

УДК 541 (64+183.12+49):542.952

© 1990 г. К. К. Калниньш, А. Д. Куценко, Ю. Э. Кирш,
Н. А. Бараба, И. Д. Корж

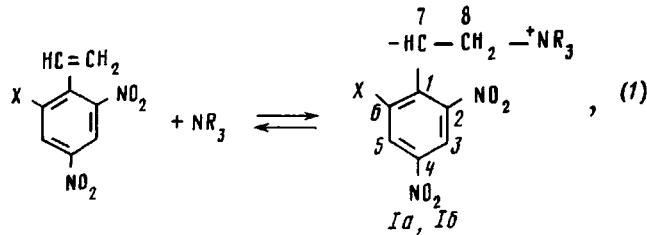
БИПОЛЯРНЫЕ ИОНЫ И σ -КОМПЛЕКСЫ В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИТРОСТИРОЛОВ¹

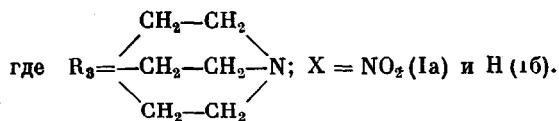
Исследована полимеризация 2,4-динитростирола и 2,4,6-тринитростирола под действием алкоголятов щелочных металлов, первичных и третичных алифатических аминов. На основе анализа экспериментальных и расчетных спектров поглощения полимеризующихся систем и ряда модельных соединений идентифицированы четыре типа активных частиц на стадиях инициирования и роста: нитробензильные анионы, биполярные ионы, σ-комплексы Мейзенгеймера и Яновского. Изучены сложные равновесия с участием этих частиц и исходных реагентов. Показано, что анионы и биполярные ионы в ходе реакции роста присоединяются по ароматическому кольцу и молекулам мономера и внутренним звеньям полимера. Изучена твердофазная полимеризация 2,4,6-тринитростирола под действием диазабициклооктана. Механизм полимеризации обсужден в рамках представлений об элементарном акте реакции.

Стиролы, содержащие в ароматическом кольце более одной нитрогруппы, не полимеризуются по радикальному механизму, но легко вступают в реакцию анионной полимеризации под действием оснований: алгоголятов щелочных металлов, алифатических и гетероароматических аминов [1–4]. Интересной особенностью полимеризации нитростиролов является то, что она сопровождается существенными изменениями спектров поглощения в видимом диапазоне. Авторы работ [1–4] связывают эти изменения с образованием би- и тримолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ), превращающихся далее в биполярные ионы (БПИ). Вместе с тем представленная интерпретация спектров нуждается в существенном уточнении, в частности, поглощение в области $19\ 500\text{ см}^{-1}$ не может быть отнесено к КПЗ между 2,4,6-тринитrostиролом (ТНС) и третичными аминами [3], поскольку положение полосы переноса заряда не зависит от природы амина. Кроме того, имеется неоднозначность в отнесении полос поглощения к БПИ.

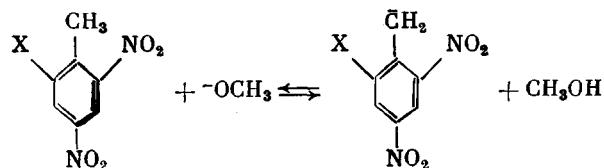
В связи с этим в настоящей работе проведено спектроскопическое исследование процесса полимеризации 2,4-динитrostирола (ДНС) и ТНС с целью установления природы активных частиц на стадиях инициирования и роста полимерной цепи. Задачей работы являлось также выяснение закономерностей полимеризации этого важного в практическом отношении класса мономеров, что может представить и теоретический интерес для понимания механизма анионной полимеризации.

Стадия инициирования. На стадии инициирования происходит присоединение основания по винильной группе ДНС или ТНС. Реакция с алкоголятами, а также с первичными и вторичными аминами приводит к нитробензильным анионам, а при использовании третичных аминов образуются биполярные ионы





Для идентификации этих ионов в качестве модельных соединений использованы соответствующие нитротолуолы: 2,4-динитротолуол (ДНТ) и 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ). Эти соединения являются слабыми кислотами ($pK_a = 17,12$ и $14,45$ для ДНТ и ТНТ соответственно [5]) и в щелочной среде дают окрашенные ионы, электронные спектры которых известны [5–8].



По типу хромофорных группировок анионы ДНТ и ТНТ идентичны анионам и биполярным ионам, полученным из ДНС и ТНС. Спектры поглощения аниона ТНТ и аниона (рис. 1), генерированного из ТНС под действием гексаметилендамина (ГМДА), практически совпадают и характеризуются тремя полосами поглощения в видимой области спектра: 27 000, 19 000 и 16 000 см⁻¹. Спектр поглощения биполярного иона, образованного из ТНС под действием диазабициклооктана (ДАБЦО), по положению полос и соотношению их интенсивностей также близок к спектру аниона ТНТ. Расчетный спектр БПИ Ia согласуется с экспериментом (рис. 1) при хинойдной структуре ароматического кольца и повороте связи C⁷—C⁸ вокруг C¹—C⁷ из плоскости кольца на 20°, что подтверждает правильность отнесения указанных трех полос к биполярному иону.

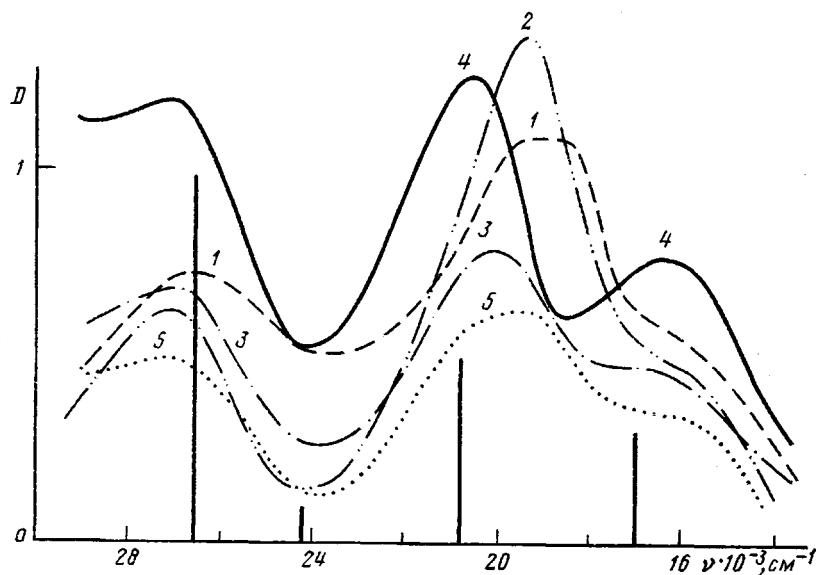


Рис. 1. Электронные спектры растворов: 1 — ТНТ в ТГФ (0,001 моль/л) с добавкой метилата натрия (0,01 моль/л); 2 — ТНС в ДМФА (0,001 моль/л) с добавкой ГМДА (0,02 моль/л); 3 — БПИ Iа, генерированного из ТНС и ДАБЦО, в ДМФА; 4 — то же в ТГФ при -30° ; 5 — БПИ Iа в твердой фазе (KBr) (расчетный спектр того же БПИ Iа дан в виде полуожиженных вертикальных линий)

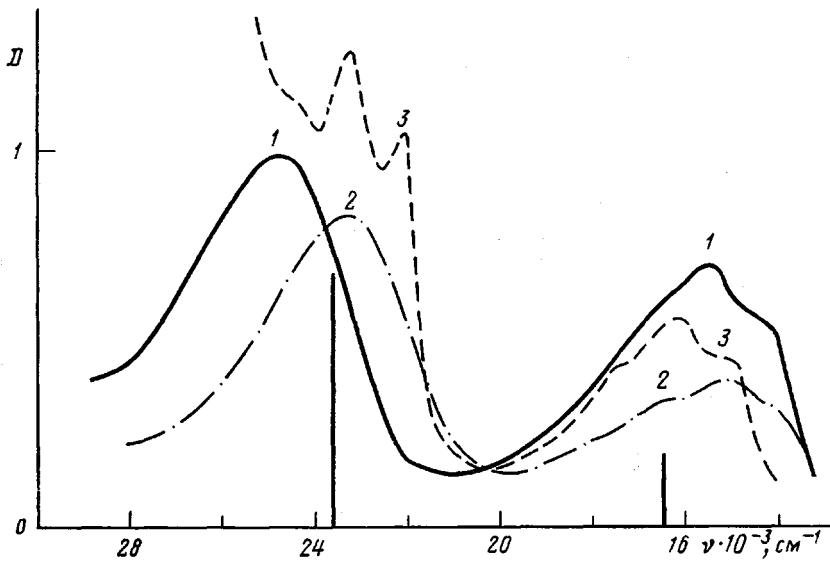


Рис. 2. Электронные спектры растворов ДНТ (1) и DNC (2) в ТГФ (0,001 моль/л) с добавкой метилата натрия (0,05 моль/л). 3 – БПИ Iб, генерированный из DNC и ДАБЦО, в ТГФ при -90° , и расчетный спектр БПИ Iб

БПИ Iа легко получается путем твердофазной реакции ТНС с ДАБЦО при простом перетирании компонентов в ступке; его спектр поглощения в КBr совпадает со спектром раствора БПИ Iа (рис. 1). В ИК-спектре БПИ Iа в твердой фазе наблюдается широкая интенсивная полоса в области 1200 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям отрицательно заряженной нитрогруппы [9]. Появление этой полосы подтверждает хиноидное строение БПИ Iа, в котором отрицательный заряд локализован в основном на нитрогруппах. В полярных растворителях (ДМФА, ДМСО, ацетонитрил) БПИ Iа устойчивы при комнатной температуре, в то время как в малополярных средах (ТГФ) они обнаруживаются только при низких температурах ($-20 \dots -90^\circ$). В последнем случае имеет место обратимое равновесие (1) между БПИ и исходными реагентами ТНС+ДАБЦО.

Следовательно, структуры, которые ранее относили к КПЗ, на самом деле являются биполярными ионами. Истинные КПЗ с участием ТНС и DNC наблюдаются только в случае третичных ароматических аминов. Например, комплекс с переносом заряда ТНС с N,N-диметиланилином и N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамином характеризуются широкими бесструктурными полосами переноса заряда соответственно $22\,000$ и $17\,000 \text{ cm}^{-1}$. Полосы переноса заряда для комплексов ТНС с третичными алифатическими аминами ($>26\,000 \text{ cm}^{-1}$) скрываются собственным поглощением ТНС.

Все отмеченные закономерности характерны также и для DNC, однако из-за более слабых электроноакцепторных свойств скорость образования БПИ Iб заметно ниже. Спектры поглощения анионов ДНТ и анионов, образованных из DNC, в целом совпадают (рис. 2) и содержат две полосы поглощения в видимой области при $15\,500$ и $24\,000\text{--}25\,000 \text{ cm}^{-1}$. Такие же полосы наблюдаются в спектре БПИ Iб, образованного из DNC и ДАБЦО (рис. 2) в среде ТГФ при низкой температуре. В этих условиях, как и в случае ТНС, имеет место обратимое равновесие между БПИ и исходными реагентами. Расчетный спектр БПИ Iб по положению полос и соотношению интенсивностей полностью совпадает с экспериментом (рис. 2) при тех же геометрических характеристиках, что и для БПИ Iа.

Таким образом, третичные алифатические амины как инициаторы полимеризации реагируют с ТНС и DNC путем присоединения по винильной группе. Аналогично протекает реакция алгоколятов щелочных металлов с DNC, однако в случае ТНС вместо фиолетового раствора три-

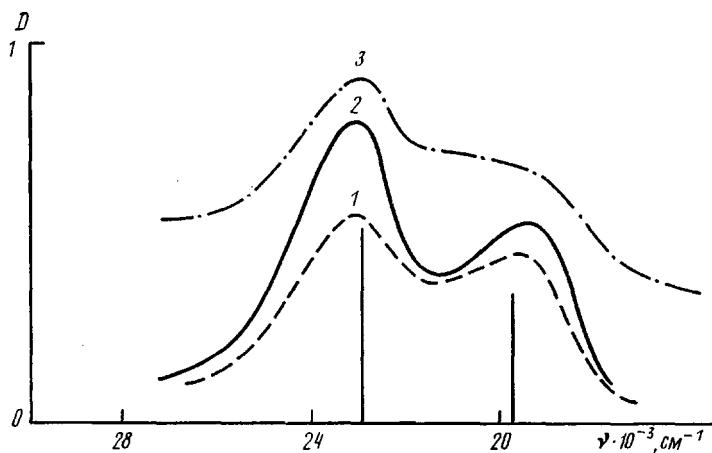
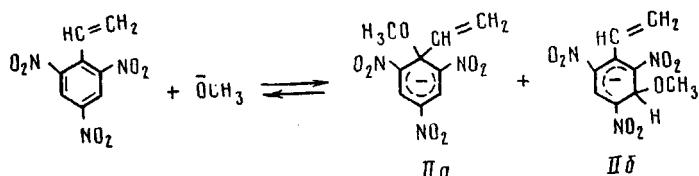


Рис. 3. Электронные спектры растворов ТНС (1), ТНБ (2) в ТГФ (0,001 моль/л) и полигибнитростирола в ДМФА (3) с добавками метилата натрия (0,01 моль/л), а также расчетный спектр σ -комплекса IIa

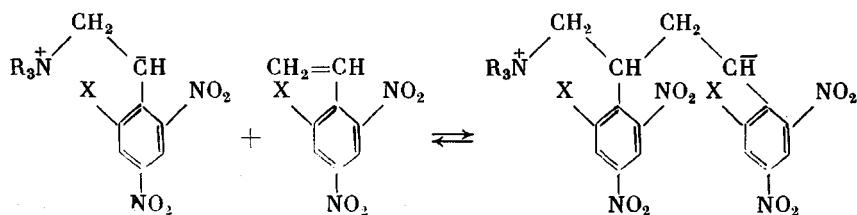
нитробензильного аниона образуется оранжево-красный раствор с полосами поглощения 20 500 и 23 000 см^{-1} (рис. 3). Такой же спектр наблюдается у щелочного раствора 1,3,5-тринитробензола (ТНБ). Известно [10], что в этих условиях образуются так называемые σ -комpleксы Джексона — Мейзенгеймера



Тождественность спектров 1 и 2 на рис. 3 указывает на то, что метилат натрия присоединяется к ароматическому кольцу ТНС с образованием одного из возможных изомеров. Теоретический расчет хорошо согласуется со структурой IIa (рис. 3), что соответствует имеющимся в литературе данным о большей устойчивости структуры типа IIa по сравнению со структурой типа IIb [10].

Реакция ТНС с первичными и вторичными аминами происходит как по винильной группе (рис. 1), так и по ароматическому кольцу (полоса 22 000 см^{-1}), причем второе направление реакции доминирует при высоких концентрациях реагентов. Следовательно, в случае ТНС уже на стадии инициирования алкоголятами, первичными и вторичными аминами образуются в значительных количествах продукты присоединения по ароматическому кольцу. Метилат натрия присоединяется не только к мономеру, но и к внутренним звеньям полимера (рис. 3).

Стадия роста полимерной цепи. Как установлено в работах [1—4], а также в наших опытах, процесс полимеризации ДНС и ТНС сопровождается сложными изменениями спектра поглощения реагирующей системы, которые, на наш взгляд, невозможно объяснить только обычной схемой, включающей присоединение анионного конца растущей цепи к винильной группе мономера:



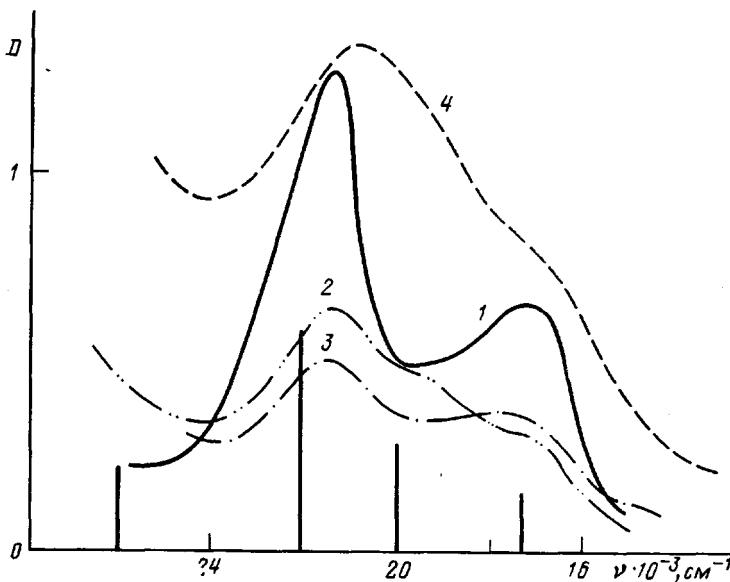
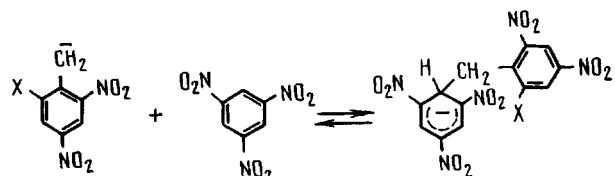


Рис. 4. Электронные спектры: 1, 2 – растворы ТНТ (1) и ТНС (2) в ацетоне (0,001 моль/л) с добавками ДАБЦО (0,05 моль/л). 3 – раствор, полученный при добавлении ТНС к раствору аниона ТНТ в ТГФ при -40° ; 4 – полигидрохромный спектр, полученный в твердой фазе под действием ДАБЦО при 50° . Вертикальные полужирные линии – расчетный спектр σ -комплекса III с заместителем $-C_2H_5$ и $\varphi = 60^{\circ}$

Такой процесс привел бы лишь к небольшим сдвигам полос поглощения БПИ из-за увеличения расстояния между анионным и катионным фрагментами, что действительно имеет место для одной из полос БПИ ($20\ 500\ cm^{-1}$), смещающейся в область $19\ 500\ cm^{-1}$ при нагревании охлажденного до -30° раствора БПИ Ia в ацетонитриле. Однако в дальнейшем в ходе полимеризации происходит гипсохромный сдвиг полосы $19\ 500$ до $21\ 500\ cm^{-1}$ с одновременным увеличением ее интенсивности, причем полосы БПИ Ia $16\ 000$ и $27\ 000\ cm^{-1}$ постепенно исчезают.

Аналогичные спектральные изменения наблюдали в системе, содержащей ТНТ и основание, а также при добавлении ТНБ к раствору аниона ТНТ [8]. Авторы работы связали эти изменения с образованием σ -комплекса Яновского, спектр поглощения которого содержит две полосы $17\ 400$ и $21\ 400\ cm^{-1}$.



Нами показано, что в реакцию Яновского может вступать и ТНС, о чем свидетельствует близость спектров щелочных ацетоновых растворов ТНС и ТНБ (рис. 4). Анион ТНТ также присоединяется к молекуле ТНС с образованием подобного комплекса (рис. 4), который в среде ТГФ устойчив только при низких температурах. Интересно отметить, что БПИ Ia в этих условиях не присоединяется к ароматическому кольцу ТНС и, очевидно, является менее активной частицей, чем анион. Однако в полярных растворителях БПИ Ia легко реагирует с ТНБ (рис. 4), и на этом основании спектральные изменения в полимеризующейся системе ТНС + + ДАБЦО следует объяснить переходом БПИ Ia и соответствующих полимерных БПИ в биполярные σ -комpleксы Яновского. Объектами атаки БПИ в процессе полимеризации могут являться ароматические ядра как молекул мономера, так и внутренних звеньев полимера. В обоих случаях

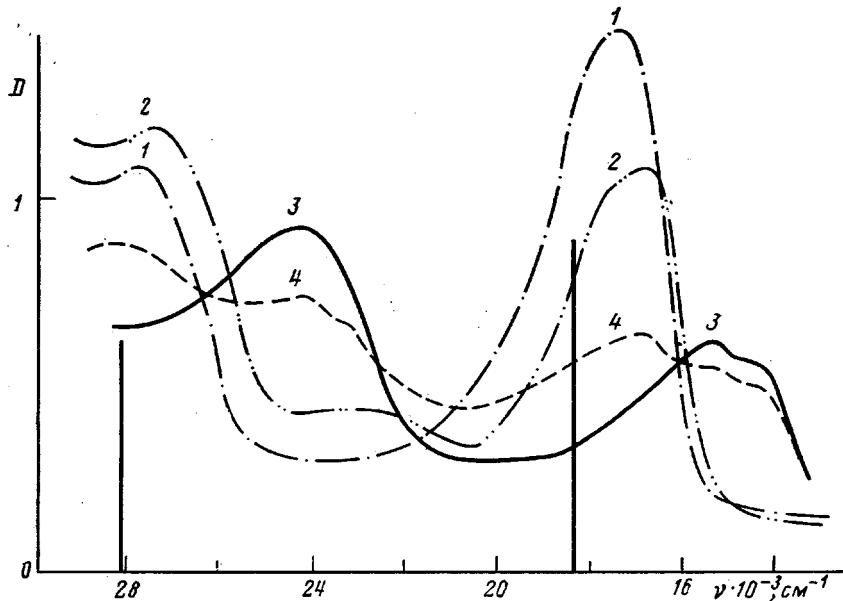
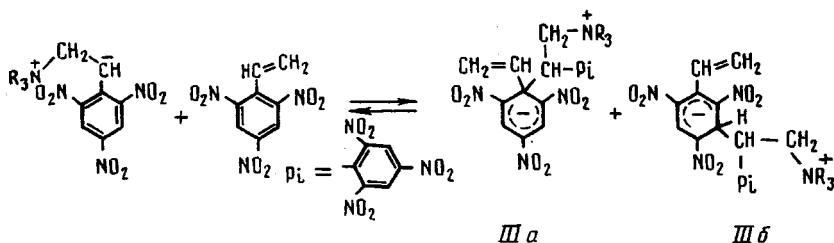


Рис. 5. Электронные спектры: 1 – раствор ДНБ в ацетоне (0,001 моль/л) в присутствии ДАБЦО (0,05 моль/л); 2 – полимеризующаяся система ДНС (0,001 моль/л) + +метилат натрия (0,0004 моль/л) в ДМФА через 10 мин после смешения реагентов; 3–4 – раствор аниона ДНТ в ТГФ до (3) и после прибавления ДНБ (4), а также расчетный спектр σ -комплекса IVa

могут существовать два изомерных σ -комплекса Яновского, из которых устойчивым должен быть изомер IIб

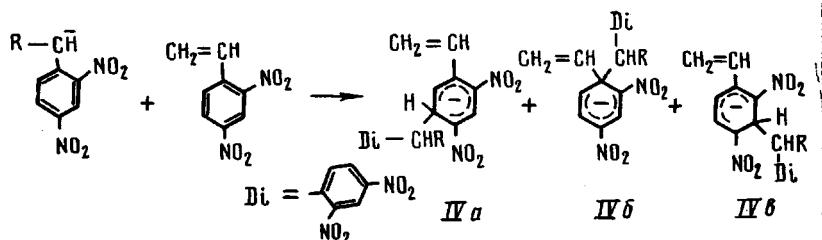


Расчетный спектр σ -комплекса IIIб зависит от конформации винильной группы и согласуется с экспериментом (рис. 4) при углах поворота этой группы относительно кольца $>60^\circ$. Именно для такой конформации расчетный спектр молекулы ТНС согласуется с экспериментом.

Все отмеченные спектральные эффекты наблюдаются и для твердофазной полимеризации ТНС. Этот процесс в ИК-спектрах сопровождается уменьшением интенсивности полосы БПИ Ia $1180-1230 \text{ см}^{-1}$, относящейся к заряженным группам NO_2^- , и появлением двух новых полос $1250-1270$ и 1470 см^{-1} , связанных с σ -комплексом Яновского [11]. Параллельно с данным процессом наблюдается уменьшение концентрации винильных групп ТНС, контролируемый по полосам колебаний $=\text{CH}$ (960 и 990 см^{-1}). При 50° твердофазная полимеризация и переход БПИ Ia в σ -комплексы завершается через несколько часов с образованием коричневого полимера, окраска которого обусловлена полимерным σ -комплексом.

Полимеризация ДНС в целом характеризуется теми же особенностями, которые наблюдались для ТНС, однако из-за большей активности динитробензильного аниона он существует лишь в течение нескольких секунд после добавления основания (метилата натрия, аминов) к избытку мономера, после чего спектр поглощения реакционной системы (полосы $17\,000$ и $27\,000 \text{ см}^{-1}$) становится близким к спектрам модельной системы ДНТ + +*m*-динитробензол (ДНБ) или продукта присоединения ацетона к ДНБ (рис. 5). Последний представляет собой σ -комплекс Яновского [11]. Следовательно, продукты присоединения анионов, полученных из ДНТ и

ДНС к динитроаренам ДНБ или ДНС также являются σ -комплексами Яновского

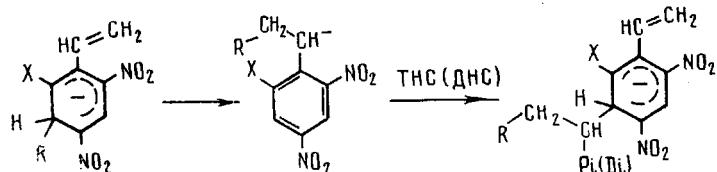


Из трех возможных изомеров наиболее устойчивым должен быть изомер IVa [11]. Расчетные спектры для этих структур, а также для изомеров σ -комплекса ДНБ близки между собой и удовлетворительно согласуются с экспериментом (рис. 5) (за исключением тех случаев, когда анион присоединен между нитрогруппами), что не позволяет дифференцировать структуры IVa и IVb.

Важно отметить, что в процессе полимеризации ДНС под действием метилата натрия и первичных аминов σ -комплекс накапливается в первые несколько минут, когда по данным [1–3] в реакционной системе полимер еще не образовался (этап индукционного периода). Следовательно, σ -комплекс Яновского на первом этапе образуется только с участием мономера ДНС. В дальнейшем в ходе полимеризации концентрация σ -комплекса уменьшается (даже в отсутствие кислорода) и в полимере обнаруживаются лишь его следы.

Полимеризация ДНС под действием третичных аминов (триэтиламина, ДАБЦО, пиридина) протекает значительно медленнее. Стационарная концентрация образующихся при этом биполярных ионов в растворе невелика, а их реакционная способность, как и в случае БПИ Ia, заметно ниже по сравнению с соответствующими нитробензильными анионами (ср. рис. 2 и 5). Так, в отличие от аниона ДНТ БПИ Iб не присоединяется к ДНБ в среде ТГФ – добавка ДНБ лишь смещает равновесие (1) в сторону образования продукта БПИ Iб.

Таким образом, оба изученных мономера на стадии роста полимерной цепи образуют с нитробензильными анионами и БПИ соответствующие σ -комплексы Яновского. Отметим, что в случае ДНС реакция роста проходит при отсутствии в реакционной смеси динитробензильных анионов, причем концентрация σ -комплексов в ходе реакции постепенно уменьшается. Можно предложить следующую схему реакции роста на σ -комплексе, включающую его перегруппировку в соответствующий анион:



Действительно, перегруппировку такого типа нам удалось наблюдать в реакции ТНС с избытком метилата натрия или первичного амина. Найдено, что непосредственно после смешения реагентов образуется σ -комплекс Мейзенгеймера, который затем переходит в тринитробензильный анион, что видно из спектров поглощения с характерной изобистической точкой.

Перегруппировки изомерных σ -комплексов известны, причем место первоначальной атаки основания определяется максимальной спиновой плотностью в анион-радикале исходного нитросоединения [12], которую можно оценить по величинам квадратов коэффициентов низшей свободной молекулярной орбитали. Для конформаций ДНС и ТНС с углом поворота винильной группы из плоскости кольца больше 60°, которые, по данным работы [2], являются предпочтительными, вся спиновая плотность, как

следует из наших расчетов, сосредоточена на нитрогруппах и кольце. Из различных атомов углерода максимальные коэффициенты низшей свободной молекулярной орбитали имеют С₃ и С₅ для ТНС, С₁ и С₅ для ДНС. Именно эти атомы являются объектами первоначальной атаки в реакции образования σ-комплексов.

По данным работ [13–16] анион-радикалы нитроаренов образуются в результате одноэлектронного переноса от основания-донора и регистрируются методом ЭПР. В наших опытах, а также в работе [1] обнаружен парамагнетизм в системах ДНС – метилат натрия и ТНС – анилин, зависящий от времени. В свете этих данных можно предположить, что электронный перенос является промежуточной стадией в реакции инициирования. В пользу такого вывода свидетельствуют зависимость скорости реакций от электронодонорно-акцепторных свойств реагентов и полярности растворителя, а также факт существенно большей активности первичных и вторичных аминов по сравнению с третичными в реакции инициирования. Последнее обусловлено катализом электронного переноса за счет образования водородной связи [16].

Мономеры ДНС и ТНС синтезировали по методике [2]. Реагенты – ДНБ, ДНТ, ТНБ и ТНТ – очищали кристаллизацией и сублимацией; растворители очищали по обычным методикам. Спектры в видимой и ИК-области получены на спектрофотометрах «Спекорд» и UR-20 с использованием термостатируемых кювет. Расчеты спектров проводили с помощью полуэмпирического метода ССП МО ЛКАО в приближении ППДП/С.

В заключение авторы выражают благодарность С. Г. Семенову за предоставление расчетной программы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барба Н. А. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев: Киевский гос. ун-т, 1987. С. 21.
2. Барба Н. А., Дояя А. П., Шур А. Н. Азотсодержащие виниларены. Кишинев, 1985.
3. Барба Н. А., Ботнарь М. С., Погребной И. Л., Маноле С. Ф. // Синтез и физико-химические исследования координационных и полимерных соединений. Кишинев, 1986. С. 118.
4. Young N. C., Gaoni Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 22. P. 5022.
5. Schaal R. // J. Chim. Phys. 1955. V. 52. № 11. P. 799.
6. Caldin E. F., Long G. // Proc. Roy. Soc. A. 1955. V. 228. № 1173. P. 263.
7. Нурмухаметов Р. Н., Сергеев А. М., Васильев С. А. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 11.
8. Гольтеузен Э. Э., Грудцын Ю. Д., Гигис С. С., Каминский А. Я. // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 9. С. 1916.
9. Foster R., Hammick D. L. // J. Chem. Soc. 1954. P. 2153.
10. Bunsell E., Norris A. R., Russel K. E. // Quart. Rev. 1968. V. 22. № 2. P. 123.
11. Гигис С. С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 1970.
12. Epriots N. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 10. P. 3188.
13. Шейн С. М., Брюховецкая Л. В., Иванова Т. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 13. С. 1594.
14. Miller R. E., Wynn-Jones W. F. K. // Nature. 1960. V. 186. № 4719. P. 149.
15. Russel G. A., Jansen E. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 2. P. 300.
16. Калнишь К. Р. Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1981. 416 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.04.89

K. K. Kalnin'sh, A. D. Kutsenko, Yu. E. Kirsh, N. A. Barba,
I. D. Korzh

BIPOLAR IONS AND σ-COMPLEXES IN ANIONIC POLYMERIZATION OF NITROSTYRENES

S u m m a r y

Polymerization of 2,4-dinitrostyrene and 2,4,6-trinitrostyrene under the action of alcoholates of alkaline metals, primary and tertiary aliphatic amines has been studied. On the basis of analysis of experimental and calculated absorption spectra of polymerizing systems and some model compounds four types of active particles were identified on initiation and propagation stages: nitrobenzyl anions, bipolar ions, Meisenheimer and Yanovskii σ-complexes. The complicated equilibria with participation of these particles and initial reactants were studied. Anions and bipolar ions in the course of the growth reaction were shown to be added to the aromatic ring of monomer molecules and internal units of a polymer. Solid-phase polymerization of 2,4,6-trinitrostyrene under the action of diazobicyclooctane was studied and its mechanism was discussed in the framework of conceptions about the electron transfer in the elementary act of the reaction.