

УДК 541.64:542.954

**ПЕРЕНОС АТОМА ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

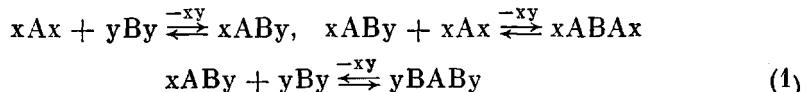
Калниныш К. К.

Проанализированы экспериментальные зависимости скорости реакции поликонденсации от потенциала ионизации I_d и основности реагентов pK_a . С учетом данных о протонодонорных и электронодонорных свойствах реагентов рассмотрена схема энергетических уровней реагирующей системы. Сделан вывод о том, что элементарной стадией реакции поликонденсации является перенос атома водорода в электронно-возбужденном состоянии донорно-акцепторного комплекса с водородной связью. Роль водородной связи в формировании низколежащих возбужденных уровней комплексов изучена на примере кристаллических комплексов ароматических диаминов и гидрохинонов. Образование водородной связи в реакционном комплексе приводит к выравниванию скорости реакции для реагентов, существенно отличающихся по своим электрondonорным характеристикам.

Поликонденсацию широко используют в практике синтеза полимеров [1, 2] и к настоящему времени накоплен значительный материал, касающийся кинетики и механизма реакции поликонденсации. Вместе с тем остаются нерешенными некоторые принципиальные вопросы, связанные с ролью кислотно-основных взаимодействий в протекании реакции. Известно, что скорость реакции поликонденсации (ацилирования, этерификации и др.) коррелирует с основностью реагентов [2, 3], однако смысл этой зависимости не был до конца выяснен. Более определенные суждения можно было сделать о связи между скоростью реакции и донорно-акцепторными свойствами реагентов, свидетельствующей в пользу существования стадии переноса электрона как первичного элементарного акта реакции. Одноэлектронный перенос действительно наблюдался в некоторых системах, моделирующих реакцию поликонденсации [4, 5], но в реальных системах реагенты, как правило, не обладают сильными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. В связи с этим возникает вопрос об участии других типов взаимодействий, в частности водородной связи, в формировании реакционного комплекса.

В настоящей работе исследована стадия переноса атома водорода в реакциях поликонденсации, при этом рассмотрены два типа взаимодействия и соответственно два типа комплексов, участвующих в реакции: донорно-акцепторные комплексы (так называемые комплексы с переносом заряда (КПЗ)) и донорно-акцепторные комплексы с водородной связью. В предыдущей работе [5] изучены КПЗ реагентов и кинетика реакции, в настоящей работе интерпретируются экспериментальные зависимости между скоростью реакции и такими характеристиками реагентов, как величины pK_a и потенциалы ионизации I_d на основе представлений [6, 7].

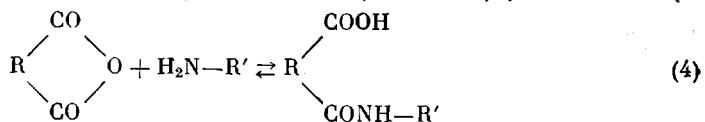
Поликонденсационный процесс как многократная конденсация



распадается на ряд элементарных реакций



в ходе которых образуется новая связь A–B и отщепляется низкомолекулярное соединение xу. Характерной особенностью поликонденсации является то, что один из партнеров обладает функциями донора электрона и протона, а другой выступает в качестве акцептора электрона и протона. Кинетические характеристики поликонденсации (1) в конечном счете определяются особенностями реакций (2), например



Реакционноспособность бифункциональных соединений xAx и yBy и соответствующих монофункциональных аналогов xA и yB в общем случае различна [1], однако это различие часто невелико и не имеет принципиального значения в нашем рассмотрении. Отметим следующие особенности реакций (1)–(4), которые носят общий характер.

1. Скорость реакций зависит от донорно-акцепторных характеристик реагентов – сродства к электрону E_A и потенциала ионизации I_d . Зависимости между логарифмами константы скорости и величинами E_A и I_d имеют вид плавных кривых [1, 8, 9] (на рис. 1 дана линейная аппроксимация), показывающих, что скорость реакции возрастает по мере уменьшения разности I_d-E_A . Энергия активации реакции (4) составляет 29–42 кДж/моль и слабо зависит от I_d и E_A [5, 10].

2. Скорость реакций (1)–(4) зависит от кислотно-основных свойств реагентов. В частности для реакции (4) найдена близкая к линейной зависимость между $\lg k_c$ и величинами pK_a аминов [3, 11], показывающая, что с увеличением основности аминов скорость реакции возрастает.

3. Указанные реакции катализируются кислотами [12], причем особенно эффективны бифункциональные катализаторы. Поскольку кислотами являются либо реагенты, либо продукты реакций (1)–(4), нахождение характеристик некаталитических реакций встречает определенные трудности.

Экспериментальные зависимости (1) и (2) не являются независимыми, поскольку существует универсальная связь между протонным сродством P_H (а, следовательно, и величинами pK_a) и потенциалом ионизации [13]. Из этого на качественном уровне можно заключить, что зависимости $\lg k_c - I_d$ и $\lg k_c - pK_a$ должны иметь вид соответственно убывающей и возрастающей функций. В связи с этим возникает вопрос, несет ли последняя из упомянутых зависимостей новое содержание или она является естественным следствием первой? Ответ на этот вопрос требует рассмотрения элементарных процессов реакций поликонденсации.

Механизмы элементарных реакций переноса электрона и атома водорода. В зависимости от типа взаимодействий молекул реагентов следует подразделить процессы переноса электрона на собственный и катализический [6, 7]. Собственный процесс, приводящий в случае нейтральных молекул реагентов к ион-радикальным частицам, протекает между сильными донорами и акцепторами электрона через сольватированное возбужденное состояние комплекса реагентов при условии

$$I_d - E_A < 5 \text{ эВ} \quad (5)$$

Полагая, что энергия активации собственного процесса E_a^c определяется энергией синглетного уровня комплекса E_s и энталпией комплексообразования в основном состоянии ΔH

$$E_a^c \approx E_s - |\Delta H|, \quad (6)$$

а E_s линейно связана с I_d (или E_A)

$$E_s = \alpha I_d - W \quad (\alpha = 0,8 - 0,95), \quad (7)$$

можно получить следующую оценку для ряда близких по строению доно-

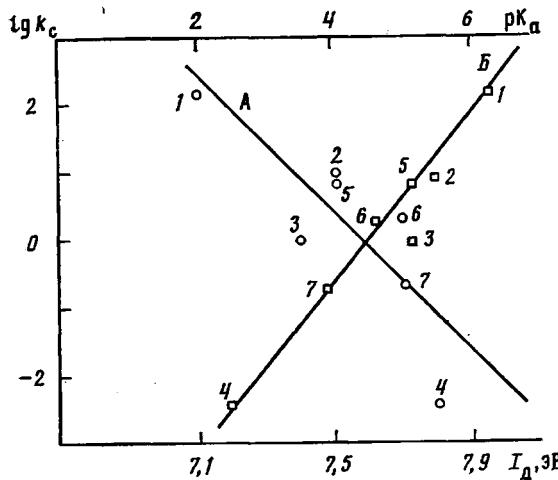


Рис. 1

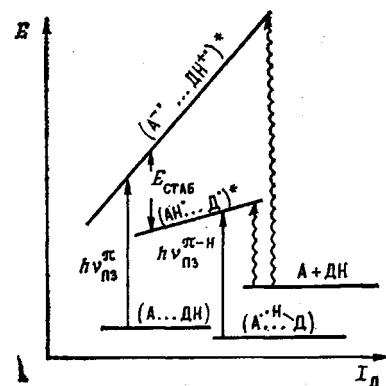


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости между логарифмами константы скорости реакции ароматических аминов с пирамеллитовым диангидридом в ДМФА [1, 3] и потенциалами ионизации I_d (кружки – прямая А) и величинами pK_a (квадраты – прямая Б): 1 – *n*-фенилендиамин; 2 – 4,4'-диаминодифениловый эфир; 3 – *m*-фенилендиамин; 4 – 4,4'-диаминодифенилсульфон; 5 – *n*-толуидин; 6 – анилин; 7 – *n*-броманилинов

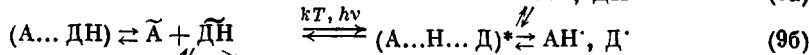
Рис. 2. Энергетическая диаграмма уровней реакционных комплексов

ров ($T=300$ K):

$$k_c = C \exp(-E_a^c/kT), \quad \lg k_c \approx -16\alpha I_d \quad (I_d, \text{ эВ}), \quad (8)$$

причем зависимостью W от I_d в первом приближении пренебрегаем. Экспериментальная зависимость $\lg k_c/I_d$ для реакции поликонденсации аминов и ангидридов (рис. 1) имеет в 3 раза меньший наклон (-5), что исключает механизм собственного переноса электрона в данной реакции. Подобные реакции переноса электрона могут осуществляться в случае реагентов, молекулы которых не содержат подвижных атомов водорода [5, 6].

Большинство реагентов в реакциях поликонденсации – относительно слабые доноры ($I_d > 7$ эВ) и акцепторы электрона ($E_a < 2$ эВ). В этих системах имеет место катализитический перенос электрона, описывающийся (в частном случае взаимодействия донора электрона и протона ДН и акцептора электрона и протона А) уравнением



где $(A \dots DH)$, $(A \dots H \dots D)$ и $\begin{pmatrix} H \\ \diagdown \\ A \dots D \end{pmatrix}$ – структуры основного состояния, характеризующие соответственно π-комплекс, водородную связь и π-комплекс с водородной связью. Первая структура легко регистрируется спектральными методами и иногда ошибочно рассматривается как интермедиат химической реакции. Обнаруженные новые структуры $\begin{pmatrix} \cdot \\ \diagup \\ A \dots D \end{pmatrix}$ и $(A \dots H \dots D)^*$ трудны для экспериментального наблюдения, имеют низкую энергию и предположительно малое время жизни, они ответственны за фото- и термоперенос электрона, протона и атома водорода.

Из схемы энергетических уровней (рис. 2) видно, что уровни $(A \dots H \dots D)^*$ по сравнению с $(A \dots DH)^*$ имеют не только более низкую

энергию, но они различным образом зависят от I_d , что связано с эффектами водородной связи. Энергию активации реакции катализитического переноса электрона можно представить в виде

$$E_a = I_d - W - |\Delta H| - E_{stab}(I_d), \quad (10)$$

где W имеет тот же смысл, что и в уравнении (7), а E_{stab} является положительной функцией I_d . Приближенная оценка (8) преобразуется к виду

$$\lg k_c \approx -16[\alpha I_d - E_{stab}(I_d)] \quad (I_d, \text{ эВ}) \quad (11)$$

Из этого вытекает, что в катализитическом процессе по сравнению с некаталитическим константа скорости значительно возрастает, а ее зависимость от электронодонорно-акцепторных свойств реагентов становится слабее. В связи с этим для понимания механизма реакции поликонденсации особую значимость приобретает исследование природы состояний ($A \dots H \dots D$)^{*}.

Некоторые особенности π-комплексов с водородной связью. Прямое наблюдение π-комплексов с водородной связью в настоящее время затруднено, имеется весьма скучная информация об их спектрохимических характеристиках. В спектрах поглощения реагирующих систем такие комплексы не проявляются по причине низкой концентрации структур

Н
(A...D)^{*}, они, как правило, не обнаруживаются и в спектрах испускания по причине высоких скоростей безызлучательных переходов, хотя их формирование в возбужденном состоянии гораздо более вероятно вследствие резкого изменения кислотно-основных свойств при электронном возбуждении [14]. Комpleксы (A...H...D)^{*} регистрируются в импульсных спектрах поглощения [15]; другой, более доступный способ их наблюдения связан с организацией структуры (A...D)^{*} в основном состоянии.

На рис. 3 приведены зависимости между энергией переноса заряда и разностью $I_d - E_A$ для комплексов, которые составлены из обычных реагентов в поликонденсации — ароматических диаминов, гидрохинонов, ароматических диангидридов и хинонов. Величины E_{pz} для растворов (хлороформ, ацетонитрил) укладываются на прямую линию с близким к единице наклоном, что характерно для обычных КПЗ без водородной связи. В кристаллических комплексах без водородных связей E_{pz} уменьшаются, но не более чем на 0,3 эВ. Включение водородной связи в кристалле приводит к значительному уменьшению E_{pz} , зависящему от структуры кристалла и состояния водородной связи, причем эффект усиливается с ростом разности $I_d - E_A$. Для группы однотипных комплексов, изученных в одинаковых условиях, построена зависимость B с наклоном 0,6. На рис. 3 приведены также наиболее низкие значения E_{pz} (прямая B).

Таким образом, при структурном соответствии молекул А и ДН удается формировать твердофазные комплексы с водородной связью, имеющие низколежащие возбужденные состояния, которые ответственны за термоперенос атома водорода [7]. Подобные структуры наблюдаются также и в растворе [7], однако для большинства реагирующих систем π-комплексы с водородной связью неустойчивы в основном электронном состоянии и, следовательно, не обнаруживаются в спектрах поглощения, но они формируются в возбужденном состоянии в процессе столкновения молекул реагентов в растворе. В связи с этим возникает необходимость изучения протонодонорных свойств реагентов и водородной связи в возбужденном состоянии.

Протонодонорные свойства ароматических аминов и гидрохинонов. В качестве характеристики протонодонорных свойств ароматических аминов и гидрохинонов использовали низкочастотный сдвиг полос валентных колебаний NH и OH при образовании водородной связи с тетрагидрофураном. В случае аминов рассматривали только высокочастотную полосу ν_{NH}^{asym} ,

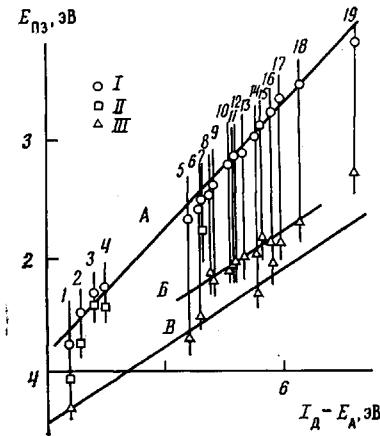


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости между энергией переноса заряда E_{pz} и разностью $I_D - E_A$ для комплексов в растворе (I), кристалле без водородной связи (II) и в кристалле с водородной связью (III): 1 – тетрацианхинодиметан : бензидин; 2 – дихлор-ПМ : ТМФД; 3 – хлор-БХ : ТМФД; 4 – ПМ : ТМФД; 5 – БХ : *n*-ФД; 6 – БХ : бром-*n*-ФД; 7 – 1,3,5-тринитробензол : *n*-ФД; 8 – БХ : 2,6-дихлор-*n*-ФД; 9 – бром-БХ : метил-ГХ; 10 – бром-БХ : ГХ; 11 – хлор-БХ : ГХ; 12 – БХ : метил-ГХ; 13 – метил-БХ : метил-ГХ; 14 – БХ : ГХ; 15 – метил-БХ : ГХ; 16 – БХ : хлор-ГХ; 17 – метил-БХ : хлор-ГХ; 18 – метил-БХ : 2,5-дихлор-ГХ; 19 – БХ : фенол. Здесь и на рис. 4: ПМ – пиromеллитовый диангидрид; ТМФД – N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин; *n*-ФД – *n*-фенилендиамин; БХ – *n*-бензохинон; ГХ – гидрохинон. Обозначения прямых А, Б, В – в тексте

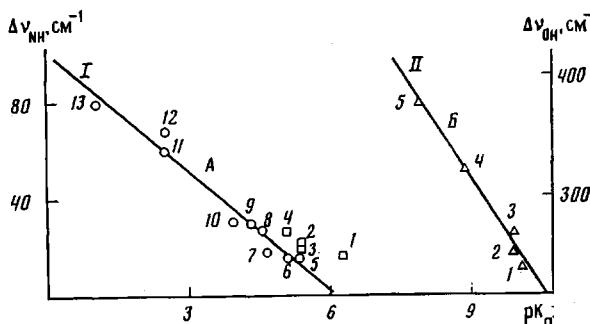
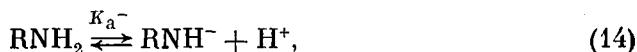


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости между спектральными сдвигами $\Delta v_{\text{NH}}^{\text{асим}}$ (I) и $\Delta v_{\text{ОН}}$ (II) при образовании водородной связи с ТГФ для ароматических аминов (A) и гидрохинонов (B). A: 1 – *n*-ФД; 2 – 4,4'-диаминодифениловый эфир; 3 – бром-*n*-ФД; 4 – *m*-ФД; 5 – *n*-анизидин; 6 – *n*-толуидин; 7 – бензидин; 8 – анилин; 9 – 2,6-дихлор-*n*-ФД; 10 – *n*-броманилин; 11 – *m*-нитроанилин; 12 – 4,4'-диаминодифенилсульфон; 13 – *n*-нитроанилин. B: 1 – метил-ГХ, 2 – метокси-ГХ, 3 – ГХ, 4 – хлор-ГХ, 5 – 2,5-дихлор-ГХ

поскольку полоса $v_{\text{NH}}^{\text{сим}}$ возмущается резонансным взаимодействием с обертоном деформационных колебаний NH_2 при 3210 cm^{-1} . Частоты колебаний невзаимодействующих групп NH_2 и OH определены для разбавленных растворов в CCl_4 . Протонодонорные свойства соединений характеризуют также константы равновесия реакций депротонирования



но величины pK_a^- для реакции (14) неизвестны для большинства соединений (> 14 , [14]), поэтому для ряда аминов были определены и частично заимствованы из литературы [16] константы реакции протонирования



Как видно из рис. 4, спектральные сдвиги линейно зависят от pK_a для группы анилинов и некоторых диаминов с мостиковыми связями (прямая А) и гидрохинонов (прямая Б), а небольшая группа диаминов составляет отдельную ветвь. Зависимости на рис. 4 могут быть использованы для оценки спектральных сдвигов в возбужденном состоянии путем экстраполяции их в область значений $pK_a(S_1)$. Последние были определены методом Ферстера [14] на основе частотных сдвигов полос флуоресценции и поглощения при протонировании соединений. Получены следующие величины $pK_a(S_1)$: 0,5 (*n*-ФД), -0,4 (бром-*n*-ФД), -1,7 (дихлор-*n*-ФД), -5,7 (анилин), причем последняя величина согласуется с имеющейся в литературе (-5,89 [17]), а для гидрохинона $pK_a(S_1) = 3,1$ [18]. Из этих данных следует, что в возбужденном состоянии сохраняется ряд соединений, расположенный по их основности в S_0 -состоянии, но диапазон изменения $pK_a(S_1)$ по сравнению с $pK_a(S_0)$ в несколько раз

больше. Полагая, что зависимости на рис. 4 справедливы в области малых величин pK_a , спектральные сдвиги в возбужденном синглетном состоянии для *n*-ФД, анилина и гидрохинона можно оценить соответственно в 51, 192 и 673 см⁻¹, что в 2,8, 7,0 и 2,5 раза больше, чем в основном состоянии.

Роль кислотно-основных взаимодействий в реакциях поликонденсации. Реакционноспособность доноров электрона и протона ДН в реакциях (1)–(4), как следует из приведенных данных, возрастает с усилением электронодонорных и ослаблением протонодонорных свойств. Для акцепторов электрона и протона А (ангидриды, хлорангидриды, хиноны) реакционноспособность возрастает с увеличением сродства к электрону [8] и ослаблением протонодонорных свойств. Для пары молекул реагентов А+ДН два типа взаимодействия (донорно-акцепторная связь и водородная связь (обобщенно кислотно-основные взаимодействия)) совместно обеспечивают формирование низколежащих межмолекулярных электронных уровней, термическое заселение которых определяет течение реакций, причем вклад водородной связи тем значительнее, чем слабее донорно-акцепторное взаимодействие. Следовательно, водородная связь в реакционном комплексе обеспечивает выравнивание реакционноспособности соединений при абсолютном значительном увеличении скорости реакции, причем скорость-определяющим элементарным процессом в подобных реакциях является перенос атома водорода (9б).

По поводу нахождения величины E_{stab} для конкретной реагирующей системы в растворе следует отметить, что многие трудности (как экспериментальные, так и теоретические) еще не преодолены. На основе изучения комплексов (рис. 3) и квантово-механических расчетов модельных систем можно заключить, что понижение энергии возбужденного уровня π-комплекса за счет водородной связи составляет 0,2–0,8 эВ (в некоторых случаях до 1,5 эВ) и зависит от числа и типа водородных связей. В качестве примера можно сравнить реакционноспособность метилгидрохинона и хлоргидрохинона, для которых найдено: $\Delta I_d = -0,34$ эВ; $\Delta pK_a = 1,15$; $\Delta(\Delta\nu_{\text{ОН}}) = -45$ см⁻¹ (Н-связь с ТГФ). Для этой пары реагентов изменение $\lg k_c$, согласно уравнению (8) при $\alpha = 0,9$, составило бы 4,9, однако если учесть $\Delta E_{\text{stab}} = \Delta(E_{\text{пз}^p} - E_{\text{пз}^k}) = 0,21$ эВ (по данным рис. 3), то на основе соотношения (11) изменение $\lg k_c$ составит уже 1,54, т. е. константа скорости реакции этих соединений (например, в реакции (3)) будет отличаться в ~34 раза. Наряду с этим эффектом в растворе заметный вклад в энергию стабилизации вносит сольватация возбужденного комплекса за счет водородной связи между молекулами реагентов и растворителя и за счет диполь-дипольных взаимодействий. Этот вклад по результатам изучения спектров люминесценции и поглощения комплексов достигает 0,5–0,8 эВ.

Наконец, значительное увеличение скорости реакции наблюдается при введении в поликонденсационную систему кислоты-катализатора, молекулы которой образуют дополнительные водородные мостики в реакционном комплексе и тем самым понижают его энергию. Существенно подчеркнуть, что протонирование реагентов при добавлении кислоты, например диаминов в реакции (1), вопреки распространенному мнению замедляет реакцию, и действительная роль кислоты подобна роли самих же молекул реагентов, формирующих дополнительные связи в реакционном комплексе.

Таким образом, зависимости между $\lg k_c$ и I_d и pK_a для поликонденсационных систем следует рассматривать совместно, поскольку они отражают общий процесс формирования специфических донорно-акцепторных комплексов с водородной связью, определяющих течение реакции.

Реагенты очищали кристаллизацией и многократной сублимацией. Использовали высущенные и очищенные по известным методикам растворители – хлороформ, ацетонитрил, ТГФ и CCl_4 . Спектры поглощения в ИК-, видимой и УФ-областях получены на спектрофотометрах UR-20, «Beckman» и «Specord» в диапазоне 400–40 000 см⁻¹. Спектры нестабильных комплексов снимали при низкой температуре с помощью специальной установки. Спектры твердых комплексов получали после твердофазного смешения компонентов или кристаллизации из раствора и последую-

щего прессования с KBr или смешения с вазелиновым маслом. Спектры флуоресценции спиртовых растворов аминов при комнатной температуре получены на спектрофлуориметре MPF-4.

В заключение автор выражает искреннюю признательность А. А. Сафандьевскому, Л. Н. Петрову и Е. К. Роциной за помощь в выполнении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимииды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 326 с.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1972. 696 с.
3. Калниньш К. К., Федорова Е. Ф., Новожилова И. В., Беленький Б. Г., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 2. С. 364.
4. Праведников А. Н., Карадаш И. Е., Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 349.
5. Калниньш К. К., Любимова Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1446.
6. Kalninsh K. K. // Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 2. P. 227.
7. Kalninsh K. K. // Faraday Trans. II. 1984. V. 80. № 12. P. 1529.
8. Светличный В. М., Калниньш К. К., Кудрявцев В. В., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 612.
9. Калниньш К. К., Соловьева Г. И., Беленький Б. Г., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 4. С. 876.
10. Mather J. G., Shorter I. // J. Chem. Soc. 1961. № 11. P. 4744.
11. Зубков В. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Светличный В. М. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. № 8. С. 1683.
12. Общая органическая химия Т. 4./Под ред. Бартона Д., Оллиса У. Д. М., 1983. С. 295.
13. Каракеев Г. В., Савкин В. В. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1983.
14. Ireland J. F., Watt P. A. H. // Advances in Physical Organic Chemistry. V. 12. N. Y. 1976. P. 131.
15. Okada T., Tashita N., Mataga N. // Chem. Phys. Letters. 1980. V. 75. P. 220.
16. Albert A., Serjeant E. P. The Determination of Ionization Constants. L., 1984. P. 184.
17. Joshi J. C., Pant D. D. // Chem. Phys. Letters. 1978. V. 59. № 3. P. 529.
18. Avigal I., Feitelson J., Ottolenghi M. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2614.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.IX 1986

HYDROGEN ATOM TRANSFER IN POLYCONDENSATION REACTIONS

Kalnins'k. K. K.

Summary

The experimental dependences of the rate of polycondensation on the ionization potential I_D and reagents basicity pK_a are analysed. The scheme of energetic levels of the reacting system is discussed taking into account the data on proton- and electron-donor properties of reagents. The elementary stage of polycondensation is concluded to be the hydrogen atom transfer in electron-excited state of the donor-acceptor complex with the hydrogen bond. The role of the hydrogen bond in formation of low excited levels of complexes has been studied for crystalline complexes of aromatic diamines and hydroquinones. Formation of the hydrogen bond in the reactive complex results in levelling of the rate of reaction for reagents having essentially different electron-donor characteristics.