

© 1990 г. Г. В. Каприлова, А. Т. Джалилов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОИЛХЛОРИДА С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

Установлено, что при взаимодействии метакрилоилхлорида с третичными аминами (диметиламилином, пиридином, николиновой кислотой) в отсутствие инициатора наблюдается образование олигомерных продуктов. Процесс протекает через образование комплекса с переносом заряда, который распадается в полярных растворителях на углеводородный радикал, катион-радикал амина и анион хлора. Изучением электронных спектров установлен состав комплексов и определены их термодинамические параметры. Использование системы метакрилоилхлорид – диметиламилин в инициирующих количествах позволило осуществить полимеризацию метилметакрилата при 30°.

Известно значительное число работ, описывающих процессы полимеризации или поликонденсации с точки зрения теории комплекса с переносом заряда (КПЗ) [1–4]. Однако практически во всех работах исследовали ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот. В связи с этим и по аналогии с электронакцепторными свойствами хлорангидридов насыщенных и ненасыщенных кислот нами сделано предположение об участии последних в донорно-акцепторных взаимодействиях, результатом которых являются полимеризационные процессы.

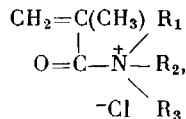
Для доказательства сделанного предположения нами исследовано взаимодействие метакрилоилхлорида (МАХ) с третичными аминами: диметиламилином (ДМА), пиридином и николиновой кислотой.

МАХ очищали перегонкой, собирая фракцию с т. кип. 96–98°, $n_4^{20}=1,058$, $d_{20}=1,445$. ДМА очищали от первичных и вторичных аминов кипячением в течение 1 ч с эквивалентным количеством уксусного ангидрида, затем дважды перегоняли при 73°/10 мм, $d^{20}=1,5584$. Пиридин очищали по методике [5]. Николиновую кислоту перекристаллизовывали из водно-этанольного раствора т. пл. 137°.

Установлено, что при взаимодействии МАХ со всеми рассматриваемыми третичными аминами в отсутствие инициатора образуются олигомерные продукты.

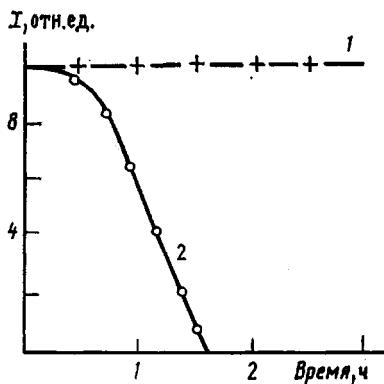
Для доказательства этих процессов с точки зрения теории КПЗ были сняты электронные спектры поглощения исходных веществ и их смесей в ТГФ и ацетонитриле (АЦН), в которых наблюдаются новые полосы поглощения, относящиеся к КПЗ (для системы МАХ – ДМА в ТГФ $\lambda_{\max}=370$ нм). Следует отметить, что максимум поглощения не зависит от полярности растворителя, а в спектрах МАХ – ДМА и МАХ – пиридина в АЦН обнаружены полосы поглощения катион-радикалов ДМА и пиридина ($\lambda_{\max}=475$ и 490 нм соответственно).

При исследовании ИК-спектров исходных реагентов и их смесей было установлено увеличение частоты деформационного колебания карбонильной группы на 25 см⁻¹ (1775 и 1880 см⁻¹). Это явление можно отнести за счет образования в растворе ациламмониевой соли



в которой электронооттягивающая способность группы R_1 больше, чем у хлора [6]. В пользу такой структуры соли свидетельствуют и спектры МАХ – николиновая кислота и МАХ – пиридин, где помимо указанно-

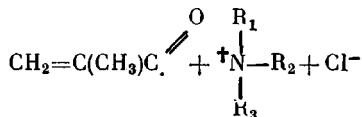
Изменение интенсивности ЭПР-сигнала ТМПО во времени при 10° в системе MAX – DMA в АЦН в отсутствие (1) и в присутствии реакционной смеси (2). $[MAX] = [DMA] = 1,0$ моль/л; $[TMPO] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л



го изменения в области $1658 - 1655 \text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям $\text{C}=\text{N}$, характерным для четвертичного атома азота, находящегося в пиридиновом кольце, наблюдаются интенсивные полосы поглощения.

Гипсохромный сдвиг карбонильного поглощения связан с увеличением плотности связи $\text{C}=\text{O}$, что доказывает наличие некоторой доли переноса заряда уже в основном состоянии КПЗ.

Проведение процесса в среде АЦН, как более полярном растворителе, приводит к полному переносу электрона от амина к MAX, т. е. образованию ион-радикалов, способных инициировать полимеризацию



По этой схеме для инициирования полимеризации имеется два реакционных центра: углеводородный радикал и катион-радикал амина. Однако возможность инициирования по катионному механизму следует исключить, так как попытка заполимеризовать α -метилстирол в присутствии MAX – DMA была безуспешной, хотя он известен своей активностью в катионных реакциях.

Непосредственное обнаружение углеводородного радикала проводили методом ЭПР в присутствии радикальной ловушки – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТМПО).

Из рисунка видно, что спектр ТМПО представляет собой триплет равновозможных линий одинаковой интенсивности, причем интенсивность в течение 4 ч не изменялась, а при введении в его раствор смеси MAX – DMA интенсивность стала уменьшаться, через 1 ч 40 мин относительно стабильные радикалы полностью рекомбинировали с радикалами, образующимися в реакционной среде.

Дополнительным аргументом в пользу образования углеводородного радикала является факт инициирования полимеризации MMA при 30° системой MAX – DMA в инициирующих количествах ($[MAX] = [DMA] = 0,025$ моль/л). Определенная в этих условиях скорость полимеризации MMA составила $6,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

В связи с выявленными фактами протекания реакции между MAX и третичными аминами по ион-радикальному механизму перед нами встало задачи исследования процесса комплексообразования.

Изучение электронных спектров по методу «изомольных серий» показало, что полимеризация ускоряется в полярных растворителях, т. е. комплексы в них более диссоциированы. Были определены термодинамические параметры комплексообразования. Предварительно по графическому решению уравнения Бенеши – Гильдебранда были найдены константы равновесия комплексообразования и коэффициент мольной экстинкции, которые

Термодинамические характеристики КПЗ в системе MAX – третичный амин в ТГФ

АМИН	$K, \text{ л/моль}$	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$	$-\frac{\Delta S}{T}, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta G, \text{ кДж/моль}$
ДМА	12,3	5,17	9,95	4,79
Пиридин	15,1	4,28	11,38	7,10
Николиновая кислота	16,0	4,2	12,68	8,48

использовали для оценки термодинамических параметров процесса по уравнению Вант-Гоффа [7], значения которых приведены в таблице. На основании приведенных в ней данных можно сделать вывод о том, что с увеличением электронодонорных свойств аминов константа равновесия и теплота образования комплекса возрастают, т. е. оценивая стабильность комплексов, можно предположить их распад на ион-радикалы или выделение в виде ациламмониевой соли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольштейн С. Б., Ставрова С. Д., Савелова И. П., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 1. С. 134.
2. Ставрова С. Д., Переходов Г. В., Гольштейн С. Б., Медведев С. С. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 3. С. 630.
3. Соколова Т. А. // Журн. общей химии. 1957. Т. 21. № 8. С. 2205.
4. Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1975. Т. 20. № 1. С. 14.
5. Птицына О. А., Куплетская Н. В., Тимофеева В. К., Васильева Н. В., Смолина Т. А. // Лабораторные работы по органическому синтезу. М., 1979. 256 с.
6. Cook D. // Canad. J. Chem. 1962. V. 40. P. 2362.
7. Калибабчик В. А., Линникова Г. Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 1. С. 1690.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
10.05.89

УДК 541.64:537.311

© 1990 г. Н. Т. Сегизова, М. А. Тленкопачев, Ю. В. Коршак,
Г. Н. Бондаренко, Т. С. Журавлева

О ФОТО- И ТЕМНОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ
ПОЛИ-2,4-ДИХЛОРФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Изучены фото- и темновые электрические характеристики недопиррованных и слабодопированных 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном пленок поли-2,4-дихлорфенилацетилена, полученного под влиянием W-содержащих катализаторов. Показано, что введение в поли-2,4-дихлорфенилацетилен небольшого количества допанта (0,1 мол.%) приводит к увеличению квантового выхода на 2 порядка.

Большой практический интерес представляют высокомолекулярные растворимые полисопряженные полимеры, способные к образованию прочных пленок из растворов.

Недавно в работе [1] были приведены результаты исследования полимеризации 2,4-дихлорфенилацетилена под влиянием катализаторов на основе различных соединений переходных металлов. Показано, что W-содержащие катализаторы приводят к образованию хорошо растворимых в хлорированных и ароматических углеводородах аморфных полисопряженных полимеров, на основе которых могут быть приготовлены достаточно прочные пленки регулируемой толщины.