

УДК 541.64+547.567:577.4

*Е. Е. ЕРГОЖИН, Б. А. МУХИТДИНОВА, А. И. НИКИТИНА,  
К. К. ИСМАИЛОВА, А. ТАСМАГАМБЕТ*

### **ЗЕЛЕННЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ РЕДОКС -ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОНОВ**

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

**Аннотация.** Обсуждены методы получения редокс полимеров путем поликонденсации или полимеризации неопределенных хиноидных соединений, а также химической модификации функционализированных макромолекул хинонами. Отмечается, что в большинстве случаев процесс многостадийный, протекает в жестких условиях, требует использования агрессивных сред и стехиометрических количеств катализаторов, отличается большой продолжительностью.

С позиций зеленой химии рассматриваются пути совершенствования методов синтеза редокс полимеров, что привело авторов к удобному методу их получения на основе полиаминов и замещенных хинонов. Изучено влияние условий процесса, природы растворителей и катализаторов, соотношения исходных реагентов, природы хиноидных соединений, температурного и временного режима на выход и

свойства образующихся редокс полимеров. Оценена окисляющая и сорбционная способность образцов.

**Ключевые слова:** редокс полимеры, хиноны, полиамины, зеленая химия.

12 принципов зеленой химии, сформулированные в 1998 году П. Т. Анастасом и Дж. С. Уорнером в книге «Зеленая химия: теория и практика» [1], гласят:

1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки.
2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт.
3. Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.
4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.
5. Вспомогательные вещества при производстве, такие, как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.
6. Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении.
7. Исходные и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.
8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.).
9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).
10. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.
11. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.
12. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечку, взрыв и пожар, были минимальными.

Как видно, соблюдение принципов зеленой химии позволит внести существенный вклад в охрану окружающей среды от вредных химических и иных производств и обеспечит экологическую приемлемость синтезов [2, 3]. Будут снижены затраты на производство вследствие того, что не потребуются вводить дополнительные стадии уничтожения и переработки токсичных побочных продуктов, отработанных катализаторов, растворителей и других отходов синтеза. Сокращение числа стадий приведет к экономии энергии, что положительно скажется на экономической эффективности процесса.

Однако пока создано очень мало технологий, отвечающих требованиям зеленой химии. Между тем для решения проблем гидрометаллургии, водоподготовки, фармацевтической промышленности, медицины, биотехнологии

необходимы ионообменные смолы, поскольку известно, что ионообменный метод очистки сточных вод промышленных предприятий является наиболее перспективным. То же можно сказать и о редокс полимерах. Последние, благодаря наличию ионогенных и электронообменных групп [4, 5], могут участвовать как в реакциях обратимого окисления-восстановления, так и в реакциях ионного обмена или комплексообразования.

Наиболее распространенными редокс полимерами являются хиноидные, что обусловлено высокой реакционной способностью хинонов. Реакции хинонов уже давно привлекают внимание исследователей, так как учеными было обнаружено, что они играют жизненно важную роль в биохимических процессах. Благодаря высокой реакционной способности хинонов, возможно их участие в следующих реакциях [6]:

1. реакции диенового синтеза
2. реакции по карбонильным группам
3. полимеризация по двойным связям кольца
4. реакции 1,2- или 1,4-присоединения (реакции восстановительного присоединения)

Первые две реакции не приводят к образованию полимерных продуктов: в реакциях с диеновыми углеводородами хиноны проявляют свойства диенофилов и вступают в реакции диенового синтеза, образуя продукты циклоприсоединения (1); при непосредственном действии гидроксилamina (а лучше его соли) на хинон, который в этом случае играет роль дикетона, образуются моно- или диоксиды хинона (2). Реакции 3,4 позволяют получать хиноидные редокс полимеры. Полимеризация хинонов детально исследована А. А. Берлиным и А. В. Рагимовым с сотrud. [5, с.127-148]. Она осуществляется как в присутствии, так и в отсутствие катализаторов, при комнатной температуре или при нагревании, при катионном и анионном иницировании.

Использование реакции восстановительного присоединения хинонов к арильным соединениям, казалось бы, представляет один из удобных путей синтеза редокс полимеров. Здесь в качестве арильной составляющей вполне пригодны сополимеры стирола и дивинилбензола или полистирол. Процесс восстановительного присоединения хинонов к полиарильной цепи осуществляется в одну стадию, в условиях реакции Фридела-Крафтса, в присутствии эквимолярных количеств катализаторов – кислот Льюиса [7]. Не требуется предварительная функционализация полимерной матрицы. Превращение хиноидной системы в ароматическую термодинамически более выгодно, и реакция образования редокс полимера не вызывает затруднений. Однако конечные продукты гидрофобны и вследствие этого имеют недостаточно высокие показатели редокс-емкости. Для оптимизации работы таких полимеров необходима гидрофилизация продукта реакции, что добавляет количество стадий. Кроме того здесь требуются стехиометрические соотношения компонентов. В результате, наличие эквимолярного количества отработанного катализатора, требующего утилизации, усугубляет ситуацию, поскольку

известно, что зеленая химия рекомендует отказаться от устаревших «стехиометрических» технологий, т.е. решение проблемы следует искать в замене классических стехиометрических методов на более чистые каталитические способы.

Гидрофилизацию редокс-полимеров можно обеспечить на первой стадии их синтеза путем использования гидрофильных аминополимеров. В этом случае возможны следующие основные направления процесса:

- окисление высокомолекулярных соединений, содержащих аминогруппу в бензольном кольце, до соответствующих хиноидных производных;
- диазотирование аминополимеров и последующее сочетание диазопроизводных с соответствующими соединениями;
- конденсация аминополимеров с хинонами и их производными в присутствии формальдегида или без него [8, 9].

С точки зрения зеленой химии здесь перспективен способ, основанный на использовании в качестве исходной реакционноспособной матрицы готовых промышленных продуктов, например, анионообменных или катионообменных смол различной основности. Такой подход ранее использовали: металлы переменной валентности наносили на готовые аниониты или катиониты [10]. Однако, вследствие ионного связывания металлов активными группами ионита, по мере работы сорбента наблюдалось вымывание металла, загрязняющего фильтрат, и происходило существенное понижение рабочей емкости. Более перспективно присоединение редокс-групп к ионитам путем ковалентного связывания, что обеспечивает сохранность активности введенных групп. Понижения рабочей емкости сорбента при этом не наблюдается.

Из имеющихся промышленных ионитах анионного типа наиболее перспективны алифатические полиамины (ПА) – полиэтиленимин и полиэтиленполиамин. Последние представляют собой простейшие гетероцепные полимеры и полиоснования. Они образуются заменой трети углеродных атомов в полиэтилене атомами азота. Сохраняя при этом ряд свойств полиэтилена (в том числе, термостойкость), они приобретают высокую реакционную способность. Благодаря положительному индукционному влиянию атомов водорода полимерной  $-CH_2-CH-$  цепи на первичные аминогруппы ПА, они отличаются высокой электроотрицательностью, что обеспечивает им высокую реакционную способность в реакциях замещения.

Известны два пути синтеза редокс-полимеров на основе алифатических полиаминов и хинонов: реакцией восстановительного присоединения хинонов к аминам и реакцией нуклеофильного замещения галогена в хлорхинонах. Нами изучен второй метод. При взаимодействии аминополимеров с хлорхинонами реакция протекает в условиях нуклеофильного замещения галогена соединениями, способными к реакциям обратимого окисления-восстановления (хиноны, ди- и триоксibenзолы и их производные) [8, 9] с образованием на первом этапе монозамещенных и на втором этапе – дизамещенных производных, приводящих к дополнительной сшивке поли-

мерной цепи. Образующийся на первой стадии галогеноводород не выделяется из зоны реакции, а участвует в солеобразовании, на втором этапе реакции аммониевая соль разрушается под действием свободных аминогрупп полимера, выступающих в роли основания.

Синтез редокс-полимеров по приведенной выше схеме осуществляли на основе замещенных хинонов: 2,5-дихлорбензохинон (ДХБХ) и 2,3-дихлор-5,6-дицианбензохинон (ДХДЦБХ) и полиаминов: полиэтиленимин (ПЭИ), полиэтиленполиамин (ПЭПА). Для разработки условий синтеза редокс-полимеров на основе ПА и хинонов (X), соответствующих концепции зеленой химии [1-3], нами изучены следующие составляющие синтеза: природа растворителей и катализаторов, соотношение исходных компонентов и порядок их совмещения, температурный и временной режим взаимодействия реагентов. Исследовано влияние этих параметров на состав и свойства образующихся редокс-полимеров. В качестве растворителей использованы протонные и апротонные растворители, катализаторы различного типа. Критерием отбора растворителей на начальном этапе была растворимость исходных реагентов в них. Далее осуществляли оценку их с точки зрения позиций зеленой химии.

В апротонных растворителях хиноны ведут себя существенно иначе, чем в протоно-донорных. Вследствие высокой реакционной способности ПЭПА очень важен порядок совмещения реагентов. При добавлении названных хинонов к ПЭПА имеет место экзотермический процесс с бурным выделением HCl. Для того, чтобы контролировать процесс порядок совмещения реагентов был изменен: к хинону добавляли водно-спиртовой раствор ПЭПА. С ПЭИ порядок совмещения реагентов не влиял на ход процесса и выход конечного продукта.

Известно, что природа органического растворителя оказывает существенное влияние не только на скорость химической реакции, но и на ее механизм. Следовательно, путем подбора соответствующего растворителя можно существенно ускорить или замедлить химическую реакцию. Очевидно, что этот факт чрезвычайно важен как в лабораторной практике, так и в химической промышленности. Изучение влияния природы растворителей на выход редокс-полимеров показало, что наибольший выход образцов наблюдается в растворе диметилформамида, по-видимому, благодаря его высокой растворяющей способности. Кроме того известно, что ДМФА, являясь полярным апротонным растворителем, способствует успешному прохождению  $S_N2$  реакций. Однако он токсичен. Выход редокс-полимеров с ДХБХ и ДХДЦБХ на основе ПЭИ и ПЭПА составляет соответственно 69,6; 64,0% и 73,1; 68,7 соответственно. Вода, являясь зеленым растворителем, несмотря на ее самую высокую полярность, не обеспечивает высокого выхода редокс-полимеров вследствие плохой растворимости исходных соединений в ней. В эквимолярной смеси воды с этиловым спиртом нам удалось повысить выходы редокс-полимеров, благодаря хорошей растворимости ДХБХ и ДХДЦБХ в ней. Вследствие высокой токсичности ДМФА и ДО дальнейшие

исследования проводили в этиловом спирте или смеси спирта с водой, которые являются зелеными растворителями.

Процесс изучали в присутствии различных катализаторов основного типа: ацетата натрия (NaAc), едкого натра (NH<sub>4</sub>OH) и аммиака (NaOH). Катализаторы по своему воздействию на процесс отличаются в незначительной степени. Для редокс-полимеров на основе ДХБХ и ПА конверсия полиаминов в присутствии NaAc, NH<sub>4</sub>OH и NaOH составляет для ПЭИ 52,3 и 55,2; 51,4 для ПЭПА 55,6; 56,2 и 50,1. Несколько более высокие показатели выхода наблюдаются в присутствии щелочей, и в большей степени в присутствии аммиака. Избыток катализатора более 0,1-0,2 молей не приводит к существенному увеличению выхода конечного образца, поэтому для дальнейших исследований в качестве катализатора использовали аммиак в количестве 0,2 моля по отношению к хинонам и процесс проводили в эквимолярной водноспиртовой среде.

Более высокие показатели конверсии ПА в присутствии ДХДЦБХ обусловлены, по-видимому, сильными электроноакцепторными свойствами нитрильных групп, вследствие чего существенно повышается подвижность атомов хлора, и выход редокс-полимеров. При температуре кипения водноспиртовой смеси выход редокс-полимеров на основе ДХБХ и ДХДЦБХ и ПЭПА, ПЭИ составляет за 30 мин. 54,7 и 59,3 и 67,0; 30,7% соответственно.

Изучение влияния продолжительности процесса на выход редокс-полимеров свидетельствует о высокой реакционной способности замещенных хинонов: реакция завершается в среднем за 0,5-1,0 ч. Из полиаминов с наибольшей скоростью и конверсией процесс протекает с ПЭИ, нежели с ПЭПА. Более высокая концентрация первичных аминогрупп в ПЭИ, отличающихся наибольшей электроотрицательностью благодаря положительному индукционному влиянию атомов водорода полимерной -CH<sub>2</sub>-CH- цепи, обеспечивает ПЭИ более высокую реакционную способность в реакциях замещения.

Существенное влияние на реакцию оказывает соотношение исходных реагентов. Таким образом, оптимизация процесса получения редокс-полимеров на основе полиаминов и замещенных хинонов позволяет предложить следующие условия: ПА:Х = 1:3, растворитель – смесь этилового спирта с водой (1:1 об.), T = 78°C, продолжительность процесса 0,5-1,0 ч. В этих условиях были наработаны укрупненные партии образцов. Редокс-полимеры на основе ПЭПА, ПЭИ и замещенных хинонов – порошки темнокоричневого цвета, частично растворимые в органических растворителях в зависимости от степени замещения. При высокой степени превращения – нерастворимы, вследствие протекания реакций дополнительного сшивания. Редокс-емкость образцов по 0,1н Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> составляет для ПЭПА и ПЭИ 3,6-5,2 и 4,3-5,8 мг-экв/г; анионообменная емкость по 0,1н раствору HCl – 2,4-3,2; 1,7-2,9 мг-экв/г. Из кривых потенциометрического титрования следует, что при введении хиноидных фрагментов основность азота полиалкиленовой цепи ПА возрастает.

Изменяется и характер ИК-спектров ПА после их взаимодействия с замещенными хинонами. В ИК-спектрах редокс-полимеров на основе ПЭИ с ДХБХ и ДХДЦБХ появляются полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) значительной интенсивности, относящиеся к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  (1650-1658) и валентным колебаниям  $-\text{C}-\text{C}-$  (1210-1215) хиноидного кольца, а также связей  $>\text{C}=\text{C}<$  (1551-1592),  $=\text{NH}-$  (1580),  $\text{C}-\text{Cl}$  (758-762) и  $\text{C}-\text{N}$  (1328-1330), что свидетельствует о введении хиноидных структур в макромолекулы ПЭИ.

Оценена окисляющая способность синтезированных редокс-полимеров в бутанольных растворах комплексов меди (II). Предложена эффективная полифункциональная каталитическая система на основе хинонов, комплексов меди в реакции окисления фосфина кислородом в спирте. Установлено, что индивидуальные компоненты реакционного раствора – хиноны и редокс-полимеры при взаимодействии с фосфином не формируют в заметном количестве фосфорорганические продукты. В смешанных медь-спиртовых растворах хинона и редокситов при взаимодействии с  $\text{PH}_3$  образуются ценные фосфорорганические соединения – диалкил- и триалкилфосфаты. Предложен координационный окислительно-восстановительный механизм реакции окисления  $\text{PH}_3$  кислородом, медь-спиртовыми растворами замещенных хинонов и полимеров на их основе.

Благодаря наличию атомов азота с неподеленными парами электронов и  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{OH}$  – групп, способных образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи редокс-полимеры на основе ПА и замещенных хинонов обладают наряду с окислительно-восстановительными свойствами потенциальной способностью к комплексообразованию. Изучение комплексообразующих свойств редокс-полимеров представляет практический интерес не только для решения проблем гидрометаллургии (концентрирование и разделение ионов металлов из промышленных растворов), но и экологии (очистка промышленных и бытовых сточных вод от ионов тяжелых металлов). Так, показатели сорбции ионов ванадия редокс полимерами на основе ДХБХ и ДХДЦБХ составляют соответственно 570,1 и 607,0 мг/г. В то время как для промышленных анионитов АН-31 и ЭДЭ-10П эти показатели составляют 450,0 и 300,4 мг/г соответственно.

Таким образом, конденсацией полиаминов с замещенными хинонами синтезированы редокс- полимеры, обладающие избирательной окисляющей способностью по отношению к фосфину и высокими показателями сорбции по отношению к ионам ванадия. Варьирование условий синтеза позволило соблюсти некоторые позиции зеленой химии (использование зеленых растворителей, сокращение числа стадий, использование каталитических количеств некоторых компонентов реакции, отсутствие выброса побочных продуктов в атмосферу).

#### Литература

[1] Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice: Oxford University Press. – New York, 1998. – P. 30.

- [2] Cook S. Green chemistry – evolution or revolution? // Green Chemistry. – 1999. – G138-G140.
- [3] Sheldon R.A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41, №4. – P. 1437-1451.
- [4] Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры. – Л.: Химия, 1967. – 270 с.
- [5] Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Редоксиониты. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 288 с.
- [6] Несмеянов А.Н. Начала органической химии. – Кн. 2. – М., 1974. – С. 145.
- [7] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Rubanyuk N.N. One stage method of the synthesis of quinoid redox polymers // Asian J. Res. Chem. – 2012. – Vol. 5, № 5. – P. 616-619.
- [8] Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Stefanova O.K. Bakirova R.Ch., Rozhdestvenskaya N.V. Redox polymers based on polyamines // Reactive Polymers. – 1991/1992. – Vol. 16. – P. 321-334.
- [9] Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Shoinbekova S.A. e.a. New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones // React. and Funct. Polym. – 2005. – Vol. 65, № 1-2. – P. 101-113.
- [10] Кожевников А.В. Электрононообменники. – Л.: Химия, 1972. – 126 с.

### Резюме

*Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, А. И. Никитина, К. К. Исмаилова, А. Тасмагамбет*

#### ОРЫНБАСҚАН ХИНОНДАР НЕГІЗІНДЕГІ РЕДОКС-ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СИНТЕЗІНЕ ЖАСЫЛ ТӘСІЛДЕР

Жасыл химияның айқиндамаларынан редокс-полимерлердің синтезінің әдісін жетілдіру жолдары қарастырылады, бұл авторларды оларды полиаминдердің және орынбасқан хинондардың негізінде алудың ыңғайлы әдісіне алып келді. Процесс жағдайларының, еріткіштердің және катализаторлардың табиғатының, бастапқы реагенттердің арақатынасының, хиноид қосылыстарының табиғатының, редокс полимерлердің түзілуінің қасиеттеріне және шығымына температуралық және мезгілдік режимінің ықпалы анықталынды. Редокс-полимерлердің сорбциялық және тотықтырғыш қабілеттері бағаланды.

**Тірек сөздер:** редокс-полимерлер, хинондар, полиаминдер, жасыл химия.

### Summary

*E. E. Ergozhin, B. A. Mukhitdinova, A. I. Nikitina, K. K. Ismailova, A. Tasmagambet*

#### GREEN APPROACHES TO THE SYNTHESIS OF REDOX-POLYMERS ON THE BASIS OF SUBSTITUTED QUINONES

From positions of green chemistry ways of improvement of methods of redox-polymers synthesis are considered. It is offered convenient methods of their obtaining on the basis of industrial polyamines and substituted quinones. Influence of conditions of synthesis, the nature of solvents and catalysts, the nature of quinones, ratios of initial reagents, the temperature and temporary condition on an yield and properties of formed redox-polymer were studied.

**Key words:** redox polymers, quinones, polyamines, green chemistry.