

УДК 541(64+515)

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ С ПОЛИАЦЕТИЛЕНОМ

© 1995 г. А. А. Матнишян

Научно-производственное предприятие "Арев"

375069 Ереван, ул. Рубиняնц, 11/12

Поступила в редакцию 06.03.95 г.

Исследованы закономерности присоединения галогенов, азотной и серной кислот, окислов азота, тионил- и нитрозилхлоридов к стереорегулярному полиацетилену. На основании анализа структуры промежуточных и конечных полимерных продуктов предложен механизм реакции электрофильных реагентов с полиенами, согласно которому в образующемся на первой стадии комплексе происходит перенос электрона от полиена на электрофильный реагент, в результате чего появляются активные частицы – катион-радикал и анион-радикал соответственно, взаимодействие которых приводит к продуктам 1,4-присоединения.

В последние годы достаточно глубоко исследовался процесс допирования полиацетиленена как электронодонорными NH_3 , BH_3 , Li , K , так и электроакцепторными Hal , SbF_5 , FeCl_3 , H_2SO_4 , HClO_4 реагентами. Высокая электропроводность допированного полиацетиленена объясняется образованием комплексов с переносом заряда. Однако электрофизические свойства как органических металлов, так и полупроводников значительно меняются во времени, что связано с химическими реакциями, происходящими в процессе допирования, в частности с присоединением по двойной связи, приводящим к снижению степени эффективного сопряжения и появлению структурных дефектов в цепи.

Наряду с этим химическая активность полиацетиленена открывает возможности получения новых функциональных полимеров, синтез которых другими методами затруднен [1]. Присоединение электрофильных реагентов к полиенам исследовалось, начиная с 50-х годов. Получены продукты присоединения галогенов, кислот [2 - 4], кислорода и т.д. В последнем случае отмечается радикальное 1,4-присоединение к полиацетилену с образованием циклических продуктов [5]. Однако закономерности и механизм присоединения к стереорегулярным полиенам исследованы недостаточно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиацетилен с содержанием 85% цис-звеньев получали в ДМФА по методике [6]. Галоидирование, нитрование и сульфирование проводили в хлороформе, четыреххлористом углероде и воде в интервале температур $-50 \dots +65^\circ\text{C}$ и концентрации реагентов от 10^{-3} до 3 моль/л. Продукты фильтровали, промывали и сушили в вакууме при

30°C . Более подробно методики описаны в работах [1, 6]. ИК-спектры пленок и таблеток с КВг записывали на приборе "Specord UR-20". Спектры ПМР снимали в растворе дейтерохлороформа или дейтероацетона на приборах "Брукер M-400", AMX-400, "Тесла BS-587A" на частоте 80 МГц (^1H) и 20 МГц (^{13}C), $T = 25^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенные исследования показали, что реакции полиацетиленена с хлором и бромом начинаются уже при -50°C и идут с образованием на первой стадии продуктов 1,4-присоединения. При более высоких температурах происходит дальнейшее галоидирование остаточных двойных связей с образованием главным образом полимера следующей структуры: $(-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-)_n$ и $(-\text{CHCl}-\text{CHCl}-)_n$ [1, 6]. Скорость реакций слабо зависит от добавок как радикальных ингибиторов, так и инициаторов. Показано, что реакционная среда существенно влияет на состав и структуру полученных продуктов. Так, при проведении реакции в воде или спирте в структуре хлорированного продукта обнаруживаются соответственно гидроксильные или алcoxильные группы. Продукты хлорирования и бромирования достаточно подробно исследовались методами ПМР высокого разрешения ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии. Бром практически количественно присоединяется к полиацетилену уже при 20°C , в то время как йода в этих условиях присоединяется менее 5%, и реакция имеет обратимый характер.

Галогенирование полиацетиленена легко осуществляется и под воздействием солей FeCl_3 , SnCl_4 , SbF_5 . В случае хлорида железа полученный полимер по данным элементного анализа и ИК-спектров идентичен продукту, полученному

хлорированием полиацетилена газообразным хлором [1]. При додировании полиацетилена хлорным железом выделен стереорегулярный хлорполимер ($-\text{CHCl}-\text{CHNO}_2-$)_n, и предложен механизм ступенчатого 1,2-присоединения хлора [7].

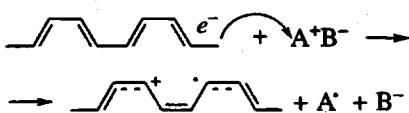
Полиацетилен присоединяет также окислы азота, хлористый тионил, нитрозилхлорид. В последнем случае присоединение идет практически количественно с образованием в основном продукта ($-\text{CHCl}-\text{CHNO}_2-$)_n, структура которого подтверждается данными элементного анализа и наличием поглощения в ИК-спектрах в области: $\nu_{as} = 1575$ и $\nu_s = 1345 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{NO}_2$), 680 см^{-1} ($\text{C}-\text{Cl}$); в ПМР-спектрах наблюдаются многокомпонентные сигналы протонов $>\text{CH}-\text{Cl}$, $>\text{CH}-\text{NO}_2$ -групп в области 4.2 - 5.5 м. д.

В работах последних лет однозначно показано, что протонные кислоты (НВ) образуют со стереорегулярным полиацетиленом комплексы, в которых происходит частичное протонирование полиена или перенос электрона с образованием положительных носителей заряда [2, 8]. Присоединение кислот к полиацетилену по сравнению с галоидами происходит менее активно и как правило осуществляется под действием катализатора. Скорость присоединения падает в ряду $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{CH}_3\text{COOH}$. Азотная кислота присоединяется к полиацетилену в соотношении 1 моль на звено полимера уже при температуре $-5 - 10^\circ\text{C}$. Образующийся на первой стадии проводящий комплекс сине-черного цвета переходит в желтый продукт присоединения, содержащий нитро-, нитратные и гидроксильные группы. Повышение температуры ускоряет реакцию присоединения, однако приводит к осложнению, связанному с окислительной деструкцией полимера до образования щавелевой кислоты и двуокиси углерода. В ИК-спектрах полученного продукта обнаружены следующие основные полосы поглощения (cm^{-1}): $\nu_{as} = 1580 - 1570$ и $\nu_s = 1385 - 1340$, $\nu_{as} = 1640 - 1620$ и $\nu_s = 1285 - 1275$, отнесенные к антисимметричным и симметричным колебаниям групп NO_2 и $-\text{ONO}_2$ [9, 10], $1660 - 1610 - \text{k}$ деформационным колебаниям групп $\text{C}=\text{N}$; $\delta_{\text{C}-\text{H}} 750 - 740$ и $1800 - 1775$ групп *цис*- $\text{CH}=\text{CH}$, $\nu = 1675 - 1660$, групп $\text{C}=\text{C}$, $3600 - 3300$ валентным колебаниям групп $\text{C}-\text{OH}$ [1], $1975 - 1985$, отнесенные к деформационным колебаниям групп CH_2 и широкая полоса поглощения в области $1800 - 1650$, обусловленная присутствием карбонильных групп и несимметричных двойных связей. В ПМР-спектрах обнаруживаются широкие сигналы в области 4.2 - 5.4 м. д., связанные с протонами α -замещенных нитро- и нитратных групп; 5.7 - 6.3 м. д. – олефиновых протонов и слабые широкие сигналы в области 6.8 - 7.6 м. д., связанные, по-видимому, с β -протонами ненасыщенных нитрогрупп и ациникоалканов [11]. Спектры ЯМР ^{13}C слабо вы-

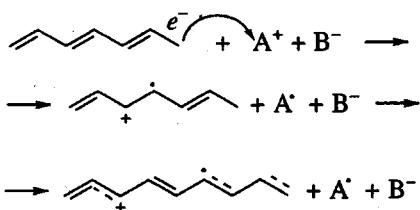
ражены и мало информативны, обнаружены широкие расщепленные сигналы в области 71 и 81 м. д. ($>\text{CH}-\text{NO}_2$ и $>\text{CHONO}_2$) и 129 и 141 м. д. (*цис*- и *транс*- $\text{HC}=\text{CH}-$) и слабо проявляющиеся сигналы CH_2 -групп в области 25 - 35 м. д., интенсивность которых падает с повышением концентрации кислоты. Анализ интегральных интенсивностей ПМР-спектров показал, что в образцах, полученных в мягких условиях, содержание олефиновых протонов не превышает 8% и возрастает до 20 - 30% у образцов в процессе сушки. Наши выводы, основанные на результатах по нитрованию полиацетиленена, несколько отличаются от выводов работы [3], в которой исключается возможность нитрования полиеновой цепи при реакции полифенилацетиленена с азотной кислотой. Присоединение серной кислоты к полиацетилену осуществляется в присутствии катализаторов и приводит к полимерным производным, содержащим 12 - 15% серы, обладающих ионообменными и хелатообразующими свойствами, структура которых недостаточно исследована. При более высоких температурах обнаружены продукты гидроксилирования и окисления полиеновой цепи [12].

Исходя из результатов, приведенных выше, мы предлагаем следующий механизм реакций электрофильных реагентов с полиацетиленом. На первой стадии образуется π -комплекс электрофильного реагента A^+B^- с полиеном, в котором происходит перенос электрона от полиена к электрофилю A^+ . В результате образуется катион-радикал на полиеновой цепи, который стабилизируется за счет сопряжения. Этот процесс регулируется, с одной стороны, сродством к электрону электрофила, с другой – потенциалом ионизации полиена, который в свою очередь изменяется с изменением длины сопряжения в полиене [13]. Можно допустить, что образующиеся активные частицы взаимодействуют друг с другом в основном в клетке, а перенос электрона легче может происходить по месту нарушения сопряжения, связанного с деформацией цепей и нарушением компланарности. Подтверждением этого может служить факт значительного уменьшения числа парамагнитных центров на первой стадии реакции. Если сродство к электрону у акцептора недостаточно для осуществления полного переноса электрона, то скорость образования активных частиц падает и соответственно уменьшается скорость присоединения кислоты, как, например, это имеет место в ряду $\text{HF}, \text{HCl}, \text{CH}_3\text{COOH}$ [2, 8].

Сказанное выше можно проиллюстрировать следующей упрощенной схемой:

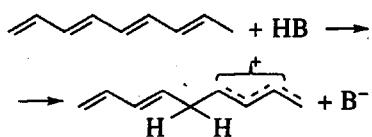


или

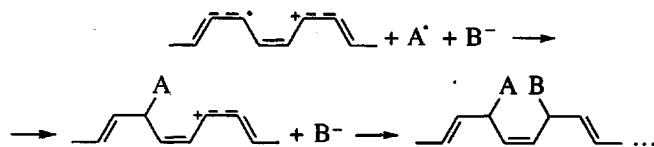


В ряде работ последних лет доказана возможность переноса электрона на катион нитрония при нитровании фенолов, аминофенолов, феноксазинов и др. [14 - 17].

Можно допустить и другой катионный путь образования активных частиц при непосредственном протонировании полиеновой цепи или присоединения электрофильного реагента к полиену [2, 7, 12]:



В результате при реакции полиенов с Н-кислотами уже на первой стадии в образовавшихся полимерных продуктах должна присутствовать группа CH_2^+ , что подтверждается данными ИК- и ЯМР-спектров. В случае хлора и брома после переноса электрона образуется радикал и анион хлора, и увеличения концентрации CH_2^- -группы практически не наблюдается [18]. На последующей стадии реакции происходит рекомбинация образующихся частиц-радикалов и ионов с образованием первичных продуктов превращения



Исходя из предлагаемого механизма, присоединение галогенов и азотной кислоты к стереорегулярному полиацетилену приводит к первично-му продукту 1,4-присоединения. Это подтверждается структурой продуктов, выделенных из реакционной среды при низких температурах и соответствующей концентрации реагентов [1, 18].

Дальнейшее присоединение по оставшимся изолированным двойным связям происходит по классическому механизму. Это осложняет структуру образующихся продуктов. В средах, не инертных по отношению к радикалу или карбкатиону, возможен частичный выход активных частиц из клетки с образованием смешанных продуктов реакции. Так, при проведении галоидирования в среде спиртов в структуре полимеров обнаруживают до 20% алcoxильных групп [1]. При проведении реакции полиацетиlena со смесями кислот в образующихся продуктах, по дан-

ным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектров, обнаружены остатки соответствующих кислот, а в водных средах дополнительно – гидроксильные группы. В случае азотной кислоты реакция усложняется также тем, что образующиеся продукты в дальнейшем претерпевают ряд изменений, связанных с окислением полиена, изомеризацией нитрогрупп и дальнейшим их взаимодействием с олефинами, отщеплением воды от оксинитросоединений, циклизацией и т.п. [9].

Аналогичный подход к механизму нитрования ароматических углеводородов и получению ароматических полимеров как к ион-радикальному процессу ранее широко обсуждался в литературе [14 - 17]. Нам кажется, что полиены являются окислительно-восстановительной системой, достаточно глубоко исследованной для моделирования процессов, осуществляющихся с переносом электрона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матнисян А.А., Мартиросян Г.Р., Матнисян Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 12. С. 2096.
2. Chen Y.C. // Polym. Commun. 1984. V. 25. P. 315.
3. Sionescu C.J. // Plaste Kautsch. 1973. V. 20. № 12. P. 913.
4. Paushin V.M. // Int. Symp. Macromol. Chem. 1962. V. 5. P. 55.
5. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. С. 167.
6. Матнисян А.А., Сафарян А.А., Мовсесян Е.А. // Пласт. массы. 1990. № 7. С. 21.
7. Kaggio A., Toorn K. // J. Mol. Struct. Teochem. 1991. V. 232. P. 211.
8. McQuillan B. // J. Electron. Mater. 1982. V. 11. № 3. P. 471.
9. Химия нитро- и нитрозогрупп. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 67.
10. Общая органическая химия. М.: Химия, 1982. Т. 3. С. 447.
11. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М.: Химия, 1974. С. 337.
12. Кобрянский В.М., Туровская Л.Н., Нагапетян Т.О. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 635.
13. Матнисян А.А., Кобрянский В.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1326.
14. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. С. 110.
15. Матнисян А.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Ереван: ГИПК МХП, 1977.
16. Морковник А.С., Охлобыстин О.Ю. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1977; 1985. Т. 55. № 3. С. 692.
17. Pezzin Ch.L. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 16. P. 5516.
18. Рашидян Л.Г., Сафарян А.А., Аванзян Ш.А., Матнисян А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 4. С. 393.

Peculiarities of the Reaction of Electrophilic Reagents with Polyacetylene**A. A. Matnishyan***Arev NPO
ul. Rubinyants 11/12, Erevan, 375069 Armenia*

Abstract – Peculiarities of the reactions of addition of halogens, nitric and sulfuric acids, nitrogen oxides, thionyl and nitrosyl chlorides to stereoregular polyacetylene were studied. On the basis of the analysis of the structure of intermediate and polymeric end products, mechanism of the reaction of electrophilic reagents with polyenes was suggested. According to this mechanism, the transition of electron from polyene to an electrophilic reagent occurs in the complex that is formed during the first stage. As a result, active species are formed (radical cation and radical anion, respectively), which interact to yield the products of 1,4-addition.