

УДК 541.64:547.556.7

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИОКСИАРИЛЕНОВ
В РЕАКЦИИ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ**

Аванесова Н. Р., Алексанян Р. З., Щучкин М. Н., Лигогонький Б. И.

Установлен ряд активности полиоксиариленов различной структуры и ММ при их взаимодействии с ароматическими диазосоединениями. Предложены два механизма реакции полиоксиариленов с солями арилдиазония, протекающие через стадию образования комплекса как между арилдиазокатионом и семихинонными радикальными фрагментами, так и между арилдиазокатионом и диссоциированными ароксильными ионными звеньями полимеров.

В теории Флори одним из фундаментальных является допущение о неизменной реакционной способности функциональных групп, в частности реакционных центров растущей полимерной цепи [1]. Однако при поликонденсации мономеров более сложной структуры оказалось, что реакционная способность функциональных групп меняется с изменением ММ макромолекул [2].

Особенно характерно это для полимеров с системой сопряжения (ПСС). Функциональные группы, содержащие *p*- или *π*-электроны, из-за коллективного взаимодействия с электронами основной цепи ПСС могут резко менять свою реакционную способность по сравнению с модельными соединениями. Действительно, во многих реакциях с участием ПСС наблюдается как качественное, так и количественное изменение их реакционной способности [3]. Причем в реакциях с участием электрофильных реагентов наблюдается увеличение [3–5], а с участием нуклеофильных — уменьшение реакционной способности ПСС по сравнению с соответствующими мономерами [6]. Характерно, что во всех указанных превращениях практически всегда имеет место акт одноэлектронного переноса в комплексе, легкость которого в итоге определяет механизм реакции.

В настоящем сообщении приводятся данные по исследованию реакции полиоксиариленов (ПОА) с солями арилдиазония с целью выявления специфики реакционной способности функциональных групп ПОА.

Исходными продуктами для химической модификации служили полигидрохинон (ПГХ), поли- α -нафтол (П α Н), поли- β -нафтол (П β Н), полученные по методике работы [7], а также полифенол (ПФ), полирезорцин (ПР), полипирокатехин (ППХ), поли-*m*-крезол (ПМК), полученные путем полирекомбинации из соответствующих мономеров при действии водного раствора перекиси водорода с катализатором CuCl_2 при 80–90°.

Молекулярные характеристики ПОА приведены в табл. 1.

Ароматические диазосоединения (моно- и бис-) синтезировали по известной методике из предварительно очищенных моно- и диаминов [4]. Для исследований использовали растворы диазотированных анилина, *n*-сульфаниловой и *n*-антракилово-вой кислот; тетразотированных бензидина и бензидин-дисульфо-2,2'-кислоты.

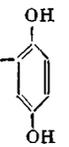
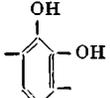
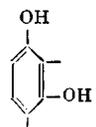
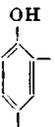
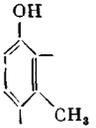
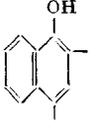
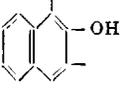
Кинетику реакции определяли волюмометрически по выделению азота в водной среде при pH 8,0; $T=295-300$ К и концентрации реагентов $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Объем реакционной смеси 50 мл, относительная ошибка измерений $\pm 5\%$ [4].

ИК-спектры снимали в таблетке из KBr на приборе UR-20 по известной методике [4].

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ЭПР-2 (ИХФ АН СССР) в стеклянных ампулах в растворе ацетона при pH 7,0, $T=295$ К, концентрации реагентов, равной $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и объеме реакционной смеси 0,1 мл.

Полярнографические исследования ПОА проводили на приборе «Polarograf LP-60» (ЧССР) при 295 К, pH 10, концентрация титруемых соединений 0,1%; объем 10 мл, время каплепадения ртути 3 с, фон — 0,1 н. раствор тетраметиламмония иодистого, интервал полярнографирования 0,2–1,2 В, масштаб записи 1/200.

Молекулярные характеристики и значения гидроксильных чисел (ГЧ) исследованных полиоксиариленов

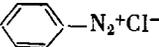
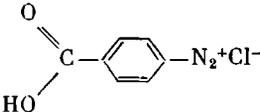
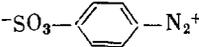
ПОА	Химическая формула элементарного звена	\bar{M}_w	\bar{M}_n	ГЧ, %
ПГХ		1050	750	29,8(30,9) *
ППК		1200	880	29,8(30,9)
ПР		1100	850	29,6(30,9)
ПФ		1185	910	17,6(18,1)
ПМК		1000	900	15,3(15,7)
П α Н		1450	900	11,3(11,8)
П β Н		1100	870	11,2(11,8)

* В скобках приведены теоретические значения ГЧ.

Как показали экспериментальные исследования, все без исключения ПОА, независимо от способности соответствующих мономеров к обратимым окислительно-восстановительным превращениям и условий проведения реакций с солями арилдиазония, реагируют с выделением азота, т. е. протекает реакция полларилования. Установлено, что эффективные константы скоростей $K_{эф}$ этих реакций уменьшаются в следующем ряду: ПГХ > ППК > ПР > ПФ > П α Н > П β Н > ПМК, т. е. симбатно уменьшению (или отсутствию — для ПР, ПФ, П α Н, П β Н, ПМК) обратимых окислительно-восстановительных свойств соответствующих мономеров. Характерно, что в аналогичных условиях для всех без исключения ПОА уменьшаются эффективные значения энергии активации реакций по сравнению с мономерами (табл. 2, 3). Следует отметить, что мономеры, не способные к окислительно-восстановительным превращениям, не вступают в реакцию арилирования с выделением азота. В этом случае протекает лишь реакция азосочетания [3, 4, 8].

Рассмотрение ряда реакционной способности ПОА с учетом известного механизма реакции диазосоединений с донорами электронов через стадию комплексообразования и одноэлектронного переноса от донора на диазокатион [3, 4] вполне объясняет более высокую реакционную способность

Эффективные кинетические параметры реакций полиоксариленов
с монодiazосоединениями
($c_1=c_2=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 303 К, $V=50$ мл, pH 8,0)

ПОА	$w_0 \cdot 10^7$, моль/с	$K_{эф} \cdot 10^3$, л/моль·с	Порядок ре- акции по ArN_2^+	$E_{эф}$, кДж/моль
Фенилдиазоний хлорид 				
ПГХ	6,35	7,94	2	138
ППК	6,05	7,57	2	138
ПР	5,20	6,50	2	56
ПФ	4,63	5,79	2	97
П α Н	5,02	6,28	2	144
П β Н	4,84	5,78	1/2	189
ПМК	2,83	3,54	1/2	77
Гидрохинон	3,28	0,88	1	165
Пирокатехин	3,07	0,87	1	142
Диазотированная <i>n</i> -антрапиловая кислота 				
ПГХ	10,19	12,7	2	106
ППК	9,78	12,2	2	93
ПР	7,48	9,25	2	64
ПФ	5,02	6,28	2	119
П α Н	5,59	6,98	2	138
П β Н	5,39	6,75	2	184
ПМК	4,16	5,20	1/2	144
Гидрохинон	4,62	1,35	1	114
Пирокатехин	3,35	0,89	1	108
Диазотированная <i>n</i> -сульфаниловая кислота 				
ПГХ	6,25	7,32	2	110
ППК	4,69	5,78	2	147
ПР	2,33	2,91	2	72
ПФ	4,16	5,20	2	138
П α Н	3,59	4,49	2	153
П β Н	2,69	3,37	1/2	207
ПМК	1,78	2,28	1/2	67
Гидрохинон	3,07	0,87	1	113
Пирокатехин	2,98	0,86	1	118

ПГХ и ППК по сравнению с остальными ПОА, так как мономеры первых способны к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. Вследствие этого в растворах ПГХ и ППК создается повышенная концентрация стабилизированных полиион-радикальных состояний, способных образовывать комплекс с катионом диазония.

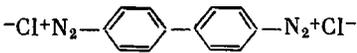
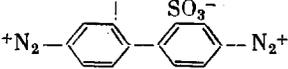
Как следует из полученных результатов, передача электрона с ППК на диазокатион в комплексе значительно затруднена по сравнению с ПГХ. Кроме того, более высокое значение нормального окислительно-восстановительного потенциала E_0 в ППК приводит к затруднению переноса электрона на арилдиазокатион, чем и объясняется более низкая скорость реакции ППК по сравнению с ПГХ.

Наименьшее значение $K_{эф}$ для П α Н, П β Н, ПМК (табл. 2, 3) связано не столько со значениями их потенциала ионизации и E_0 , сколько с условиями комплексообразования, обусловленными кроме электронной структуры ПСС стерическими факторами. Отметим, что эти полимеры обладают близким значением потенциалов полувольтны полярографического титрования с ПГХ и ППК.

Промежуточное значение $K_{эф}$ для ПР объясняется наличием второй электронодонорной HO-группы, хотя и не сопряженной с первой HO-

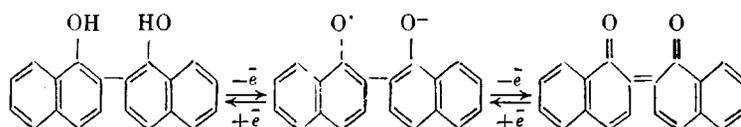
Эффективные кинетические параметры реакций полиоксиариленов
с бис-диазосоединениями

($c_1=c_2=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 303 К, $V=50$ мл, pH 8,0)

ПОА	$w_0 \cdot 10^7$, моль/с	$K_{эф} \cdot 10^3$, л/моль · с	Порядок ре- акции по AgN_2^+	$E_{эф}$, кДж/моль
<i>Бис-диазотированный бензидин</i> $-Cl+N_2-$  $-N_2+Cl-$				
ПГХ	37,77	47,22	2	114
ППК	31,78	39,69	2	106
ПР	31,33	39,23	2	93
ПФ	24,86	31,14	2	114
П α Н	11,54	14,42	1/2	151
П β Н	10,94	13,68	2	163
ПМК	11,79	14,72	1/2	70
Гидрохинон	9,78	5,91	1	118
Пирокатехин	9,34	5,71	1	97
<i>Бис-диазотированная бензидиндисульфо-2,2'-кислота</i> $-O_3S$  $+N_2-$ SO_3^- $-N_2^+$				
ПГХ	18,29	22,91	2	114
ППК	11,54	14,40	2	105
ПР	10,26	12,82	2	62
ПФ	8,84	10,97	2	153
П α Н	7,40	9,25	1/2	142
П β Н	6,22	7,78	2	183
ПМК	6,08	7,43	1/2	114
Гидрохинон	7,43	4,62	1	145
Пирокатехин	7,23	4,47	1	147

группой, но тем не менее приводящей к увеличению реакционной способности по сравнению с ПФ.

Большая реакционная способность П α Н по сравнению с П β Н — следствие возможности образования окислительно-восстановительных фрагментов в П α Н. α -Нафтольное звено, не являясь обратимой окислительно-восстановительной системой в мономере, в полимерной матрице образует такие фрагменты



Найденные количественные различия в реакционной способности ПОА разной химической структуры подтверждаются исследованием реакций непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. В ходе протекания реакций обратимых окислительно-восстановительных ПОА (ПГХ и ППК) с солями арилдiazония (рис. 1, а) резко уменьшается относительная интенсивность ЭПР-поглощения I с g -фактором, равным $\sim 2,0024$, который обусловлен системой полисопряжения, и образование сигнала ЭПР-поглощения небольшой интенсивности с g -фактором, равным $\sim 2,0040$, характерным для ароксильного радикала [9]. В случае же ПОА, в которых затруднено образование окислительно-восстановительных фрагментов, наблюдается увеличение I как исходного сигнала ЭПР, так и второго сигнала ЭПР с g -фактором, равным $\sim 2,0040$, появляющегося в ходе реакции. Относительная интенсивность последнего проходит через максимум (рис. 1, б). Значения g -фактора 2,0040 и $\Delta H=20-22$ Гс, образующихся в ходе реакции сигналов ЭПР, соответствуют свободным спином на атоме кислорода, находящимся в спин-спиновом и спин-решеточном взаимодействии с основным полисопряженным остовом [9-11].

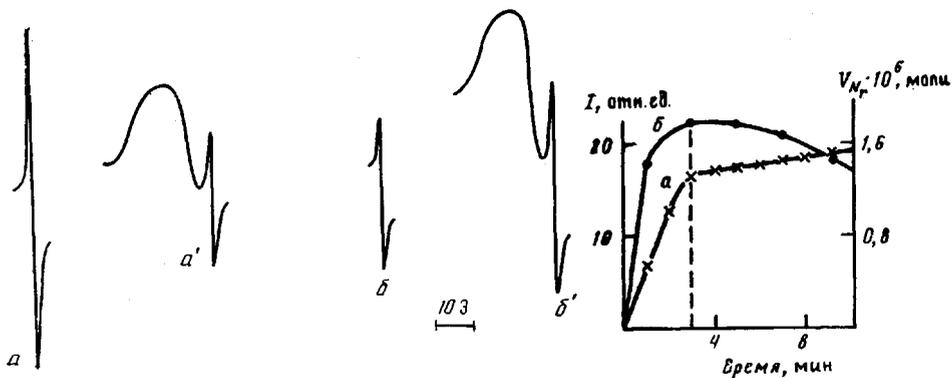


Рис. 1

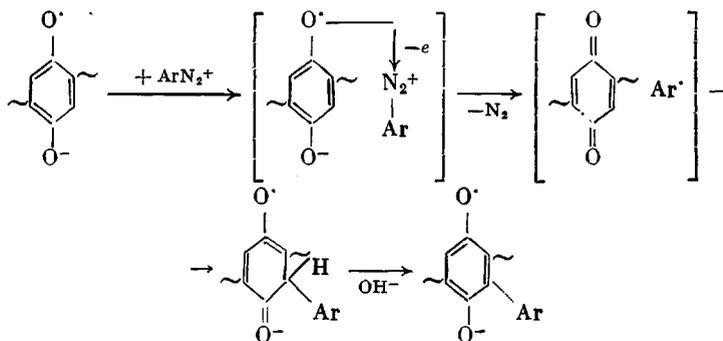
Рис. 2

Рис. 1. ЭПР-спектры продуктов реакции полигидрохинона (*a, a'*) и полифенола (*b, b'*) с диазотированной сульфаниловой кислотой. Моменты времени 0 (*a, b*) и 3 мин (*a', b'*)

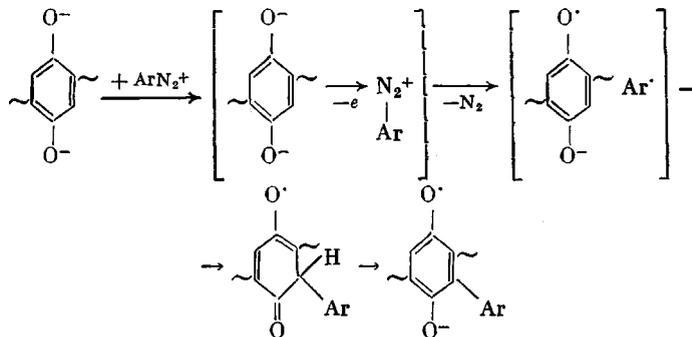
Рис. 2. Кинетические кривые реакции поли- β -нафтола с бис-диазотированной бензидин-дисульфо-2,2'-кислотой по количеству выделяемого азота (*a*) и по *I* ЭПР-поглощения с $\Delta H=20-22$ Гс (*b*)

Полученные данные дают возможность четкого разделения механизмов реакций ПОА с ароматическими диазосоединениями для полимеров, мономеров которых способны и не способны к обратимым окислительно-восстановительным превращениям.

Первый механизм — образование комплекса между арилдиазокатионом и семихинонным фрагментом ПОА



Второй механизм — образование комплекса между арилдиазокатионом и диссоциированным фрагментом ПОА



Первый механизм соответствует уменьшению *I* исходного ЭПР-сигнала, а второй — образованию новых стабилизированных свободно-радикальных центров, что и наблюдается в ЭПР спектрах реакционных растворов, снятых по ходу реакций (рис. 1).

Следует отметить, что в случае ПОА, мономеров которых не способны к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, реакция

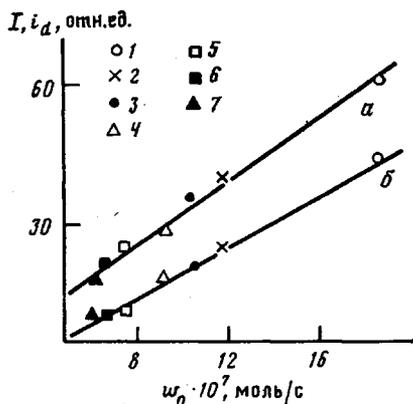


Рис. 3

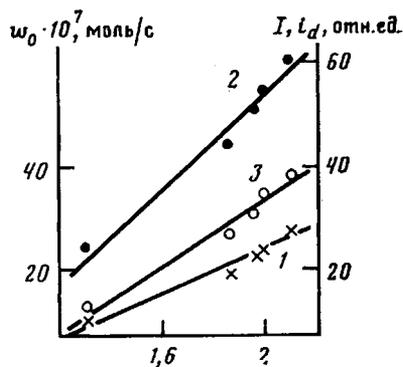


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости реакции полиоксиариленов с бис-диазотированной бензидин-дисульфо-2,2'-кислотой от I ЭПР-поглощения полиоксиариленов (а) и i_d полярографического титрования ПОА (б). Точки соответствуют ПГХ (1), ППК (2), ПР (3), ПФ (4), П α Н (5), П β Н (6), ПМК (7)

Рис. 4. Зависимости скорости реакции с бис-диазотированным бензидином (1), а также I (2), i_d (3) поли- β -нафтола от его ММ

протекает преимущественно по второму механизму. Об этом свидетельствует возникновение в спектрах ЭПР дополнительной интенсивной полосы поглощения в ходе реакции, проходящей во времени через максимум, который соответствует максимуму скорости реакции (рис. 2).

Как было показано ранее, прямой перенос электрона от диссоциированной формы на катион диазония для мономеров маловероятен [8]. Специфической чертой ПСС является повышенная реакционная способность ОН-групп, связанных с полимерным каркасом, коллективное взаимодействие p -электронов ОН-групп с многоэлектронной системой полсопряжения, что приводит к уменьшению энергетической щели и легкости $S \rightarrow T$ -перехода. Последнее необходимо для осуществления реакции по второму механизму, что невозможно при использовании соответствующих мономеров. Прямолинейная зависимость скорости реакции от относительной интенсивности спектров ЭПР и максимума i_d первой волны полярографического титрования соответствующих ПОА (рис. 3) еще раз подтверждает сказанное.

Таким образом, в рассмотренной реакции имеет место одноэлектронный перенос на арилдиазокатион как с семихинонных фрагментов (идентичен мономерной реакции), так и с диссоциированных фрагментов ПОА (отсутствует в реакциях мономерных аналогов). Отличие обоих актов для полимерных и мономерных реагентов заключается в меньшей энергии переноса электрона от ПСС-реагента. Вследствие этого увеличивается константа скорости реакции ПОА с диазосоединениями с уменьшением ее эффективной энергии активации (табл. 2, 3).

Таблица 4

Характеристики поли- β -нафтолов, полученных в одинаковых условиях за разное время синтеза и кинетические параметры их взаимодействия с бис-диазотированным бензидином

П β Н, полученный за время, ч	Характеристики П β Н			Кинетические параметры		
	ГЧ, %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$w_0 \cdot 10^7$, моль/с	$K_{эф} \cdot 10^3$, л/моль·с	$E_{эф}$, кДж/моль
4	11,3 (11,8) *	1290	990	11,08	13,71	160
7	11,2	1860	1560	17,31	20,43	
14	11,4	1940	1640	20,62	24,32	
18	11,0	2000	1680	23,22	29,17	
21	11,1	2100	1740	27,77	37,20	

* Теоретическое значение ГЧ.

Определяющее значение для всего процесса имеет делокализация электронов в ПСС, что подтверждается дальнейшими исследованиями, проведенными в П β Н разной ММ. Образцы П β Н получены по методике [4] окислением β -нафтола в водных средах в токе O₂ при рН 10; T=353 К и разным времени синтеза (табл. 4).

Для этой серии обнаружено, что с увеличением молекулярной массы П β Н симбатно увеличивается значение I ЭПР-поглощения и i_d полярографического титрования П β Н, несмотря на постоянное значение потенциала полуволны $E_{1/2}$ полярографического титрования, равного $\sim -0,68$.

Следует также заметить, что I и i_d коррелируют между собой (рис. 4).

Исходя из отмеченного выше можно сделать вывод о том, что при увеличении молекулярной массы ПСС, хотя и сохраняется индивидуальная характеристика отдельных звеньев, концентрация неспаренных спинов увеличивается в основном из-за усиления межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, и уменьшения энергетической щели [12]. Это в свою очередь приводит к увеличению скорости реакции, т. е. увеличение ММ полимера, сопровождаемое увеличением I и i_d , сильно влияет на кинетические параметры реакций ПСС с электрофильными реагентами. Уменьшение реакционной способности ПСС с увеличением ММ в отношении к нуклеофильным реагентам (например, эпихлоргидрину [6]), также обусловлено изложенной выше причиной и соответствует общей концепции о специфической реакционной способности ПСС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 672.
2. Коршак В. В., Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградова С. В., Цейтлин Г. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 1. С. 155.
3. Лиогонький Б. И., Александян Р. З. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 364.
4. Лиогонький Б. И., Александян Р. З., Аванесова Н. Г., Тугов И. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1258.
5. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Гусейнов С. А., Рагимов И. И., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 776.
6. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Исмаилова Ч. О., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 289.
7. Лиогонький Б. И., Рагимов А. В., Рагимов И. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 6. С. 1429.
8. Лиогонький Б. И., Прут Э. В., Магнисян А. А., Берлин А. А. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 65.
9. Лиогонький Б. И., Стригуцкий В. П., Александян Р. З., Навоша Ю. Ю., Мамедов Б. А., Рагимов А. В. // Докл. АН БССР. 1981. Т. 25. № 9. С. 825.
10. Навоша Ю. Ю. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
11. Лиогонький Б. И. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 6. С. 1430.
12. Лиогонький Б. И., Тугов И. И., Вайнштейн Э. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 486.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.XII 1986

REACTIVITY OF POLYOXYARYLENES TOWARDS AROMATIC DIAZOCOMPOUNDS

Avanesova N. R., Aleksanyan R. Z., Shuchkin M. N.,
Liogon'kii B. I.

Summary

The reactivity range for polyoxyarylenes of various structure and MM in the reaction with aromatic diazocompounds has been found. Two mechanisms of the reaction of polyoxyarylenes with aryldiazonium salts are proposed: proceeding with formation of the complex either between aryldiazocation and semiquinone radical fragments or between aryldiazocation and dissociated aroxyl ionic polymer units.