

УДК 541.64:547.315.8

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ДИПРОПАРГИЛФЕНИЛАМИНА<sup>1</sup>

© 1996 г. В. В. Хорошилова, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 06.04.95 г.

Исследована циклополимеризация дипропаргилфениламина в присутствии слабого σ-акцептора электронов СBr<sub>4</sub>. Активация тройной связи осуществляется путем термического или фотовоздействия на донорно-акцепторный комплекс. При этом образуется соль четвертичного иминия, содержащая тройную связь, сопряженную с π-системой ароматического кольца и способную к дальнейшей термо- или фотополимеризации с образованием циклического полисопряженного поликатиона. Изучено комплексообразование дипропаргилфениламина с СBr<sub>4</sub> и показана возможность использования светочувствительных композиций на основе таких комплексов в процессах регистрации информации.

В области химии полисопряженных систем в последние годы особое место занимает полимеризация дипропаргильных производных. Это обусловлено возможностью получения циклополимеров, содержащих систему сопряженных связей и отличающихся высокой стабильностью свойств. Имеющиеся в литературе данные ограничены небольшим числом примеров и в основном касаются циклополимеризации несопряженных динов в присутствии солей переходных металлов [1–3].

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации дипропаргилфениламина (**ДПФА**) в присутствии слабого акцептора электронов СBr<sub>4</sub>. Ранее нами детально была изучена полимеризация монопропаргилариламинов [4, 5], позволяющая получать разветвленную систему полисопряжения, содержащую положительно заряженную иминевую группу, сопряженную с основной полиеновой цепью.

Интерес к исследованию полимеризации пропаргильных производных ароматических аминов обусловлен тем, что в этих соединениях неподеленная пара электронов атома азота сопряжена с π-электронной системой ароматического кольца.  $\rho$ - $\pi$ -Сопряжение изменяет индуктивное влияние группы NR<sub>2</sub> на тройную связь по сравнению с замещенными алифатическими аминами [6, 7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДПФА синтезировали по реакции Гофмана из бромистого пропаргила и анилина при 0–10°C. ДПФА подвергали ректификации с отбором фракции с  $T_{\text{кип}} = 150^{\circ}\text{C}$  ( $p = 15$  мм рт. ст.) и  $n_D^{20} = 1.5706$ .

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант МАО 000).

Полимеризацию ДПФА в присутствии СBr<sub>4</sub> осуществляли термически при 80°C и в условиях фотовозбуждения комплекса в растворе в толуоле или в полимерной матрице. В качестве источника излучения использовали лампу ДРШ-250. Необходимая область спектра вырезалась с помощью светофильтров УФС-2 и БС-6 ( $\lambda = 365 \pm 15$  нм). Интенсивность светового потока  $I = 3.1 \times 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>. Светочувствительные полимерные слои готовили введением компонентов комплекса ДПФА и СBr<sub>4</sub> в полимерные матрицы (ПС, ПМА, ПВХ). УФ-спектры записывали на спектрофотометре "Specord UV-VIS" в кварцевых кюветах толщиной 0.2 см. Растворы аминов имели концентрацию от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $2.0 \times 10^{-2}$  моль/л. В качестве растворителей использовали метanol и бензол для УФ-спектроскопии и хроматографически чистый гептан.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, алкины, содержащие гетероатомы, отличаются низкой реакционной способностью в полимеризации. Осуществить полимеризацию таких мономеров можно при наличии донорно-акцепторного взаимодействия между мономерами и имеющимися в системе акцепторами электронов [7]. Об образовании донорно-акцепторного комплекса между ДПФА и СBr<sub>4</sub> свидетельствует появление желтой окраски при смешивании их растворов и полосы поглощения в области  $\lambda_{\text{max}} = 367$  нм, отсутствующей в спектрах отдельных компонентов. На рис. 1 приведены спектры поглощения ДПФА, СBr<sub>4</sub> и образованного ими комплекса.

Поскольку донорно-акцепторной комплекс играет важную роль в процессе инициирования полимеризации [6, 7], рассмотрим вначале неко-

торые его характеристики и свойства. Электронный спектр ДПФА характеризуется наличием трех полос поглощения в области  $\lambda_{\max 1} = 205$  нм ( $\epsilon_{205} = 3.4 \times 10^4$  л/моль см),  $\lambda_{\max 2} = 246$  нм ( $\epsilon_{246} = 1.7 \times 10^4$  л/моль см) и  $\lambda_{\max 3} = 288$  нм ( $\epsilon_{288} = 1.6 \times 10^3$  л/моль см). Исследование электронных спектров поглощения ДПФА в растворителях разной полярности позволило сделать заключение о характере электронных переходов. Замена полярного метанола на неполярный гексан приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения и гипсохромному сдвигу полосы поглощения в средней части спектра. Это позволяет отнести длинноволновое поглощение к  $l-a_{\pi}$ -переходу, обусловленному взаимодействием неподеленной пары электронов гетероатома с  $\pi$ -электронами кратных связей, а поглощение в средней части спектра – к  $\pi-\pi^*$ -электронным переходам кратных связей фенильных колец и неароматических фрагментов [8]. Коротковолновое поглощение отвечает за  $n-\sigma^*$ -переход электронов с  $n$ -связывающей орбитали на  $\sigma^*$ -разрыхляющую орбиталь молекулы. Электронный спектр поглощения СВг<sub>4</sub> характеризуется единственной полосой в области  $\lambda_{\max} = 226$  нм ( $\epsilon_{226} = 0.44 \times 10^4$  л/моль см).

Как отмечалось ранее [6], СВг<sub>4</sub> не образует  $n$ -комплексов с ароматическими аминами. Благодаря наличию  $p-\pi$ -сопряжения, обусловленному взаимодействием  $p$ -электронов атома азота с  $\pi$ -системой ароматического кольца, ДПФА, так же как пропаргилфениламин (ПФА) и пропилфениламин, при взаимодействии с СВг<sub>4</sub> ведет себя как  $\pi$ -донор. В реакции комплексообразования ДПФА с СВг<sub>4</sub> не принимают участия  $\pi$ -электроны тройной связи. Это следует из сопоставления ИК- и ПМР-спектров ДПФА и его комплексов с СВг<sub>4</sub>. В ИК-спектре комплекса не наблюдается смещения полосы поглощения в области 330 см<sup>-1</sup>, ответственной за валентные колебания  $\nu_{\text{CH}}$  при тройной связи и полосы поглощения в области 2120 см<sup>-1</sup>, ответственной за валентные колебания  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  тройной связи. Анализ ПМР-спектров показал, что сигнал протонов метиновой группы в области 2.39 м. д. при комплексообразовании не смещается в область слабых полей.

Учитывая близость структурных фрагментов моно- и дипропаргилфениламинов, можно провести сопоставление донорных свойств ДПФА и ПФА при образовании ими комплексов с одним и

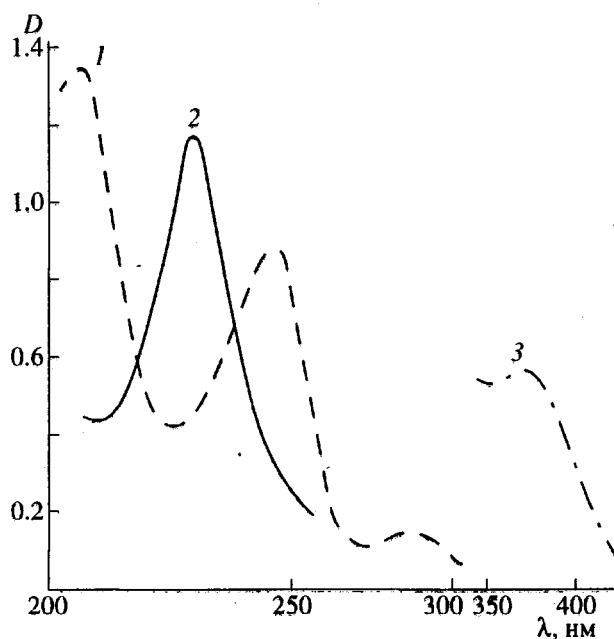


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов ДПФА (1), СВг<sub>4</sub> (2) и комплекса ДПФА · СВг<sub>4</sub> (3) в гептане. [ДПФА] =  $0.35 \times 10^{-3}$ , [СВг<sub>4</sub>] =  $1.5 \times 10^{-3}$  и [ДПФА СВг<sub>4</sub>] =  $0.65 \times 10^{-2}$  моль/л.

тем же акцептором электронов – СВг<sub>4</sub>. Сравнение энергий переноса заряда исследуемого комплекса и ранее изученного комплекса ПФА с СВг<sub>4</sub> [6] позволило рассчитать потенциал ионизации ДПФА. Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что ДПФА обладает более сильными донорными свойствами по сравнению с ПФА и более слабыми по сравнению с пропилфениламином. Положительное индуктивное влияние пропаргильных групп на ароматическое кольцо снижает донорную способность арилпропаргиламинов. Один пропаргильный заместитель ПФА оказывает более сильное индуктивное влияние, чем два заместителя ДПФА, что может быть связано с геометрией молекулы.

Состав комплекса ДПФА с СВг<sub>4</sub>, определенный методом “изомолярных серий” [9], не зависит от соотношения компонентов комплекса и равен 4 : 1. Для сравнительной оценки стабильности молекулярных комплексов были рассчитаны константы равновесия  $K_p$  комплексообразования [9]. Значения  $K_p$  и коэффициенты мольной экс-

Таблица 1. Характеристики молекулярных комплексов моно- и дизамещенных фениламинов с СВг<sub>4</sub>

Амин	Состав комплекса	$\lambda_{\max}$ , нм	$h\nu_{\text{п.з.}}$ , эВ	$I$ , эВ	$E \times 10^{-2}$ , л/моль см	$K_p$ , л/моль
ПФА	1 : 1	335	3.70	7.87	4.4	0.30
ДПФА	4 : 1	367	3.38	7.55	5.0	0.30
Пропилфениламин	1 : 1	375	3.31	7.48	2.0	0.22

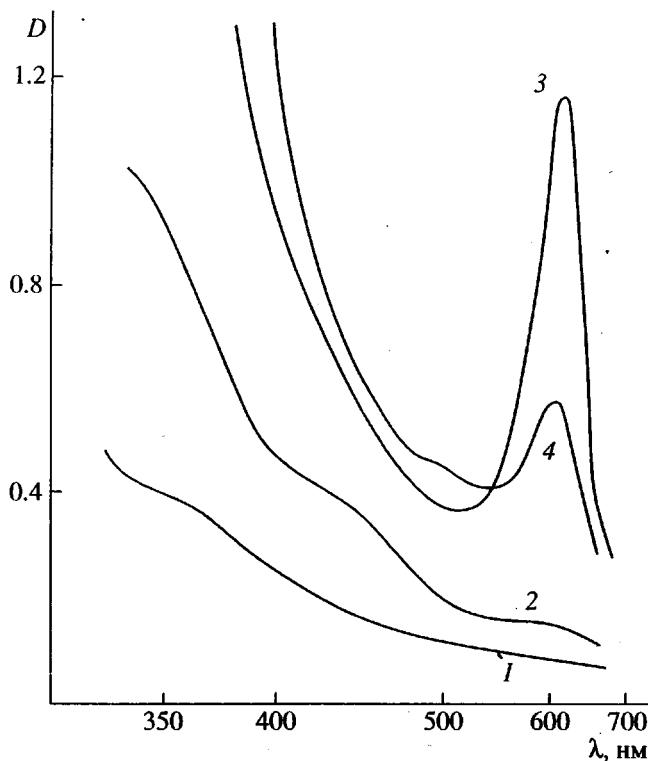


Рис. 2. Электронные спектры поглощения композиции, содержащей ДПФА,  $\text{CBr}_4$ , ПВХ до облучения (1) и после облучения в течение 20 (2), 60 (3) и 120 с (4).  $I = 1 \times 10^{-3}$  см $^2$ ;  $\lambda = 360 \pm 15$  нм.

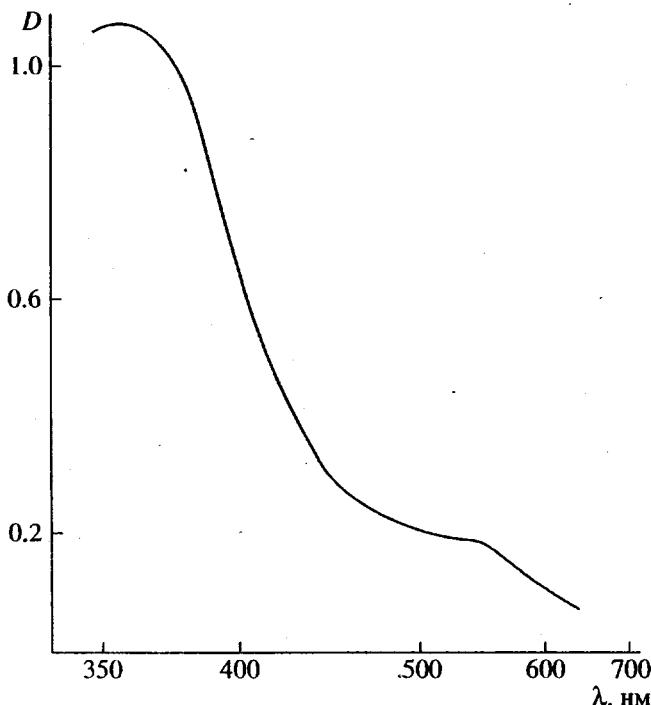


Рис. 3. Электронный спектр поглощения раствора полимера ДПФА в метаноле. [ДПФА] =  $0.6 \times 10^{-3}$  моль/л.

тические констанции  $\epsilon$  комплексов, определенные в бензоле при  $25^\circ\text{C}$ , приведены в табл. 1.

Таким образом, исследуемые комплексы ДПФА с  $\text{CBr}_4$  следует считать слабыми молекулярными комплексами  $\pi-\sigma$ -типа: молекулярная орбиталь донора —  $\pi$ -связывающая, молекулярная орбиталь акцептора —  $\sigma$ -разрыхляющая.

В слабых молекулярных комплексах полный перенос электрона от донора к акцептору может быть осуществлен только в условиях возбуждения комплекса.

Фотополимеризацию ДПФА в присутствии  $\text{CBr}_4$  изучали как в растворе, так и в полимерной матрице. В последнем случае по спектрам поглощения удалось зафиксировать промежуточное соединение, образующееся при фотохимических превращениях комплекса и участвующее в формировании полисопряженной системы.

Как видно из рис. 2, при фотовоздействии на систему ДПФА— $\text{CBr}_4$ —ПВХ ( $\lambda = 360 \pm 15$  нм) появляется и растет интенсивность поглощения в области  $\lambda_{\max 1} = 625$  нм и  $\lambda_{\max 2} = 440$  нм, что свидетельствует об образовании нового окрашенного соединения. По мере увеличения продолжительности облучения наблюдается уменьшение интенсивности поглощения в области  $\lambda_{\max} = 625$  нм и рост интенсивности в области  $\lambda_{\max} = 530$  нм, характерной для выделенного полимера. На рис. 3 приведен электронный спектр поглощения полимера ДПФА, который характеризуется наличием двух максимумов:  $\lambda_{\max 1} = 353$  нм ( $\epsilon_{353} = 8.0 \times 10^3$  л/моль см) и  $\lambda_{\max 2} = 530$  нм ( $\epsilon_{530} = 6.0 \times 10^2$  л/моль см).

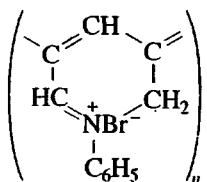
Следует отметить, что электронные спектры поглощения ПДПФА, полученного термической и фотополимеризацией, имеют идентичный характер. Концентрация комплекса в процессе полимеризации не уменьшается. Это свидетельствует о том, что в случае фотовозбуждения комплекса, последний не диссоциирует на ион-радикалы, а после интеркомбинационной конверсии передает энергию молекулам амина, находящимся в системе в избытке и не входящим в состав комплекса. Возбужденные молекулы амина могут образовывать столкновительный комплекс с  $\text{CBr}_4$ , ионная диссоциация которого приводит к образованию промежуточного соединения, имеющего спектр поглощения с  $\lambda_{\max 1} = 440$  нм и  $\lambda_{\max 2} = 626$  нм.

Подобный характер фотохимических превращений наблюдался нами ранее при исследовании фотополимеризации арилпропаргиламинов [2]. Было доказано, что промежуточное соединение, образующееся в процессе полимеризации, имеет поглощение в области  $\lambda_{\max 1} = 430$  нм и  $\lambda_{\max 2} = 625$  нм и представляет собой соль четвертичного иминия, в которой тройная связь сопряжена с фенильным кольцом. Последнее обстоятельство облегчает раскрытие ацетиленовой связи. Идентичный характер спектральных изменений в

процессе фотополимеризации ДПФА и ПФА в присутствии  $\text{CBr}_4$  в полимерной матрице позволяет заключить, что и в случае фотополимеризации ДПФА на первых стадиях образуется окрашенное соединение следующей структуры:  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{HC}=(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}^+(\text{Br}^-)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ .

Структура образующегося полимера подтверждена методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре полимера ДПФА, как и в спектре полимера ПФА, отсутствуют полосы поглощения в области  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , ответственной за валентные колебания  $\nu_{\text{CH}}$  при тройной связи и в области  $2120 \text{ cm}^{-1}$ , ответственной за валентные колебания  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  тройной связи, присутствуют полосы поглощения в области  $1650$  и  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , ответственные за антисимметричные и симметричные колебания группировки  $\text{Ag}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}-$ , наблюдается появление группы полос и увеличение общего фона поглощения в области  $2800-2300 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для четвертичных солей иминия.

Кроме того, в ИК-спектре полимера ДПФА наблюдается поглощение в области  $1430 \text{ cm}^{-1}$ , характерное для ножничных колебаний  $\text{CH}_2$  в группировке  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Из анализа спектров следует, что полимеры ДПФА представляют собой спиральные циклические структуры, содержащие в цикле четвертичную иминиевую группу. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить такую структуру элементарного звена полимера ДПФА:



Полимеры ДПФА представляют собой порошки коричневого цвета, растворимые в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО, спирт, ацетон), и характеризуются типичными для полисопряженных систем свойствами. Характеристики полимеров представлены в табл. 2.

Полимеры ДПФА парамагнитны. Спектр ЭПР представляет собой одиночную симметричную линию  $H = 10 \text{ Э}$  и  $N = 2.8 \times 10^{19} \text{ ПМЦ/г}$ , с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона. При формировании полисопряженной системы существенно увеличивается показатель преломления, что свидетельствует о сильной поляризуемости последней. О высокой эффек-

Таблица 2. Характеристики исследованных полимеров

Полимер	$1 \times 10^{-18}, \text{ ПМЦ/г}$	$n_D^{20}$	$\Delta n$ ( $n_{D_n}^{20} \pm n_{D_m}^{20}$ )	$\lambda_{\max \text{ флу.}} \text{ нм}$
ДПФА	28.0	$1.5987 \pm 0.0010$	0.025	525
ПФА	9.3	$1.6443 \pm 0.0050$	0.070	510

тивности сопряжения свидетельствует и значение максимума в спектре флуоресценции.

Тот факт, что под действием света происходит формирование высокоэффективной полисопряженной системы, позволяет использовать ДПФА в качестве компонента композиции для регистрации информации. На основе комплексов ДПФА с  $\text{CBr}_4$  разработана светочувствительная композиция для фотографии. Энергетическая светочувствительность композиции  $S$ , содержащей 12% ДПФА, 44%  $\text{CBr}_4$  и 44% ПС составляет  $1 \times 10^{-1} \text{ Дж/см}^2$ . На светочувствительных слоях, содержащих ДПФА, гексабромдиметилсульфон в качестве акцептора электронов, сенсибилизатор – катионный оранжевый и полиметилметакрилат в качестве полимерного связующего, с помощью Не–Cd-лазера ( $\lambda = 441.6 \text{ нм}$ ) осуществлена запись простейших голограмм–дифракционных решеток. Дифракционная эффективность голограмм 30–35%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sam-Kwon Choi // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 33. P. 145.
- Gibson H.W., Bailey F.C., Epstein A.J., Rommelmann H., Kaplan S., Harbour J., Yang X.Q., Tanner D.B., Pochan J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1983. № 105. P. 4417.
- Okamoto Yoshiyuki, Hwang Edward F. Pat. 4511702 USA. 1985. W.R. Grace and Co.
- Karpacheva G.P., Khoroshilova V.V., Davidov B.E. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. № 26. P. 151.
- Карпачева Г.П., Хорошилова В.В., Давыдов Б.Э. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. № 3. С. 249.
- Хорошилова В.В., Карпачева Г.П., Давыдов Б.Э. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 12. С. 2778.
- Стоцкая Л.Л., Серебряников В.С., Карпачева Г.П., Кративин А.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1653.
- Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973.
- Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.

**Synthesis of Dipropargylphenylamine Polymers****V. V. Khoroshilova and G. P. Karpacheva***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract**—Cyclopolymerization of dipropargylphenylamine was studied in the presence of weak electron  $\sigma$ -acceptor  $CBr_4$ . The triple bond was activated thermally or by photoexcitation of donor–acceptor complex. This leads to the salt of quaternary iminium containing a triple bond conjugated with  $\pi$ -system of aromatic nucleus and able to undergo thermal or photoinduced polymerization to form a cyclic polyconjugated polycation. Complex formation of dipropargylphenylamine with  $CBr_4$  was studied, and it was shown that it is possible to use light-sensitive compositions based on these complexes in the processes of information recording.