

УДК 541 (64+183.12):542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*Стоцкая Л. Л., Серебряников В. С., Картачева Г. П.,
Крапивин А. М.*

На примере полимеризации пропаргиламинов впервые для раскрытия тройной углерод-углеродной связи использованы донорно-акцепторные комплексы между мономером и органическими акцепторами электронов. Исследование реакции комплексообразования методами УФ-, ПМР- и ЭПР-спектроскопии позволило установить наличие комплексов как с частичным, так и с полным переносом заряда, соотношение между которыми зависит от величины энергии сродства к электрону акцептора и полярности растворителя. Определены состав и прочность комплексов. Изучена кинетика полимеризации диэтилпропаргиламина в присутствии тетрацианэтилена и тринитробензола. Предложен механизм полимеризации, предусматривающий участие донорно-акцепторных комплексов в инициировании полимерной цепи и образовании «активированного» мономера.

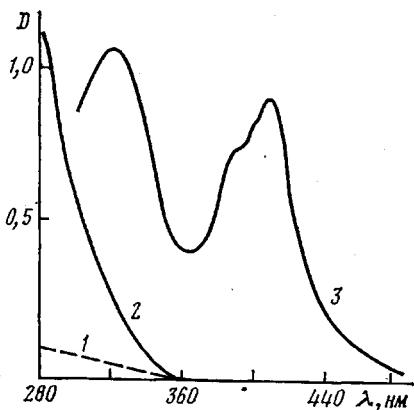
Известно, что путем донорно-акцепторного взаимодействия можно осуществить полимеризацию ряда виниловых, а также гетероциклических мономеров [1–8].

В настоящей работе подобные комплексы использованы для раскрытия тройной углерод-углеродной связи с целью получения полимеров с системой сопряжения в основной цепи [9–12]. Обнаружено, что пропаргиламины при взаимодействии с органическими акцепторами электронов, такими как нитросоединения, тетрацианэтилен (ТЦЭ), хлоранил и другие, образуют комплексы с переносом заряда (КПЗ), инициирующие полимеризацию указанных аминов, причем акцепторы электронов входят в полимерную цепь в эквимольных количествах по отношению к прореагировавшему мономеру. Следовательно, в данной системе донорно-акцепторные комплексы выполняют роль инициатора полимеризации и «активированного» мономера.

Это первый случай раскрытия под действием таких комплексов тройной связи, к тому же несопряженной с гетероатомом. До сих пор считалось, что за счет донорно-акцепторных взаимодействий могут вступать в полимеризацию мономеры, содержащие винильную группу, непосредственно связанную с гетероатомом.

Выбранные нами для исследования пропаргиламины характеризуются наличием неподеленной пары электронов у атома азота, что уже само по себе должно вызывать смещение электронной плотности на тройной связи и облегчать возможность ее электрофильной атаки. Кроме того, указанные соединения способны выступать в качестве донорного партнера при донорно-акцепторном взаимодействии с органическими акцепторами электронов, образуя КПЗ, что должно в еще большей степени облегчать раскрытие тройной углерод-углеродной связи.

С целью выяснения влияния различных заместителей на способность тройной связи к раскрытию под действием донорно-акцепторных комплексов были синтезированы следующие пропаргиламины: диэтилпропаргиламин (ДЭПА), монопропаргиламин, дипропаргиламин и трипропаргиламин.



Pic. 1

Рис. 1. Электронные спектры поглощения ДЭПА (1), ТЦЭ (2) и их комплекса (3)
(растворитель — этилацетат)

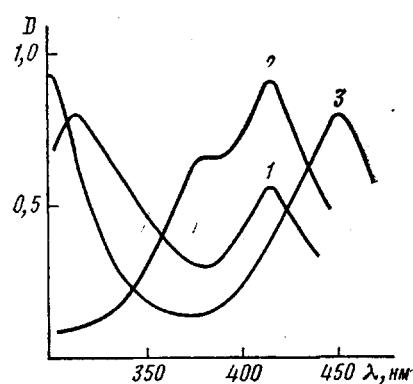
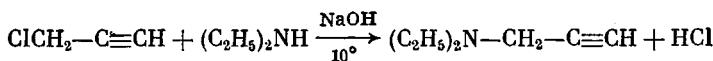
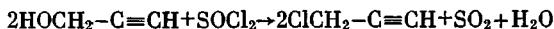


Рис. 2

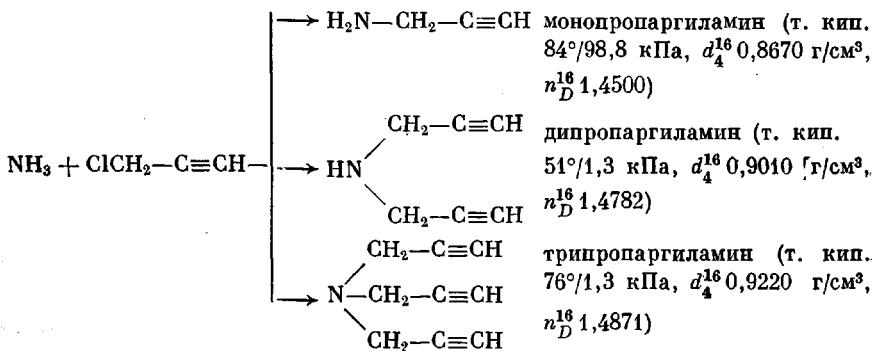
Рис. 2. Электронные спектры донорно-акцепторных комплексов с частичным и полным переносом заряда для систем ДЭПА+ТЦЭ в этилацетате (1), ДЭПА+ТЦЭ в метилэтилкетоне (2), ДЭПА+ТНБ в этилацетате (3)

Синтез ДЭПА проводили в две стадии [13]



Полученный продукт подвергали многократной ректификации с отбором фракций с т. кип. 119–120° (d_4^{25} 0,8042 г/см³, n_D^{25} 1,4295).

Синтез моно-, ди- и трипропаргиламинов проводили одностадийно путем взаимодействия хлористого пропаргила с жидким NH_3 с последующей ректификацией пропаргиламинов [14].



Анализ ИК-спектральных данных показал, что частота валентных колебаний тройной связи сильно зависит от природы заместителя при углеродном атоме: $\nu = 2142$ ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2138 ($\text{ClCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2105 (ДЭПА), 2118 (монопропаргиламин), 2125 (дипропаргиламин), 2132 см^{-1} (трипропаргиламин).

Приведенные значения волновых чисел свидетельствуют о существенном взаимодействии неподеленной пары электронов азота с электронами, образующими тройную связь, причем, как и следовало ожидать, наибольшее изменение электронной плотности на тройной связи наблюдается у ДЭПА.

Комплексы синтезированных пропаргиламинов с акцепторами электронов были изучены методами электронной, ПМР- и ЭПР-спектроскопии. Установлено, что образующиеся комплексы характеризуются как частичным, так и полным переносом заряда, причем соотношение между обоими типами комплексов зависит от величины энергии сродства к электрону акцептора и диэлектрической проницаемости растворителя.

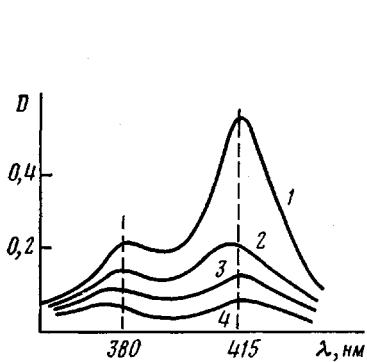


Рис. 3

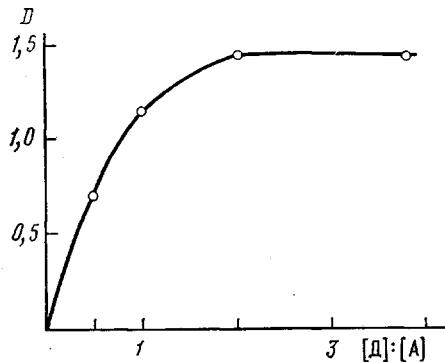


Рис. 4

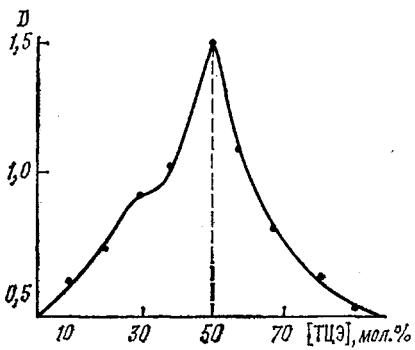


Рис. 5

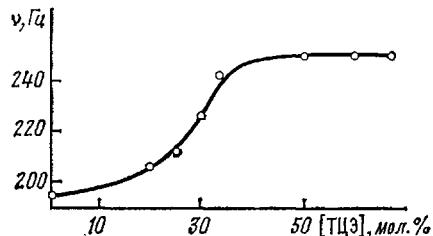


Рис. 6

Рис. 3. Электронные спектры донорно-акцепторных комплексов различных пропаргиламинов с ТЦЭ: 1 – ДЭПА, 2 – монопропаргиламин, 3 – дипропаргиламин, 4 – трипропаргиламин; растворитель – метилэтилкетон

Рис. 4. Зависимость оптической плотности комплекса ДЭПА (Д) с ТЦЭ (А) от мольного соотношения компонентов. $[ТЦЭ] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель – метилэтилкетон; $\lambda = 410 \text{ нм}$

Рис. 5. Диаграмма оптических свойств изомольной серии растворов ДЭПА и ТЦЭ в метилэтилкетоне $[ТЦЭ] + [ДЭПА] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 420 \text{ нм}$

Рис. 6. Зависимость резонансной частоты протонов при тройной связи в ДЭПА от состава смеси ДЭПА с ТЦЭ. $[ТЦЭ] = 0,165$ моль/л; растворитель – дейтероакетон; 24°

Электронные спектры поглощения ДЭПА, ТЦЭ и комплекса, образующегося при их взаимодействии в этилацетате, представлены на рис. 1. В спектре комплекса имеются два отчетливо выраженных максимума, один из которых мы приписываем комплексу с неполным переносом заряда, а второй, расположенный в более длинноволновой области, комплексу с полным переносом заряда. Основанием такого отнесения полос служит то обстоятельство, что положение первого максимума зависит от полярности растворителя, а положение второго не меняется с изменением полярности среды и точно соответствует известному из литературы [15] поглощению анион-радикала ТЦЭ (415 нм). Об образовании ион-радикалов свидетельствуют также данные ЭПР.

С увеличением полярности растворителя происходит батохромное смещение полосы неполного переноса заряда и повышение интенсивности полосы полного переноса (рис. 2). Интересно отметить, что в таком полярном растворителе, как спирт, почти весь комплекс в основном состоянии имеет ионную структуру. В момент слияния ДЭПА и ТЦЭ еще заметен пик полосы, свидетельствующий о неполном переносе заряда, но через 2 ч он исчезает, и остается только полоса поглощения анион-радикала ТЦЭ.

В случае применения в качестве акцептора тринитробензола (ТНБ) также образуются комплексы двух типов (рис. 2). За комплекс с полным переносом заряда ответственна полоса 450 нм, характеризующая поглощение анион-радикала ТНБ [16]; положение этой полосы также не меняется с изменением полярности растворителя.

На рис. 3 изображены электронные спектры поглощения комплексов различных пропаргиламинов с ТЦЭ в метилэтилкетоне, из рассмотрения которых следует, что оптическая плотность полос поглощения комплексов как с полным, так и с неполным переносом заряда уменьшается в следующем ряду: ДЭПА > монопропаргиламин > дипропаргиламин > трипропаргиламин.

Для определения состава комплексов использовали «серии растворов с переменной концентрацией одного из компонентов» и «изомольные серии растворов» донорных и акцепторных компонент [17]. Оказалось, что исследуемые комплексы имеют переменный состав с преобладанием состава 1 : 1 (рис. 4 и 5).

Комплекс ДЭПА с ТЦЭ был выделен в чистом виде. Он оказался устойчивым до 40°, что позволило определить его элементный состав, снять спектры ИК, ЭПР и УФ, измерить электропроводность и исследовать некоторые другие свойства. Состав его точно соответствовал эквимольному соотношению компонентов.

С целью выяснения участия тройной связи пропаргиламинов в донорно-акцепторном взаимодействии с органическими акцепторами электронов был синтезирован диэтилпропиламин и исследован его комплекс с ТЦЭ, а также снят УФ-спектр смеси пропаргилового спирта + ТЦЭ. Сравнение этих спектров со спектром поглощения комплекса ДЭПА+ТЦЭ показало, что в спектре диэтилпропиламина с ТЦЭ присутствуют те же полосы поглощения, что и в спектре ДЭПА+ТЦЭ, в то время как в спектре смеси пропаргиловый спирт+ТЦЭ не наблюдается полос поглощения, связанных с переносом заряда.

Этот экспериментальный факт однозначно свидетельствует о том, что определяющая роль в формировании пропаргиламинов как электронодорных партнеров принадлежит неподеленной паре электронов у атома азота, а не электронам тройной связи.

При анализе ПМР-спектров ДЭПА, моно-, ди- и трипропаргиламинов, ряда модельных соединений и их комплексов с ТЦЭ было также замечено, что в образовании комплексов главным образом участвует неподеленная пара электронов у атома азота, однако имеет место значительное изменение электронной плотности и на тройной углерод-углеродной связи, причем величина этого изменения зависит от природы заместителя у азота. Хим. сдвиги δ протонов при $-C\equiv CH$ имеют следующие значения для соединений и их комплексов: δ=2,36 ($(C_2H_5)_2N-C\equiv CH$), 2,49 ($(H_2N-CH_2-C\equiv CH)_2$), 2,46 ($HN-(CH_2-C\equiv CH)_2$), 2,55 ($N-(CH_2-C\equiv CH)_2$), 1,89 ($HC\equiv CH$), 3,30 (ДЭПА+ТЦЭ), 2,87 (монопропаргиламин+ТЦЭ), 3,02 (дипропаргиламин+ТЦЭ), 3,02 млн^{-1} (трипропаргиламин+ТЦЭ). Если пересчитать величину изменения химического сдвига Δδ за счет донорно-акцепторного взаимодействия на одну тройную связь, то получим следующие данные: Δδ=0,94 (ДЭПА), 0,38 (монопропаргиламин), 0,28 (дипропаргиламин), 0,16 млн^{-1} (трипропаргиламин), из которых следует, что наибольший химический сдвиг протона тройной связи при комплексообразовании наблюдается у ДЭПА. Этот же мономер, по данным УФ- и ЭПР-спектроскопии, при взаимодействии с ТЦЭ обнаруживал наибольшую склонность к комплексообразованию и к образованию комплексов с полным переносом заряда (рис. 3).

Особое положение величины хим. сдвига в ДЭПА, очевидно, связано с положительным индуктивным эффектом этильных групп.

Экспериментальные данные, полученные при изучении серии ПМР-спектров донорно-акцепторных комплексов ДЭПА с ТЦЭ при различном соотношении компонентов, так же как и приведенные выше УФ-спектральные данные, свидетельствуют о преимущественном содержании в растворе комплекса состава 1 : 1 (рис. 6).

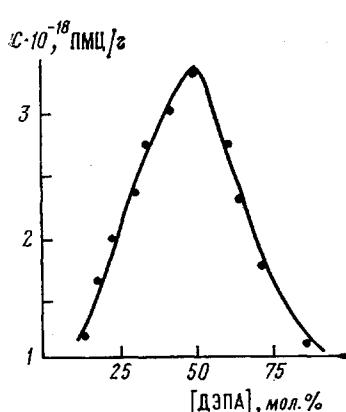


Рис. 7

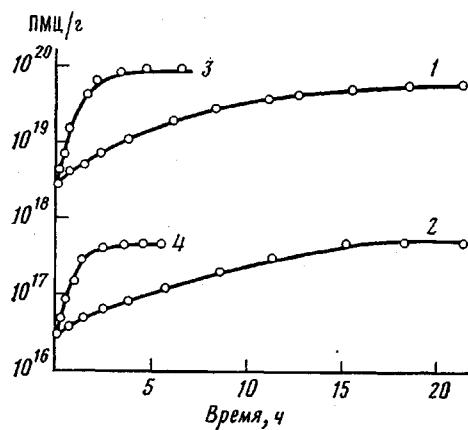


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость концентрации парамагнитных центров C в комплексе ДЭПА с ТЦЭ от соотношения компонентов. $[ТЦЭ]=0,5$ моль/л; растворитель — метилэтилкетон

Рис. 8. Кинетические кривые полимеризации ДЭПА в присутствии различных акцепторов: 1 — полимеризация ДЭПА в присутствии ТЦЭ, 90°; 2 — полимеризация ДЭПА в присутствии ТНБ, 90°; 3 — фотополимеризация ДЭПА в присутствии ТЦЭ, 25°; 4 — фотополимеризация ДЭПА в присутствии ТНБ, 25°; растворитель — метилэтилкетон; $[ДЭПА]=0,5$ моль/л; соотношение мономер : акцептор — эквимольное

В процессе исследования ЭПР-спектров также было замечено, что число парамагнитных центров (ПМЦ) в системе ДЭПА + ТЦЭ достигает максимального значения при соотношении ДЭПА : ТЦЭ = 1 : 1 (рис. 7).

Для характеристики прочности комплексов пропаргиламинов с органическими акцепторами электронов представляло интерес определить константу равновесия реакции комплексообразования, однако из-за сложности состава этих комплексов в растворе рассчитать K_p не представляется возможным. Если же сделать допущение, что в основном комплекс ДЭПА с ТЦЭ имеет эквимольный состав, то графическое решение уравнения Бенеши — Гильдебранда [18]

$$\frac{[A] \cdot l}{d} = \frac{1}{\varepsilon_{da}} + \frac{1}{K_p \varepsilon_{da} [D]}$$

($[A]$ и $[D]$ — концентрация акцептора и донора соответственно, моль/л; l — толщина кюветы, см; d — оптическая плотность комплекса; K_p — константа равновесия реакции комплексообразования, л/моль; ε_{da} — коэффициент мольной экстинкции комплекса, л/(моль · см)) дает величину $K_p = -3,0 \pm 0,2$ л/моль для температуры 25° и растворителя метилэтилкетона, что свидетельствует об образовании довольно прочных комплексов.

Все приведенные выше экспериментальные данные по спектральным исследованиям дали нам основание высказать предположение, что тройная связь в комплексно-связанном пропаргиламине, несмотря на то что она отделена от группы, непосредственно участвующей в образовании состояния с переносом заряда, может оказаться более реакционноспособной, чем у обычного мономера, в частности в реакции полимеризации.

Действительно, оказалось, что при освещении указанных комплексов видимой или УФ-областью спектра происходит полимеризация комплексно-связанных мономеров с образованием полимеров с системой сопряженных связей, причем акцептор, как уже упоминалось, входит в полимер в эквимольном количестве по отношению к пропаргиламину.

Аналогичным образом протекает превращение мономеров и при нагревании комплексов до 80—90°. Процесс полимеризации протекает как в твердой фазе, так и в растворе, выход полимера достигает 80—90%.

Здесь следует указать, что пропаргиламины не полимеризуются ни на обычных радикальных, ни на обычных ионных инициаторах.

ДЭПА среди рассмотренных мономеров обнаруживает наибольшую склонность к полимеризации.

При полимеризации образуется полимер с системой сопряженных связей, который характеризуется наличием сигнала в спектре ЭПР. Это дало возможность наблюдать за протеканием процесса полимеризации по изменению величины сигнала ЭПР. Полимеризацию проводили в ампулах для снятия спектров ЭПР. Количество ПМЦ измеряли через определенные промежутки времени. По данным ЭПР строили кинетические кривые полимеризации, представленные на рис. 8.

Для исходного комплекса ДЭПА с ТЦЭ в метилэтилкетоне интенсивность сигнала ЭПР соответствовала концентрации ПМЦ $4 \cdot 10^{18}$ ПМЦ/г смеси компонентов комплекса эквимольного состава, а в случае более слабого акцептора ТНБ $4 \cdot 10^{16}$ ПМЦ/г, что свидетельствует о снижении доли комплекса с полным переносом заряда при уменьшении величины энергии сродства к электрону акцептора.

Кривые 1 и 2 отражают зависимость концентрации ПМЦ от времени при термической полимеризации ДЭПА в присутствии ТЦЭ и ТНБ. Как видно из рисунка, в течение ~ 17 ч идет постепенное нарастание концентрации ПМЦ, а затем кривые запределяются, достигая величины $9 \cdot 10^{19}$ ПМЦ/г и $6 \cdot 10^{17}$ ПМЦ/г соответственно.

Наличие предела на кинетических кривых в данном случае, очевидно, связано с прекращением образования эффективных участков цепи сопряжения.

Примерно одинаковая скорость полимеризации ДЭПА в присутствии акцепторов различной силы свидетельствует об участии в росте полимерной цепи комплексов не только с полным переносом заряда, но также и с частичным.

Характер кинетических кривых фотополимеризации (кривые 3 и 4) тот же, что и термической, но нарастание концентрации ПМЦ происходит быстрее, а запределивание наступает уже через 2 ч.

На основании совокупности полученных данных нам представляется возможным предложить следующий механизм раскрытия тройной связи в азотсодержащих мономерах под действием органических акцепторов электронов: на первой стадии происходит реакция комплексообразования, приводящая к генерации активных центров и «активированного» мономера, затем в реакции инициирования полимеризации, по нашему мнению, участвуют комплексы с полным переносом заряда (скорее всего, «работает» их ионная функция), в реакции же роста полимерной цепи участвуют как комплексы с полным переносом, так и комплексы с неполным переносом заряда, но во всяком случае имеющие состав 1 : 1.

При донорно-акцепторном инициировании образуются полимеры различной окраски, обусловленной как присутствием системы сопряжения, так и наличием комплексно-связанных с полимером молекул акцептора. Эти полимеры растворимы в полярных растворителях (ацетон, ДМФ) и обладают свойствами, специфичными для полисопряженных систем, в частности полупроводниковыми ($\sigma_{20} = 10^{-9}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$); температурный коэффициент электропроводности ~ 7 эВ. Максимум в спектре люминесценции лежит в области 540–560 нм, что свидетельствует о довольно большой длине цепи сопряжения.

В плане развития исследований в области полисопряженных систем полученные полимеры открывают интересные перспективы, вытекающие из возможности существенной модификации свойств этих веществ, в частности, путем перекомплексования и создания затем на их основе сетчатых структур или привитых сополимеров.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные факты и их интерпретация, на наш взгляд, убедительно иллюстрируют плодотворность концепций донорно-акцепторных взаимодействий для развития ряда новых представлений в области полимеризационных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott H., Miller G., Labes M. Tetrahedron Letters, 1963, v. 19, № 17, p. 1073.
2. Ellinger L. P. Polymer, 1965, v. 6, № 6, p. 549.
3. Tsuji K., Takakura K., Nishii M., Hayashi K., Okamura S. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 8, p. 2028.
4. Nomori H., Hatano N., Kambara S. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, № 9, p. 623.
5. Pac J., Plesch P. Polymer, 1967, v. 8, № 5, p. 237.
6. Stotskaya L. L., Oreshkina G. A., Bashkatova S. T., Kim L. F., Krentsel B. A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, N. 42, p. 95.
7. Stotskaya L. L., Sitnikova T. A., Krentsel B. A. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 12, p. 1661.
8. Селезнева В. Е., Стоцкая Л. Л., Ситникова Т. А., Жук Д. С. А. с. 316700 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1971, № 30.
9. Кренцель Б. А., Давыдов Б. Э., Стоцкая Л. Л., Серебряников В. С. А. с. 368801 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1973, № 10.
10. Serebryanikov V. S., Davydov B. E., Karpacheva G. P., Stotskaya L. In: XXIII Internat. Symp. on Macromolec. Madrid, 1974, v. 1, p. 396.
11. Серебряников В. С., Стоцкая Л. Л., Карпачева Г. П., Давыдов Б. Э. В кн.: Тез. II Всес. совещ. по КПЗ и ион-радикальным солям. Рига: Зиннатне, 1973, с. 54; В кн.: Тез. V Всес. конф. по химии ацетилена. Тбилиси: Мецниереба, 1975, с. 368.
12. Stotskaya L. L., Oreshkina G. A., Serebryanikov V. S., Karpacheva G. P. In: Europ. Symp. on Electric Phenomena in Polymer Sci. Pisa, 1978, p. 44.
13. Parcell R. F., Pollard C. B. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 6, p. 2385.
14. Caudemar M. Ann. Chim., 1956, v. 1, № 1, p. 161.
15. Itoh M. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 886.
16. Miller R. E., Wynne-Jones W. F. J. Chem. Soc., 1959, № 7–8, p. 2375.
17. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе. Киев: Изд-во АН УССР, 1955.
18. Benesi H., Hildebrand J. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 8, p. 2703.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
23.II.1983

STUDY OF THE REACTION OF OPENING OF TRIPLE BOND UNDER THE ACTION OF DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES

*Stotskaya L. L., Serebryanikov V. S., Karpacheva G. P.,
Krapivin A. M.*

Summary

For opening of triple carbon-carbon bond in polymerization of propargylamines the donor-acceptor complexes between the monomer and organic acceptors of electrons have been used. The presence of complexes both with partial and complete charge transfer in proportion dependent on the value of energy of affinity for acceptor electron and polarity of the solvent was established by UV-, PMR- and ESR-spectroscopy methods. The composition and strength of complexes were determined. The kinetics of polymerization of diethylpropargylamine in the presence of tetracyaneethylene and trinitrobenzene was studied. The mechanism of polymerization was proposed including the participation of donor-acceptor complexes in initiation of a polymer chain and formation of «activated» monomer.