

УДК 541.64:537.3; 422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-АМИНОАЗОБЕНЗОЛА

Н. А. ДУРГАРЯН*

Кафедра органической химии ЕГУ, Армения

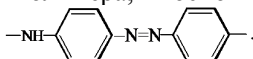
Исследована химическая окислительная полимеризация 4-аминоазобензола, а также его сополимеризация с дифениламино. В качестве окислителей использованы бихромат и перманганат калия. Показано, что высокий процент превращения получается при использовании на 1 моль мономера 0,75 моль перманганата калия или 0,5 моль бихромата калия. Полученные при использовании разных окислителей полимеры имеют одинаковую структуру. Исследована также реакция окислительной сополимеризации 4-аминоазобензола с дифениламино и пероксидисульфатом калия, и на основе УФ-спектроскопических данных рассчитано соотношение мономерных единиц.

Ключевые слова: окислительная полимеризация, 4-аминоазобензол, сополимеризация, дифениламин.

Введение. Сопряженные полимеры, в том числе полианилин, интенсивно исследуются в течение последнего двадцатилетия ввиду того, что такие соединения проявляют необычную электрическую проводимость, а также оптоэлектрические и электрооптические свойства. Принципиальная трудность в исследовании и использовании этих материалов заключается в том, что в результате синтеза получают нерастворимые и неплавкие порошки, которые никакими средствами не могут быть обработаны для создания из них пленок и нитей. Для устранения этой проблемы используются некоторые способы: синтез сопряженных полимеров с алкильной боковой цепью, применение реакции разложения, конкурентной синтезу, получение сополимеров и т.д. [1, 2]. Повышение гибкости полимерной цепи, возможное проявление фотопроводимости и другие интересные свойства в несопряженных азо-, а также в боковой цепи азогруппсодержащих полимеров вызваны наличием именно этой группы. Это обусловило идею получения сопряженных полимеров, содержащих азогруппы в основной цепи.

Для осуществления этой идеи нами был выбран метод химической окислительной полимеризации 4-аминоазобензола (ААБ), электрохимическая полимеризация которого исследована в [3, 4]. Ранее нами была исследована полимеризация ААБ под действием йода [5], калий пероксидисульфата (КПДС) и хлорида железа [6] и на основе ИК-, Раман- и ПМР- спектроскопи-

* E-mail: nadurgaryan@ysu.am

ческих данных предложена структура полимера, в основном состоящая из повторяющихся структурных единиц: 

Целью данной работы был поиск более доступных окислителей для полимеризации ААБ, а также исследование его сополимеризации с дифениламино (ДФА). В качестве окислителей исследованы бихромат и перманганат калия (БК и ПК).

Полученные результаты и их обсуждение. Проведение химической окислительной полимеризации предполагает прежде всего растворение мономера и окислителя в кислой среде. Для этого окислительную полимеризацию ААБ под действием как ПК, так и БК проводили в смеси уксусной и соляной кислот с разными соотношениями мономер/окислитель. Ход реакций контролировали, определяя наличие окислителя йодкрахмальной бумагой. Полученные продукты реакции разделяли на две фракции по растворимости в петролейном эфире. Растворимые фракции – низкомолекулярные соединения – не исследовали. Проценты превращения рассчитывали на основании количеств растворимой и нерастворимой фракций, исходя из того, что растворимая фракция является мономером.

Таблица 1

Данные окислительной полимеризации ААБ

№	ААБ		Окислитель			Вода, мл	HCl, мл	CH ₃ COOH, мл	t, ч	T, К	% превра- щения
	г	ммоль	формула	г	ммоль						
1	1,0 ^a	4,3	KMnO ₄	0,34	2,2	0	0,37	8,1	18	306	41
2	0,85	4,3	KMnO ₄	0,34	2,2	0	0,71	5,1	25	306	66
3	1,0	5,1	KMnO ₄	0,6	3,8	0	0,92	6,0	26	306	75
4	0,58 ^a	2,5	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,27	0,92	3	1,2	3,2	13	298	71
5	0,58 ^a	2,5	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,27	0,92	2	1,2	4,2	9	318	79
6	0,5	2,5	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,27	0,92	2	1,45	4,2	8	318	69
7	0,58 ^a	2,5	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,37	1,25	2	1,63	4,2	18,2	314	85
8	0,5	2,5	FeCl ₃ /Fe ⁺²	1,3	7,5/0,8	0	0,3	3,0	65	318	62
9	1,5	7,6	K ₂ S ₂ O ₈ /Fe ⁺²	3,1	11,5	97,5	9,94	0	32	298	56
10	0,58 ^o	2,5	K ₂ S ₂ O ₈	0,93	3,45	9,9	0,5	4,2	66	308	78
11	1,5	7,6	K ₂ S ₂ O ₈	3,1	11,5	37,0	10	0	32	308	50
12	3,0	15,2	I ₂	3,87	15,2	33 ^b	–	–	63	кипя- чение	87

Примечание: а – соль хлорида водорода; б – мольное соотношение мономер:окислитель=1:1,4; в – растворитель – этиловый спирт.

Окислительная полимеризация ААБ под действием калий КПДС при 289–291 К практически не протекает, а при повышении температуры до 308 К выход реакции увеличивается до 50%. Основываясь на этом, реакции окислительной полимеризации под действием ПК и БК проводили при температуре 306 К и выше. Данные приведены в табл. 1, где для сравнения избирательно приведены также данные полимеризации с использованием других окислителей (приведены наивысшие значения процентов превращений). Как показывают приведенные данные, при использовании на 1 моль ААБ 0,75 моль ПК процент превращения составляет 75, а 0,5 моль БК при 314 К – 85%. Сравнение полученных данных с литературными показывает, что наивысший процент

превращения при минимальной продолжительности реакции и сравнительно низкой температуре получается при использовании в качестве окислителя БК.

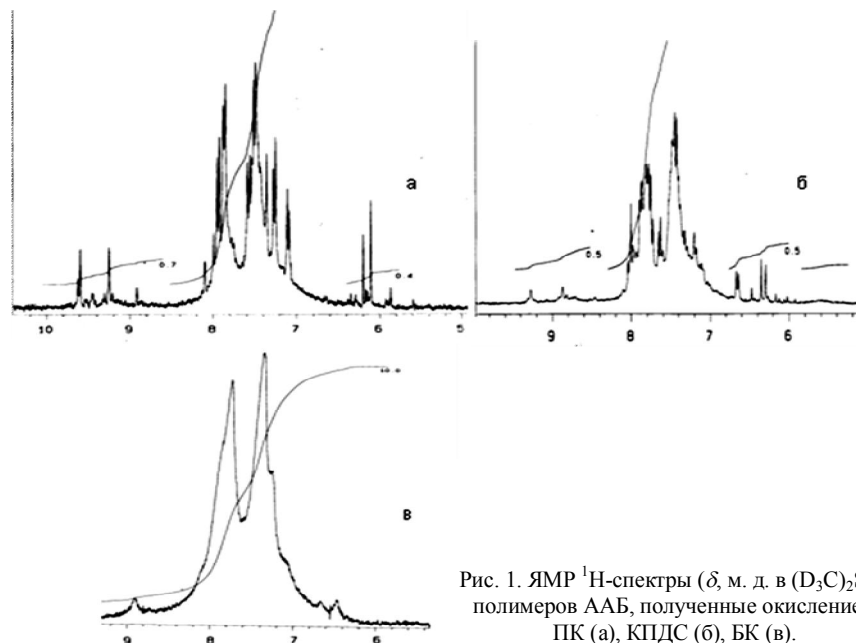


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектры (δ , м. д. в $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$) полимеров ААБ, полученные окислением ПК (а), КПДС (б), БК (в).

Сравнение значений характеристических вязкостей полимеров, полученных с разными окислителями, показывает, что при полимеризации йодом получается полимер, характеристическая вязкость растворимой фракции которого равна 0,11 дл/г (в ДМФ при 298 К), а полимеры, полученные окислительной полимеризацией ААБ под действием БК, ПК, КПДС и хлорида железа имеют следующие значения характеристической вязкости соответственно: 0,05; 0,042; 0,042 и 0,079 дл/г (в ДМФ при 298 К). ЯМР ^1H -спектры (δ , м. д. в $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$) всех полимеров, полученных окислительной полимеризацией ААБ под действием БК, ПК и КПДС (рис. 1), мало отличаются друг от друга, наблюдаемые некоторые различия в основном обусловлены разницей молекулярных масс. То есть, полученные при использовании разных окислителей полимеры имеют одинаковую структуру:

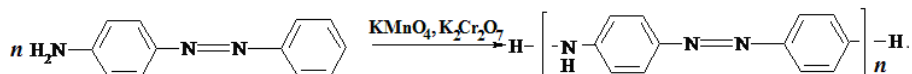


Схема 1.

Данные ИК-спектров тоже соответствуют вышеуказанной структуре полимеров. Присутствие поглощений в областях $830\text{--}836 \text{ см}^{-1}$ (дизамещенное бензольное кольцо, 2Н), $3199\text{--}3380$ (вторичная аминогруппа) и отсутствие поглощений при 880 см^{-1} (1Н) свидетельствуют о том, что реакция действительно протекает по схеме 1.

Как уже отмечалось, ААБ при 291 К практически не подвергается окислительной полимеризации под действием КПДС, тогда как анилин в тех же условиях полимеризуется уже при 263 К [7, 8]. Это можно объяснить

влиянием фенилазогруппы, которая по значению константы σ_1 аналогична ацетамино-, ацетил- и циангруппам, т.е. уменьшает электронную плотность на

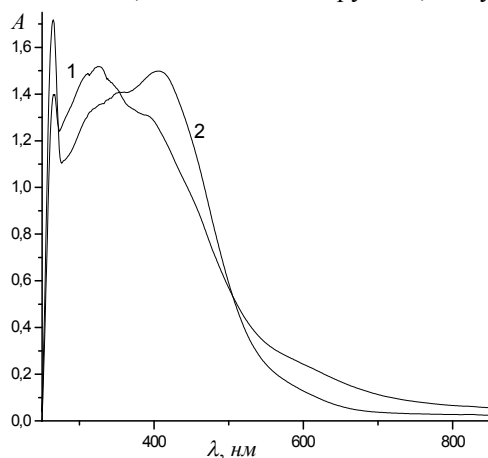


Рис. 2. УФ-спектры полимера П(ДФА, ААБ):
1 – не растворимая в диэтиловом эфире фракция;
2 – растворимая.

бензольном кольце и, соответственно, на аминогруппе [9]. С целью определения относительной реакционной способности ААБ и получения новых азогруппсодержащих соединений, интерес представляют также реакции окислительной сополимеризации ААБ с некоторыми аминами. Эти реакции открыли бы новые возможности для синтеза полимеров с соотношением амино- и азогрупп больше единицы, а также для исследования влияния этих структурных изменений на свойства полимеров,

в частности на электропроводность. В качестве сомономера был выбран ДФА. Реакция проводилась под действием КПДС при мольном отношении ДФА:ААБ=1:2 и температуре 292 К. Известно, что использование персульфатов в качестве окислителей при полимеризации приводит к образованию бисульфатов, а следовательно, и к повышению кислотности реакционной среды. Основываясь на этом, по ходу реакции мы использовали потенциометрическое титрование проб реакционной смеси щелочью для определения расхода окислителя. Полученные продукты реакции были разделены на три фракции по растворимости в петролейном эфире и диэтилэфире. Растворимые в петролейном эфире фракции – низкомолекулярные соединения (в основном мономер).

Таблица 2

ИК-спектры полимеров

Полимер	Поглощение, $см^{-1}$											
ПДФА	1600	1500	1286	1174	1142	803						
П(ДФА, ААБ)	1592	1496	1408	1289	1230	1151	1136	1039	924	830	770	687
ПААБ	1588	1500	1409	1298	1238	1039	924	832	766	687		

Наличие повторяющихся единиц ДФА и ААБ в полученном полимере (П) доказывают ИК- (табл. 2) и УФ-спектроскопические (рис. 2) данные. По УФ-спектрам, как растворимые, так и нерастворимые в эфире фракции содержат мономерные звенья: ДФА (поглощение при 320 и 630 нм, что можно отнести к $\pi-\pi^*$ -переходу бензольного кольца именно ДФА-группы) [10], ААБ (~ 400 нм, характерные для тех же переходов в азобензоле). В структуре растворимого в диэтиловом эфире полимера мольное отношение ААБ:ДФА=1:1,52, а в нерастворимой фракции – 1:1,86 (см. схему 2).

Коэффициент мольного поглощения азогрупп $2,15 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ рассчитали исходя из спектра полимера, имеющего ту же структуру, но полученного другим способом – восстановлением N-ацетил-4,4'-динитродифениламина и последующим гидролизом полученного полимера. Из того, что гомо-

полимеризация ААБ не протекает в условиях реакции, можно заключить, что получается сополимер с довольно упорядоченной структурой полимерной цепи.

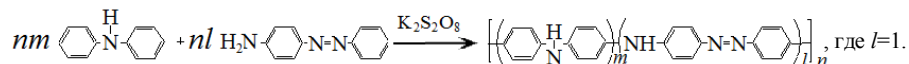


Схема 2.

Экспериментальная часть. ААБ получали по известной методике и очищали перекристаллизацией из спирта, $T_{\text{пл}}$ 397–399 К [11]. ИК-спектры регистрировали на спектрометре FT IR Nicolet/Nexus (пленка), ЯМР ^1H -спектры – на Mercury–300 Varian NMR в ДМСО d_6 , УФ-спектры – на приборе Specord 50. Электропроводность образцов в виде прессованных таблеток измеряли на приборе Тераомметр Е6-137 двухконтактным методом. Спектры ЭПР записывали на приборе SE/X–2543 фирмы «Radioran».

Окислительная полимеризация 4-аминоазобензола бихроматом и перманганатом калия. ААБ при перемешивании растворяли в уксусной кислоте и при определенной температуре добавляли окислитель, растворенный в дистиллированной воде, и 5 н соляную кислоту в соотношениях, приведенных в табл. 1. Завершение реакции определяли по расходу окислителя йодкрахмальной бумагой. Реакционную смесь фильтровали, осадок обрабатывали 2%-м раствором гидроксида натрия. Через 24 ч осадок фильтровали и промывали водой до нейтральной реакции. После высушивания на воздухе экстрагированием петролейным эфиром полученное вещество разделили на две фракции – растворимую и нерастворимую в петролейном эфире. Нерастворимую фракцию пересаждали из раствора ДМФ водой. Осадок сушили в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Количественные данные приведены в табл. 1.

Окислительная сополимеризация 4-аминоазобензола пероксидисульфатом калия. В плоскодонной колбе перемешивали смесь 1,00135 г (5 ммоль) ААБ, 0,43075 г (2,5 ммоль) ДФА и 6 мл уксусной кислоты до растворения, затем добавляли 2,0592 г (7,6 ммоль) КПДС, растворенного в смеси 19,5 мл дистиллированной воды и 0,5 мл 5 н соляной кислоты. Реакцию проводили при температуре 290–293 К, продолжительность реакции 250 ч. За ходом реакции следили по расходу КПДС иодометрическим титрованием и потенциометрическим титрованием реакционной смеси 0,1 н раствором гидроксида натрия. После завершения реакции, когда изменение концентрации КПДС были очень малы, реакционную смесь фильтровали, осадок промывали водой до исчезновения ионов HSO_4^- и Cl^- , после чего обрабатывали 10%-м раствором NaHCO_3 до pH 9. Через день осадок фильтровали и промывали водой до нейтральной реакции. После высушивания на воздухе экстрагировали диэтиловым эфиром, затем растворимую в эфире часть после высушивания на воздухе экстрагировали петролейным эфиром. Все фракции сушили в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

В диэтиловом эфире нерастворимая фракция составляла 0,566 г ($T_{\text{пл}} > 350^\circ\text{C}$), а растворимая – 0,87 г; в петролейном эфире нерастворимая фракция – 0,2353 г ($T_{\text{пл}}$ 145–155 $^\circ\text{C}$), а растворимая – 0,63 г ($T_{\text{пл}}$ 115–116 $^\circ\text{C}$).

Процент превращения – 56; выход – 0,80125 г (99,8%).

Поступила 03.12.2010

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bredas J.L., Chance R.R.** Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics. Optoelectronics and Molecular Electronics. Dordrecht: Kluwer Academic Press., 1990.
2. **Nalwa H.S.** Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. New York: Wiley, 1997.
3. **Jamkowski M., Kudelska A., Bukowska J., Jackowska K.** // Pol. J. Electroanal. Chem., 1995, v. 385, p. 1.
4. **Jackowska K., Bukowska J., Jamkowski M., Kudelska A.** // Synth. Met., 1995, v. 72, № 3, p. 201.
5. **Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А.** // ЖОрХ, 2009, т. 79, № 2, с. 264.
6. **Дургарян Н.А.** // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, № 4.
7. **Stejskal J., Gilbert R.G.** // Pure Appl. Chem., 2002, v. 74, p. 857.
8. **MacDiarmid A.G., Chang J.C., Halpern M., Huange W.S., Mu S.L., Somasiri M.L.D., Wu W.** // Cryst. Liq. Cryst., 1985, v. 121, p. 173.
9. **Конен С.Г., Стрентуайзер А.** Современные проблемы физической органической химии (под ред. Р.У. Тафт). М.: Мир, 1967.
10. **Fengjun H., Ruckenstein E.** // Macromol., 2003, v. 36, p. 9971.
11. **Beilsteins** Handbuch der Organischen Chemie. 4 Aufl. Berlin, Gotingen-Heidelberg: Springer-Verlag, Bd 16, s. 308.

Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

4-ԱՄԻՆԱԶՈՒԲԵՆԶՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՍՄԱՄԲ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է 4-ամինազոբենզոլի քիմիական օքսիդացման պոլիմերումը, ինչպես նաև նրա համապոլիմերումը դիֆենիլամինի հետ: Պոլիմերման համար որպես օքսիդիչներ օգտագործված են կալիումի պերմանգանատը և բիքրոմատը: Ցույց է տրված, որ փոխարկման բարձր տոկոս ստացվում է մեկ մոլ մոնոմերի համար 0,75 մոլ կալիումի պերմանգանատ 0,5 մոլ կալիումի բիքրոմատ օգտագործելիս: Տարբեր օքսիդիչների ազդեցությամբ ստացված պոլիմերներն ունեն միևնույն կառուցվածքը: Դիֆենիլամինի հետ համապոլիմերման դեպքում որպես օքսիդիչ օգտագործված է կալիումի պերօքսիդիսուլֆատը և ՈՒՄ սպեկտրոսկոպիական տվյալների հիման վրա հաշված է համապոլիմերի եթերում լուծելի և անլուծելի ֆրակցիաներում կրկնվող կառուցվածքային միավորների մոլային հարաբերությունը:

N. A. DURGARYAN

INVESTIGATION OF OXIDATIVE POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 4-AMINOAZOBENZENE

Summary

Chemical oxidative polymerization of 4-aminoazobenzene as well as copolymerization with diphenylamine, have been investigated. Potassium dichromate and permanganate have been used as oxidizing agents for polymerization. It has been shown that the high percent of monomer conversion is observed when 0,75 mol potassium permanganate or 0,5 mol potassium dichromate have been used for oxidation of 1 mol monomer. All polymers obtained by different oxidizing agent have similar structures. Chemical oxidative copolymerization of 4-aminoazobenzene with diphenylamine has been investigated as well, and based on UV spectral data correlation of monomeric units has been calculated.