Рагимов А. В., Берлин А. А. // Теорет. и эксперим. химия. 1965. Т. 1. № 4. С. 511.
8. Дулов А. А., Лиогонький Б. И., Рагимов А. В., Слинкин А. А., Берлин А. А. // Физ. химия. 1965. Т. 39. № 7. С. 1590.
9. Видади А. Ю., Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 135.
10. Берлин А. А., Богданов Г. И., Коновалова М. П., Лиогонький Б. И., Эмануэль А. А. // Изв. АН СССР. Биология. 1971. № 2. С. 294.
11. Рагимов А. В., Сейдов М. А., Нагиев А. Ю., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 139.
12. Лиогонький Б. И., Гуров А. А., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1009.
13. Матнишян А. А., Белкин А. А., Брикенштейн Х. Л., Лиогонький Б. И., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1009.
14. Лиогонький Б. И., Прут Э. В., Матнишян А. А., Берлин А. А. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 65.
15. Ragimov A. V., Nagiev A. Yu., Liogonki B. I., Berlin A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 713.
16. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2538.
17. Рагимов А. В., Сулайманова С. С., Лиогонький Б. И., Садыхзаде С. И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1222.
18. Стояченко И. Л., Шкаляров Е. И., Каплан А. М., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 1420.

Институт хлорорганического
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию
24.VII.1986

COPOLYMERIZATION OF *p*-BENZOQUINONE WITH SULFUROUS ANHYDRIDE

Nagiev A. Yu., Ragimov A. V., Mirzalieva S. G., Kuzaev A. I.,
Liogon'kii B. I.

S u m m a r y

Copolymerization of *p*-benzoquinone with sulfurous anhydride in various donor solvents has been studied. The essential role of donors (in particular water) in this process was shown. MMD of copolymers ($M_w=780$, $M_n=640$, $M_w/M_n=1.17$) synthesized in various solvents was studied by GPC method. The molecular-mass characteristics were shown to be changed only slightly. The structure of obtained copolymers was determined using physico-chemical methods and presence of hydroquinone and sulfone units was proved.