

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бряткие сообщения

Том (Б) XXVIII

1986

№ 1

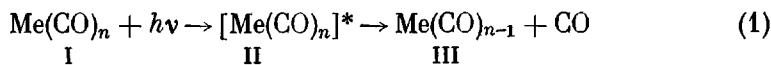
БРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+14)

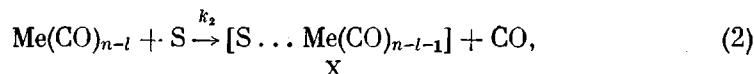
О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТАХ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

Лукьяненко Л. В., Задонцев Б. Г., Синдеев Е. И.,
Алаев Ю. Н.

Известно [1], что первичным фотохимическим процессом, происходящим с карбонилом металла I, является поглощение кванта и переход карбонила I в электронно-возбужденное состояние II



Следующая за этим поглощением диссоциация карбонила II может сопровождаться образованием координационно ненасыщенного промежуточного соединения III. Его образование возможно также при термодеструкции карбонила I, при этом только в присутствии мономера соединения III наблюдается появление парамагнитных свойств [1]. Механизм превращения этого соединения наиболее полно представлен на примере распада исходного $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в процессе инициирования им полимеризации MMA при нагревании и имеет сходство с механизмом фотохимической полимеризации того же MMA, инициированной $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [2]. Детально не анализируя многочисленные реакции в процессе полимеризации MMA в присутствии карбонилов металлов, подробно описанных в работах [1–3], отметим главное: в процессах термической и фотополимеризации названной системы протекает реакция (2)

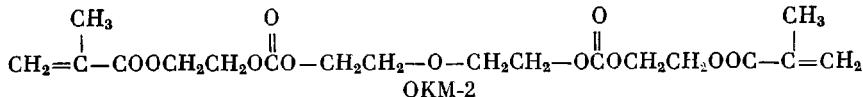


где $l = (n/2 - 1)$, если карбонил металла содержит два атома металла и $l = 0$, если один атом металла; S – мономер; X – промежуточный комплекс, в состав которого входит соединение III.

Реакция комплексообразования (2) представляет интерес, как один из малоизученных путей распада карбонила металла с выделением CO. Надежного экспериментального подтверждения образования промежуточного комплекса в литературе нет. Это, по-видимому, обусловлено ростом неустойчивости этого комплекса с повышением температуры. По указанной причине в процессах полимеризации MMA с добавками карбонилов металлов при нагревании его до сих пор не наблюдали.

Цель настоящей работы – попытка обнаружить методом ЯМР промежуточный комплекс X и выявить особенности механизма полимеризации α,ω -диметакрилатоксигликоликарбонатдиэтиленгликоля (OKM-2) в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$; $\text{Mo}(\text{CO})_5 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$; $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с добавками CCl_4 под

действием УФ-облучения.



Исходные карбонил молибдена, карбонил марганца и комплекс карбонила молибдена с анилином (х. ч.) очищали двукратной перекристаллизацией из гексана. Четыреххлористый углерод очищали по методу [4].

Олигомер OKM-2 получали реакцией бисхлорформиатдиэтиленгликоля с монометакриловым эфиром этиленгликоля в присутствии пиридина по методике [5]. Концентрацию карбонилов металлов в OKM-2 варьировали в пределах $(5-8) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для лучшего растворения в OKM-2 карбонилов металлов последние предварительно растирали в ступке, затем полученный раствор перемешивали и прогревали при 30° в течение 4 ч. Исследования проводили на радиоспектрометрах ЭПР РЭ 1306 и ЯМР BS-467. Температуру непосредственно в резонаторе радиоспектрометра ЭПР

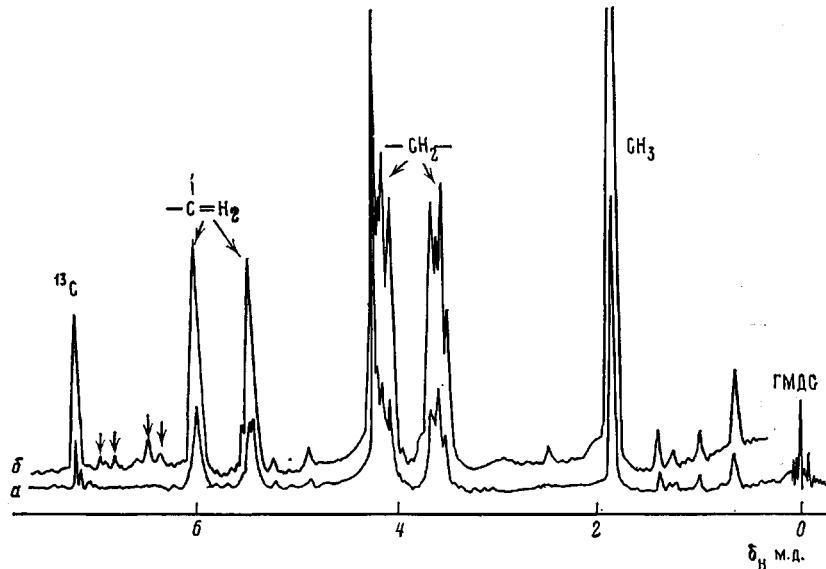


Рис. 1. Спектры ЯМР OKM-2 в CCl_4 (а) и с добавлением насыщенных растворов $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ или $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (б)

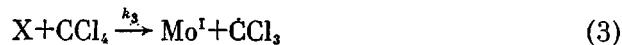
поддерживали с точностью не ниже $\pm 0,5^\circ$. Погрешность в определении хим. сдвигов на радиоспектрометре ЯМР не превышала 0,02 м.д. Облучение исходной полимерной композиции проводили в резонаторе радиоспектрометра ЭПР источником УФ-света ДРШ-500М. Отнесение сигналов ЯМР проводили на основании результатов работ [6-8].

На рис. 1, а представлен спектр ЯМР высокого разрешения OKM-2 при $23,6^\circ$. На основании анализа опубликованных данных по спектрам ЯМР соединений, содержащих метакрилатную группу и по своей структуре имеющих сходство с OKM-2 [6, 7], следует, что линия спектра 1,8 м.д. относится к протонам α -метильной группы, а линии 5,48 и 6,02 м.д. принадлежат метиленовым протонам двойной связи в транс- и цис-положениях по отношению к сложноэфирной группе соответственно. Линия в спектрах ЯМР в области 4,32 м.д. соответствует протонам группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, а сигнал при 3,57 м.д. отнесли к протонам метиленовых групп, расположенных возле карбонатной группы и четвертичного атома углерода. Сигнал в 6,6 м.д. принадлежит поглощению ЯМР атомами изотопа ^{13}C этильного и метильного фрагмента OKM-2. Таким образом, из представленного в настоящей работе спектра ЯМР (рис. 1, а) следует, что приписываемая OKM-2 химическая формула соответствует этому индивидуальному соединению.

На рис. 1, б приведены спектры ЯМР растворов ОКМ-2 в CCl_4 с добавкой $\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Как видно, влияние добавок указанных карбонилов металлов проявляется в спектре в виде двух дублетных сигналов при 6,92 и 6,49 м.д. (показаны стрелками). Эти сигналы отнесли к протонам фрагмента $\text{CH}_2=\text{C}-$, так как они расположены в непосредственной близости от связи $\text{C}=\text{C}$ метакрилатной группы, участвующей в образовании комплекса ОКМ-2 с атомами Mo и Mn. Расщепление сигналов при 6,92 и 6,49 м.д. на 0,12 м.д. обусловлено, вероятно, конформационной неэквивалентностью протонов фрагмента $\text{CH}_2=\text{C}-$. Поскольку растворимость $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ мала (не выше 10^{-2} моль/л в ОКМ-2), то не все фрагменты $\text{CH}_2=\text{C}-$ метакрилатной части ОКМ-2 вовлечены в комплекс с карбонилом металла, поэтому, а также на основании литературных данных [6–8], линии с хим. сдвигом 6,02 и 5,48 м.д. отнесены к фрагменту $\text{CH}_2=\text{C}-$ метакрилатной части, не связанной комплексно с карбонилом металла. Такого же проявления комплексообразования протонов фрагмента $\text{CH}_2=\text{C}-$ метакрилатной части ОКМ-2 ожидали и в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_5$, координационно связанного с $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$. Однако линии, свидетельствующие о комплексообразовании ОКМ-2 с $\text{Mo}(\text{CO})_5 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$, обнаружить трудно, поскольку спектр ЯМР значительно усложняется из-за спин-спинового взаимодействия протонов кольца анилина с ядром азота, линии которых расположены в предполагаемом интервале хим. сдвигов промежуточного комплекса.

Косвенным подтверждением существования промежуточного комплекса X является появление парамагнитных частиц в реакционной смеси. Как уже отмечалось ранее [1], при нагревании $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с галогенсодержащими органическими соединениями в сольватирующих растворителях образуются парамагнитные частицы молибдена Mo^{V} и CO. Поскольку при УФ-облучении этих соединений также выделяется CO, то можно было ожидать появления таких же парамагнитных частиц Mo^{V} . В результате проведенного эксперимента оказалось, что при облучении композиции из $\text{MO}(\text{CO})_5 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ и ОКМ-2 в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л CCl_4 появляется спектр ЭПР, представляющий собой одиночную симметричную линию шириной $9,4 \pm 0,2$ Э с величиной g -фактора $1,9187 \pm 0,0002$. На основании данных работ [9, 10] этот спектр отнесли к поглощению ЭПР атомами Mo^{V} . Величина g -фактора для Mo^{V} существенно отличается от приведенной в работе [10] ($g=1,947$). На основании работы [9] считаем, что это различие в величине g -фактора обусловлено присутствием молекулы анилина, координационно связанной с атомом Mo^{V} . При этом ожидаемой сверхтонкой структуры спектра ЭПР в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядрами молекулы анилина или с ядрами изотопов ^{95}Mo и ^{97}Mo , имеющих спин $5/2$, не обнаружено. Это может быть связано с недостаточным перекрыванием атомных орбиталей молибдена молекулярными орбиталями молекулы анилина.

Чтобы исключить влияние анилина, координационно связанного с $\text{Mo}(\text{CO})_5$, на атом металла, УФ-светом была облучена реакционная смесь из $\text{Mo}(\text{CO})_6$, ОКМ-2 и CCl_4 при комнатной температуре. В этом случае методом ЭПР наблюдается одна линия шириной $9,6 \pm 0,2$ Э с величиной g -фактора $1,9384 \pm 0,0002$, которая на основании работы [10] отнесена к поглощению ЭПР атомами Mo^{V} . Образование Mo^{V} обязано реакциям переходного комплекса X с CCl_4 и превращению Mo^{I} в Mo^{V} [10]



Атом хлора, взаимодействуя с мономером, образует неактивные продукты. Кинетика накопления Mo^{V} отражает в некоторой степени скорость распада промежуточного комплекса X. По данным работы [10] k_2 составляет 10^{-4} с⁻¹, а $k_4 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Эти данные получены при термической

полимеризации MMA в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с добавками CCl_4 . В случае фотополимеризации ОКМ-2 с теми же добавками $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и CCl_4 константы скорости k_2 и k_4 определить затруднительно, так как облучению подвержены не только соединение I, но и комплекс X. Для сравнения скорости накопления Mo^{V} в системах $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{OKM-2}$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{OKM-2}$ с добавками CCl_4 со скоростью накопления Mo^{V} в процессе термической полимеризации MMA, инициированной $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{CCl}_4$, определили эффективную константу скорости накопления Mo^{V} .

Кинетика накопления Mo^{V} (рис. 2) удовлетворительно описывается уравнением первого порядка

$$N = N_{\infty} (1 - \exp k_{\text{эфф}} t), \quad (5) \quad \lg \left(1 - \frac{N}{N_{\infty}} \right)$$

где N и N_{∞} — текущая и предельная концентрации Mo^{V} — соответственно. Эффективные константы скорости накопления парамагнитных частиц в системе $\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{OKM-2}$ при 25, 30 и 43° составляют соответственно $9,6 \cdot 10^{-4}$; $11,2 \cdot 10^{-4}$ и $14,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Энергия активации процесса не превышает 17 ± 5 кДж/моль, что обусловлено, по-видимому, небольшим вкладом эндотермических процессов, сопутствующих фотополимеризации системы ОКМ-2+ $\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$.

Для системы ОКМ-2+ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ определена эффективная константа скорости накопления Mo^{V} только при 25° ($4,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Эти данные позволяют полагать, что скорость превращения координационно ненасыщенного карбонила молибдена в Mo^{V} в процессах фотополимеризации с ОКМ-2 существенно не отличается от скорости превращения этого соединения при термической полимеризации с MMA.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии ОКМ-2 с $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в присутствии добавок CCl_4 под действием УФ-облучения образуется промежуточный комплекс, реакция которого с CCl_4 приводит к появлению Mo^{V} .

ЛИТЕРАТУРА

- Дженкинс А., Ледвис А. Реакционная способность, механизм реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 637.
- Bamford C. H. Pure Appl. Chem., 1973, v. 34, № 2, p. 173.
- Bamford C. H., Denyer R., Eastmond G. C. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 511, p. 1459.
- Шурпач В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1982. 152 с.
- Берлин А. А., Кессели Т. Я., Стронгин Т. М., Маршавина Н. Л., Альтшулер Ю. М., Коломазов Б. И., Ефимов Е. Ф. А с. 215497 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1971, № 32, с. 66.
- Бови А. ЯМР высокого разрешения молекул. М.: Химия, 1977, с. 456.
- Берлин А. А., Усманов С. М., Сивергин Ю. М., Шашкова В. Т., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1878.
- Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Добряков С. Н., Штейншнейдер Н. Я., Чирков А. К., Губанов В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975, с. 215.
- Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972, с. 672.
- Bamford C. H., Eastmond G. C., Fildes F. I. Proc. Roy. Soc. A, 1972, v. 326, № 1567, p. 431.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
3.XII.1984

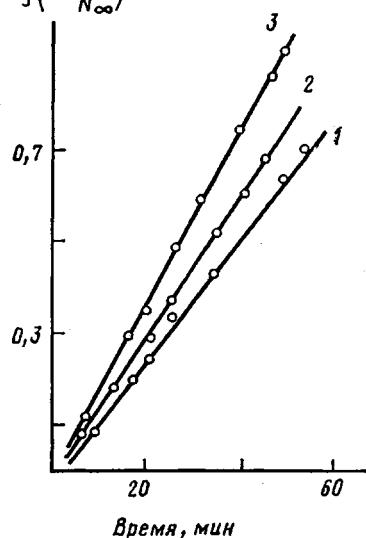


Рис. 2. Кинетика накопления Mo^{V} при фотораспаде $\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ в полулогарифмических координатах при 25 (1), 30 (2) и 43° (3). $[\text{CCl}_4] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л