

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1972

УДК 541.64:542.952:547(551+584)

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ИХ ПРИСУТСТВИИ НА ПРИМЕРЕ ДИМЕТИЛАНИЛИНА И ФТАЛОИЛХЛОРИДА

И. П. Чихачева, С. Д. Ставрова, Е. П. Щейтлин,
С. С. Медведев

Ранее было показано [1—3], что при взаимодействии диметиланилина (DMA) с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ), которые распадаются на ион-радикалы и радикалы, инициирующие полимеризацию непредельных соединений. При этом изучалось взаимодействие в системах DMA — фталевый ангидрид (ФА) и DMA изофталоилхлорид (ИФХ) и полимеризация в их присутствии.

Настоящая работа является продолжением этих исследований на примере DMA и фталоилхлорида (ФХ), что позволило сравнить свойства КПЗ и закономерности полимеризации в их присутствии для комплексов одного и того же донора (DMA) с ангидридом и соответствующим ему хлорангидридом фталевой кислоты и другими изомерами дихлорангидридов этой же кислоты.

Экспериментальная часть

Исследование взаимодействия ФХ с DMA проводили спектроскопическим методом. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А при комнатной температуре в кварцевых кюветах толщиной 1 и 10 м.м. В качестве растворителя применяли ацетонитрил (АН) и бензол. Для полимеризации метилметакрилата (ММА) при облучении использовали ртутную лампу ПРК-2 и светофильтр «Hg Mon» (436 м.м.). Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301.

Изучение кинетики полимеризации MMA проводили дилатометрическим методом в отсутствие кислорода воздуха. Молекулярные веса образующихся полимеров определяли вискозиметрически в бензольных растворах.

ФХ дважды перегоняли в токе азота при пониженном давлении, отбирали фракцию, кипящую при 116°/6 м.м. Очищенный ФХ хранили в ампуле в атмосфере азота. Очистка остальных исходных веществ и растворителей, дилатометрическая методика исследования кинетики полимеризации и определение молекулярных весов полимеров описаны ранее [4].

Результаты и их обсуждение

Качественными опытами было показано, что при слиянии растворов DMA и ФХ в АН при комнатной температуре наблюдается желтая окраска. При этом в электронных спектрах поглощения появляется новая полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 330 \text{ м.м.}$, сдвинутая в область больших длин волн по сравнению с полосами поглощения индивидуальных компонентов (рис. 1), что свидетельствует об образовании комплекса с переносом заряда.

Для определения состава комплекса применяли метод непрерывных вариаций [5]: измеряли оптическую плотность растворов DMA и ФХ в

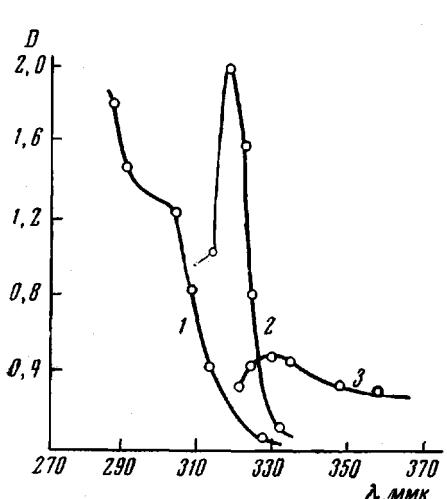


Рис. 1

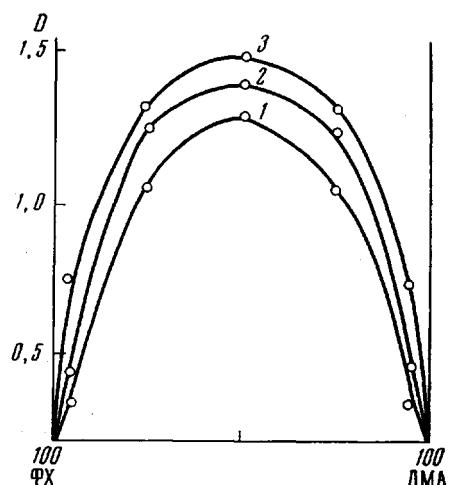


Рис. 2

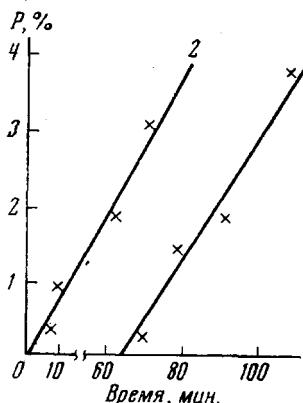
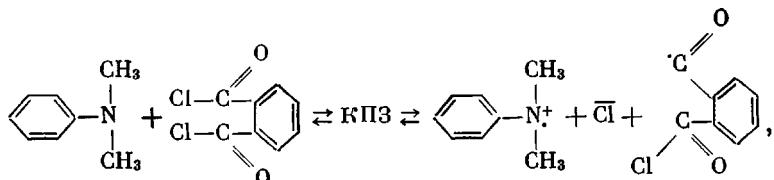


Рис. 3

ацетонитриле при постоянной суммарной концентрации исходных компонентов и переменном соотношении их. Из рис. 2 видно, что максимум оптической плотности, а следовательно, и концентрации комплекса наблюдается при эквимолярном соотношении обоих компонентов, что свидетельствует об образовании комплекса состава 1 : 1.

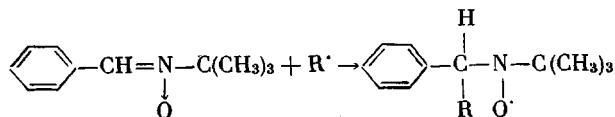
На основании полученных данных, по аналогии с изученными системами [1, 3] можно представить следующую схему взаимодействия DMA с ФХ:



согласно которой при распаде КПЗ образуются радикалы и ион-радикалы.

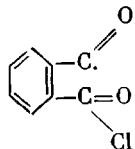
В настоящей работе предпринята попытка непосредственного обнаружения радикалов, возникающих при распаде комплекса DMA с ФХ. Для этого применена методика радикальных «ловушек», основанная на реакции кинетического радикала с фенил-трет.бутилнитроном (нитрон), при-

водящая к образованию стабильного нитроксильного радикала



Спектр ЭПР нитроксильного радикала представляет собой азотный тройной (1 : 1 : 1), каждая из линий которого расщеплена на дублет (1 : 1) в результате взаимодействия с β -протоном. Константы расщепления на протоне a_{H} зависят от объема присоединяемого радикала [6] константы расщепления на азоте a_{N} — от электроотрицательности заместителя, уменьшаясь с ростом последней [7].

В качестве радикальной ловушки применяли 0,1 M раствор нитрона [8]. Реакцию проводили в ампуле с капиллярным отводом для ЭПР измерений. В ампулу помещали 0,1 M раствор ФХ и нитрона в диметилформамиде (ДМФА), а отдельно в боковой карман — 0,1 M раствор ДМА в ДМФА. Растворы освобождали от кислорода воздуха, после чего ампулу заполняли очищенным аргоном и растворы сливали. Спектры ЭПР регистрировали при нагревании (40°). Было обнаружено, что образующийся нитроксильный радикал имеет константы расщепления: $a_{\text{N}} = 14,3 \text{ э}$, $a_{\text{H}} = 2,3 \text{ э}$; присоединенный радикал представляет собой, по-видимому, радикал типа



В отсутствие ДМА нитроксильный радикал не фиксируется, что подтверждает образование радикала только при распаде КПЗ.

Ранее было показано [9] увеличение скорости полимеризации ММА в присутствии ДМА и ангидрида (хлорангидрида) карбоновой кислоты при облучении реакционной системы светом с длиной волны, соответствующей поглощению КПЗ. В данной работе проведена полимеризация ММА, инициированная системой ДМА — ФХ при облучении светом в области поглощения КПЗ (рис. 3), результаты которой также подтверждают ускоряющее действие облучения на полимеризацию. Эти данные хорошо согласуются с литературными данными о распаде комплексов такого рода на ион-радикалы при облучении их светом с длиной волны, соответствующей энергии переноса электрона [1, 2].

Известно [9], что кислород также облегчает распад комплексов ДМА — акцептор на ион-радикалы, приводя к возрастанию скорости полимеризации. Нами обнаружено, что наличие кислорода приводит к ускорению полимеризации ММА, инициированной системой ДМА — ФХ.

Для определения характера инициирования полимеризации виниловых мономеров в присутствии ДМА и ФХ была проведена сополимеризация ММА со стиролом при 60° . Сравнение данных элементарного анализа о содержании углерода и водорода в полученных сополимерах с литературными данными [1], согласно которым при радикальном процессе инициирования сополимер ММА — стирол содержит 76,18% С и 7,99% Н, говорит в пользу радикального механизма инициирования полимеризации.

В данной работе получены концентрационные зависимости скорости полимеризации ММА в массе и в растворе в АН при 60° , инициированной системой ДМА — ФХ (рис. 4). Были вычислены порядки реакции полимеризации n по инициатору в массе и в растворе ($n = 1$), а также по каждому из компонентов инициирующей системы ($n = 0,5$). Порядок реакции полимеризации ММА в присутствии системы ДМА — ФХ по мономеру в растворе в АН оказался равным 1.

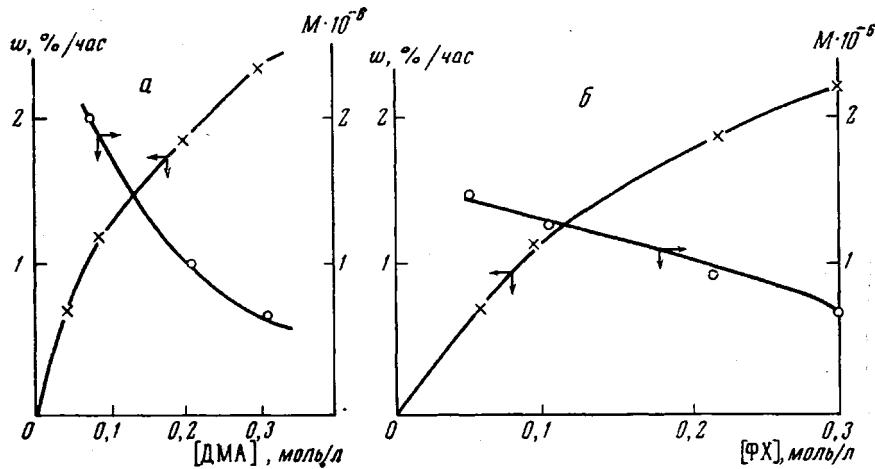


Рис. 4

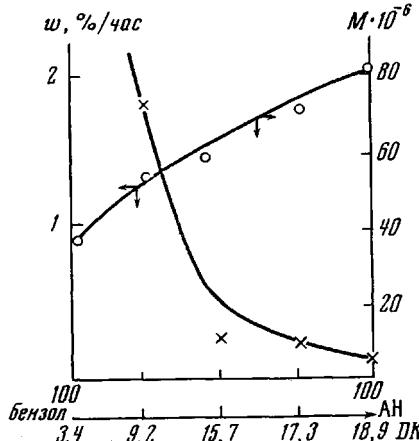
Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации w MMA в массе и величины молекулярных весов полимеров M от концентрации DMA (а) и ФХ (б)Рис. 5. Зависимость w MMA и M от полярности среды при $[DMA] = [FX] = 0,1$ моль/л

Рис. 5

На основании полученных кинетических данных можно записать уравнение общей скорости полимеризации

$$w = k[\text{DMA}]^{0.5}[\text{ФХ}]^{0.5}[\text{ММА}]$$

или

$$w = k[c][\text{ММА}],$$

где k — константа скорости полимеризации; $[c]$ — эквимолярная концентрация компонентов инициирующей системы, моль/л; $[\text{DMA}]$, $[\text{ФХ}]$ и $[\text{ММА}]$ — концентрации амина, хлорангидрида и мономера соответственно, моль/л. Это уравнение согласуется с теоретическим уравнением, выведенным для случая инициирования полимеризации радикалом, образующимся при распаде КПЗ [1].

Таким образом, все перечисленные данные подтверждают выше приведенную схему взаимодействия DMA и ФХ. Инициирующим полимериза-

цию радикалом, по-видимому, является радикал $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$, образование

которого при распаде КПЗ зафиксировано методом ЭПР.

Проведена полимеризация MMA, инициированная системой DMA — ФХ в различных по полярности средах. Известно [10], что для слабых комплексов с увеличением диэлектрической проницаемости (ДК) раство-

рителя константа образования КПЗ уменьшается, а константа распада его возрастает. Это должно вести к повышению концентрации инициирующих радикалов, возрастанию скорости полимеризации и уменьшению молекулярных весов полимеров (при радикальном характере инициирования), что и имеет место при полимеризации ММА, инициированной системой ДМА — ФХ (рис. 5).

Была вычислена суммарная энергия активации полимеризации ММА, инициированной системой ДМА—ФХ в массе ($9,0 \pm 0,5$ ккал/моль) и в растворе в АН ($7,0 \pm 0,5$ ккал/моль) в интервале температур $40\text{--}60^\circ$. Как можно видеть, значение энергии активации в растворе в АН несколько ниже, чем при полимеризации в массе, что можно объяснить более благоприятными условиями для распада КПЗ в полярных средах.

В данной работе получены термодинамические характеристики комплекса ДМА с ФХ, которые позволяют проследить связь между энергетикой образования КПЗ и кинетическими параметрами полимеризации в присутствии этого комплекса. Термодинамические характеристики КПЗ определяли на основании спектрофотометрических данных путем решения графическим способом уравнения Бенеши — Гильдебранда [11]

$$\frac{c_{d}c_a}{D} = \frac{1}{k'\epsilon} + \frac{c_d}{\epsilon},$$

где c_d — концентрация донора, мол.доли, c_a — концентрация акцептора, моль/л; k' — константа равновесия реакции образования КПЗ, ϵ — коэффициент экстинкции КПЗ и D — оптическая плотность комплекса.

Измерения проводили в термостатированных кюветах толщиной 10 мм, заполнение которых осуществляли в условиях, исключающих доступ кислорода воздуха.

Определение комплекса ϵ и k' осуществляли в разбавленных растворах, причем ДМА брали в большом избытке по отношению к ФХ. Методика определения и расчета термодинамических характеристик комплекса ДМА — ФХ не отличалась от приведенной в работе [1]. Результаты опытов приведены в таблице, где для сравнения представлены термодинамические характеристики комплексов ДМА с ФА, ИФХ и терефталевой (ТФХ) кислот.

По положению полосы переноса заряда в комплексе можно оценить относительное средство к электрону акцепторов, которые располагаются следующим образом: ФХ < ИФХ < ТФХ — в ряду комплексов ДМА с хлорангидридами; и ФХ < ФА — при сравнении комплексов ангидрида и соответствующего ему хлорангидрида фталевой кислоты с одним и тем же донором (ДМА). Как можно видеть, наименьшим средством к электрону обладает ФХ, что объясняется, по-видимому, стericескими причинами.

Термодинамические характеристики КПЗ диметиланилина с различными акцепторами

Акцептор	λ_{\max} , мкм	Энергия переноса электрона, ккал	ϵ_{\max} , л/моль·см	k'	Теплота образования	Изменение свободной энергии	Энтропийный член	
							ккал/моль	
ФХ	330	86,6	625 ± 100	$3,08 \pm 1,2$	$2,0 \pm 0,3$	0,66		1,32
ФА *	375	76,2	513 ± 98	$4,13 \pm 1,16$	$2,0 \pm 0,15$	0,84		1,16
ИФХ *	360	79,5	560 ± 110	$6,65 \pm 1,4$	$1,8 \pm 0,3$	1,13		0,67
ТФХ	440	65,0	—	—	—	—		—

* По результатам работы [1].

Выводы

1. Спектроскопическими методами показано, что при взаимодействии фталоилхлорида (ФХ) с диметиланилином (ДМА) образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ) состава 1 : 1. Образование КПЗ подтверждено ускорением полимеризации метилметакрилата (ММА) при облучении светом с длиной волны, соответствующей поглощению КПЗ.
2. По составу сополимеров, полученных при сополимеризации MMA со стиролом в присутствии системы DMA — ФХ, показано, что имеет место радикальный механизм инициирования.
3. Радикалы, возникающие при распаде КПЗ, зафиксированы методом ЭПР.
4. Радикальный характер полимеризации подтвержден данными о зависимости скорости полимеризации MMA и молекулярных весов образующихся полимеров от концентрации инициирующей системы.
5. Определены значения энергии активации полимеризации MMA в присутствии DMA — ФХ в растворе в ацетонитриле и в массе.
6. Изучены термодинамические характеристики образования КПЗ в системе DMA — ФХ.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Гольштейн, Диссертация, 1969.
2. И. Е. Кардаш, И. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **169**, 876, 1966.
3. С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, Н. И. Мягчилова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **188**, 852, 1969.
4. С. Д. Евстратова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **5**, 1574, 1963; Высокомолек. соед., **B9**, 443, 1967.
5. P. Job, Ann. Chim. Phys., **9**, 113, 1928.
6. E. W. Stone, A. H. Makai, J. Chem. Phys., **37**, 1326, 1962.
7. E. T. Strom, A. L. Bluhm, J. Weinstein, J. Organ. Chem., **32**, 3853, 1967.
8. Б. Шапиро, С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, Докл. АН СССР, **95**, 104, 1970.
9. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, И. П. Савелова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **181**, 134, 1968; Высокомолек. соед., **A10**, 657, 1968.
10. G. Briegleb, J. Czekalla, Angew. Chem., **72**, 401, 1960.
11. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2703, 1949.

STUDY OF THE PROPERTIES OF CHARGE TRANSFER COMPLEXES AND OF POLYMERIZATION IN THEIR PRESENCE, AS EXEMPLIFIED BY DIMETHYLANILINE AND PHTHALOYL CHLORIDE

I. P. Chikhacheva, S. D. Stavrova, E. P. Tseitlin, | S. S. Medvedev |

Summary

The formation of a charge transfer complex during interaction of dimethylaniline with phthaloyl chloride has been proved by spectrophotometric methods. The polymerization of methyl methacrylate in the presence of this system and the thermodynamic characteristics of complexing have been studied.