

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2-ОКСИПИРИДИНА

Р.Я.Кулиев*, В.А.Адигезалов **, Б.А.Мамедов

* Институт природных ресурсов Нахичеванского отделения Национальной АН Азербайджана

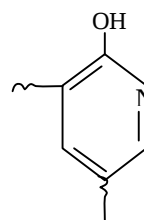
** Специальное конструкторско-технологическое бюро по комплексной переработке минерального сырья с опытным производством Национальной АН Азербайджана
Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

Установлено, что 2-оксипиридин (2-ОП) вступает в реакцию окислительной поликонденсации в присутствии таких окислителей как NaOCl , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ и $\text{O}_2 + \text{ОН}^-$. Продуктами этой реакции являются олигомеры, включающие оксипиридиновые звенья, сочетающиеся через С – С связи ароматических ядер в положениях 3 и 5. Окислительная поликонденсация 2-ОП в присутствии $\text{O}_2 + \text{KOH}$ имеет индукционный период, а кинетические кривые носят автокаталитический характер. При постоянном давлении кислорода и избытке щелочи константы скоростей и энергии активации реакции составляют $(0,13 \pm 1,2) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $124,3 \text{ кДж/моль}$ при $323 \div 343 \text{ К}$. Показано, что 2-ОП по реакционной способности в данной реакции уступает фенолу и 8-оксихинолину.

Синтез высокомолекулярных соединений с оксипиридиновыми звеньями представляет интерес для создания полимерных материалов с высокой электропроводностью, электроно- и ионообменными свойствами, каталитической и биологической активностью [1, 2]. Для решения данной задачи были изучены закономерности и продукты окислительной поликонденсации 2-оксипиридина. Эти исследования позволяют выяснить изменение реакционной способности фенольных гидроксильных групп в реакции окисления при переходе от бензольного к пиридиновому кольцу.

Установлено, что 2-оксипиридин (2-ОП) вступает в реакцию окислительной поликонденсации в присутствии таких окислителей как NaOCl , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ и $\text{O}_2 + \text{ОН}^-$. Способность к окислительной поликонденсации в присутствии вышеперечисленных окислительных систем ранее нами была обнаружена для фенола [3], нафтолов [4], диоксибензолов [5, 6] и 8 – оксихинолина [7]. При окислительной поликонденсации 2-ОП образуются олигомерные продукты черного цвета с $\bar{M}_n = 500 \div 1200$ в зависимости от условий проведения реакции. Вне зависимости от применяемого окислителя (вышеуказанных) полученные олигомеры имеют одинаковые элементные составы (С – 64,32%, Н – 3,75%, N – 14,87% и О – 17,05%) и содержание гидроксильных групп (17,4%). Эти результаты близки аналогичным данным 2-оксипиридина, т.е. полученные олигомеры состоят из оксипиридиновых звеньев. Это под-

тверждается и результатами ИК-спектроскопического анализа. В ИК-спектрах олигомеров обнаружены полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных ароматических гидроксильных групп при $3300\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ (широкая полоса). Полосы поглощения, соответствующие пиридиновому кольцу, проявляются при $1610, 1580, 1495$ и 1430 см^{-1} . Деформационным колебаниям ароматических СН групп соответствуют полосы поглощения в области $840, 825$ и 715 см^{-1} . Полосы поглощения в области 840 см^{-1} характеризуют изолированные, а при 825 и 715 см^{-1} две соседние С-Н группы. Таким образом, данные элементного, химического и ИК-спектроскопического анализов показывают, что оксипиридиновые звенья в макромолекулах сочетаются через С-С связи колец в 3 и 5 положениях:



Изучены кинетические закономерности окислительной поликонденсации 2-ОП кислородом в щелочной среде путем измерения объема поглощаемого кислорода. Растворитель – этанол. Давление кислорода постоянное, равное $9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Кинетические кривые реакции представлены на рис.1, а условия проведения – в табл.1. Видно, что реакция окислительной поликонденсации 2-ОП протекает при $313 \div$

343 К с индукционным периодом (120÷150 мин) и кинетические кривые имеют автокаталитический характер, что было обнаружено и для окислительной поликонденсации фенола [3], нафтолов [4], и 8 – оксихинолина (8-OX)

[7]. При этом индукционный период уменьшается с ростом концентрации аниона 2-ОП и температуры.

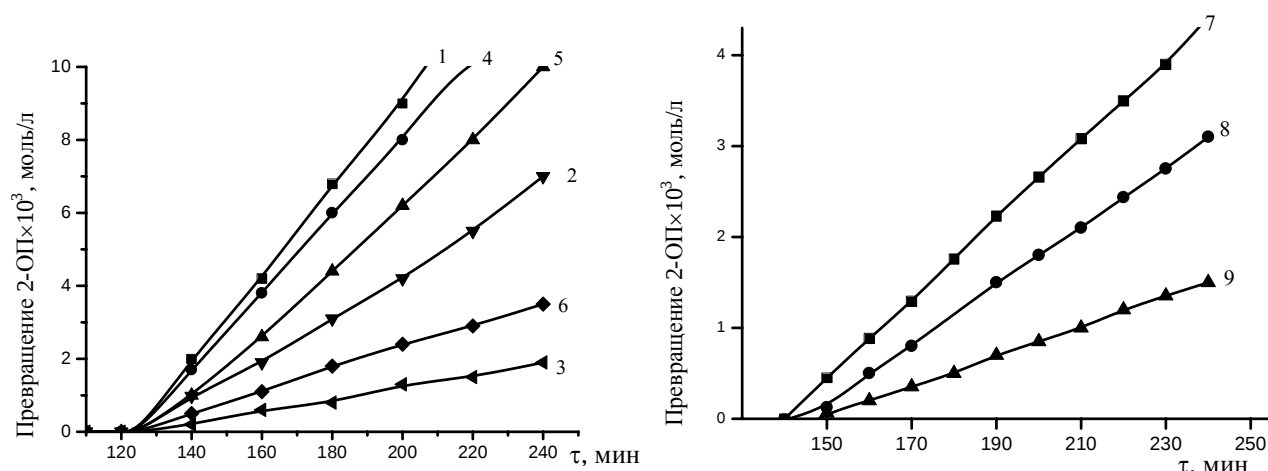


Рис.1. Кинетические кривые окислительной поликонденсации 2-ОП. Обозначения кривых соответствуют номерам опытов, приведенных в табл.1.

Реакция имеет первый порядок по номеру и щелочи (рис.2). При $[\text{KOH}]_0 = \text{const} > [\text{2-ОП}]_0$ значения констант скоростей состав-

ляют $(0,13 \div 1,2) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 323 ÷ 343 К. Значение энергии активации процесса равно $124,3 \pm 4,1 \text{ кДж/моль}$ (табл.1).

Таблица 1. Условия проведения и некоторые кинетические параметры окислительной поликонденсации 2-оксипиридина кислородом в щелочной среде.

Номер опыта	$[\text{2-ОП}]_0$, моль/л	T, К	$[\text{KOH}]_0$, моль/л	$W \cdot 10^6$, моль/л	$K \cdot 10^6$, с^{-1}
1	0,23	343	0.36	2.76	1.23
2	0,23	333	0.36	0.89	0.39
3	0,23	323	0.36	0.30	0.127
4	0,23	343	0.24	2.0	
5	0,23	343	0.18	1.4	
6	0,23	343	0.09	0.67	
7	0,17	333	0.36	0.75	
8	0,12	333	0.36	0.42	
9	0,06	333	0.36	0.24	

$E = 124,3 \pm 4,1 \text{ кДж/моль}$

Сравнение этих результатов с аналогичными параметрами окислительной поликонденсации фенола и 8-OX кислородом в щелочной среде показывает, что в данной реакции 2-ОП менее реакционноспособен, чем фенол и 8-OX. В первом случае это связано с влиянием электроакцепторного фрагмента $\text{N} \leq$ в структу-

ре 2-ОП, а во втором – наличием в структуре 8-OX конденсированных ароматических колец, что создает благоприятные условия для резонансной стабилизации промежуточных радикальных состояний и уменьшает окислительно-восстановительный потенциал аниона 8-OX.

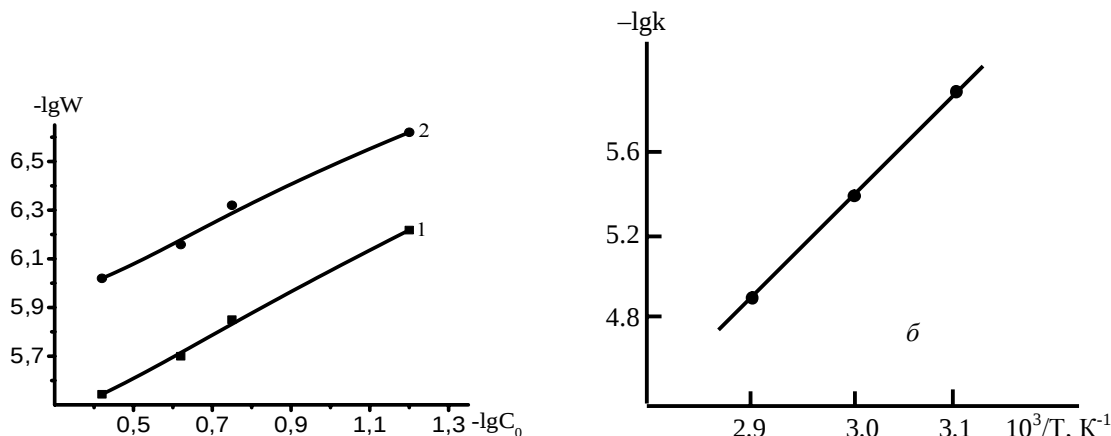


Рис. 2. Кинетика окислительной поликонденсации 2-ОП. а) Зависимости $\lg W$ от $\lg [2\text{-ОП}]$ (2) и $\lg [\text{KOH}]_0$ (1): $T, K - 343$ (1) и 333 (2), $[\text{KOH}]_0 = 0,36$ моль/л; б) Зависимость $\lg k$ от температуры: $[2\text{-ОП}]_0 = 0,23$ моль/л и $[\text{KOH}]_0 = 0,35$ моль/л.

Тем не менее, характер кинетических кривых, структура полученных олигомеров и значения порядка реакции свидетельствуют, что окислительная поликонденсация 2-ОП, фенола, нафтолов и 8-оксихинолина протекает по идентичному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайков Г.Е., Паушкин А.Я. // Успехи химии. 1993. Т.62. вып.6. С.644
2. Зайков Г.Е. // Успехи химии. 1991. Т.60. вып.10. с.2220
3. Рагимов А.В., Рагимов И.И., Мамедов Б.А. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т.26. №1. С.37
4. Рагимов А.В., Мамедов Б.А., Лиогонький Б.И. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1988. Т.25. №4. С.776
5. Рагимов А.В., Рагимов И.И., Мамедов Б.А. и др. // Высокомолекулярные соединения А. 1982. Т.24. №10. С.2125
6. Mamedov B.A., Vidadi Y.A., Aliyeva D.N., Ragimov A.V. // Polymer International 1997, vol.43, p.126
7. Ragimov A.V., Mamedov B.A., Mustafayeva Sh.I. // Polymer 1989. V.60. p.1851.

2-ОКСИПИРИДИН ОКСИДЛƏŞДİRİCİ POLİKОНDENSŁƏŞMƏ REAKSİYASININ QANUNAUYĞUNLUQLARININ VƏ MƏHSULLARININ TƏDQIQI

R.Y.Quliev, V.Ə.Adıgözəlov, B.Ə.Məmmədov

Müəyyən edilmişdir ki, 2-oksipiridin (2-OP) NaOCl , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ və $\text{O}_2 + \text{OH}^-$ kimi oksidləşdiricilərin iştirakı ilə oksidləşdirici polikondensləşmə reaksiyasına girir. Bu reaksiyaların məhsulları bir-biri ilə 3 və 5 vəziyyətlərdən $\text{C} - \text{C}$ əlaqəsi ilə birləşmiş 2-oksipiridin halqaları saxlayan oligomerlərdir. 2-oksipiridin $\text{O}_2 + \text{KOH}$ iştirakı ilə – polikondensləşməsinə induksiya müddəti ilə baş verir və kinetik əyrilər avtokatalitik xarakterlidir. Oksigenin sabit təzyiqində, qələvinin izafi miqdarında $323 \div 343$ K temperatur intervalında reaksiyanın sürət sabitinin qiymətləri $(0,13 \div 1,2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, aktivləşmə enerjisinin qiyməti isə $124,3 \text{ kC/mol}$ təşkil edir. Bu reaksiyada 2-oksipiridin reaksiyaya girmə qabiliyyəti fenol və 8-oksixinolin ilə müqayisədə daha aşağı olur.

ANALYSIS OF REGULARITIES AND PRODUCTS OF OXIDATIVE POLYCONDENSATION OF 2-OXYPYRIDINE

R.Y.Guliyev, V.A.Adigozalov, B.A.Mammadov

It was established that 2-oxypyridine (2-OP) reacts in oxidative polycondensation in the presence of such oxidants as NaOCl , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ and $\text{O}_2 + \text{OH}^-$. The products of these reactions are digomers, including oxypyridine links, combining through $\text{C} - \text{C}$ of aromatic nucleus in 3 and 5 positions. In the presence of $\text{O}_2 + \text{KOH}$ the oxidative polycondensation 2-OP has induction period, while kinetic curves assume autocatalytical character. Under continuous pressure of oxygen and surplus alkali constants rates and energy of activation of reaction are $(0,13 \div 1,2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $124,3 \text{ kJ/mol}$ at $323 \div 343 \text{ K}$. It was shown, that 2-OP by its reaction ability yields to phenol and 8-oxyhinoline.