

УДК 541.64:542.944.9

РОЛЬ Н-СВЯЗЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНА С АМИНАМИ¹

© 1997 г. Т. Л. Лебедева*, И. И. Воинцева**, Л. М. Гильман**

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

** Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 11.04.96 г.
Принята в печать 02.07.96 г.

Методами ИК-фурье и электронной спектроскопии показано, что при взаимодействии поли-1,1,2-трихлорбутадиена с аминами параллельно с реакциями замещения аллильного хлора на аминогруппу и дегидрохлорирования происходит образование Н-связанных ионных комплексов с переносом заряда. Вклад каждого из этих процессов в общую конверсию функциональных групп полимера зависит от природы амина (степени N-замещения) и типа растворителя. Первичный и вторичный амины более склонны к образованию с полимером стабильных Н-связанных комплексов, тогда как третичный амин вызывает преимущественно дегидрохлорирование полимера и образование различных по протяженности полиненовых последовательностей. В диоксане преобладает дегидрохлорирование, в хлороформе – замещение и комплексообразование.

Изучение интерполимерной реакции между поли-1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 (ПТХБ) и разветвленным полизтиленимином (РПЭИ) [1, 2] открыло перспективу получения электропроводящих пленкообразующих материалов на основе интерполимеров [3]. Проблема регулирования электропроводящих и механических свойств интерполимерных пленок и покрытий требует дальнейшего углубленного изучения механизма этой реакции. Поскольку РПЭИ содержит в своем составе первичные, вторичные и третичные аминогруппы, целью настоящей работы явилось изучение механизма полимераналогичных реакций между ПТХБ и алифатическими аминами: *трет*-бутиламином (ТБА), диэтиламином (ДЭА) и триэтиламином (ТЭА), которые моделируют химические процессы, протекающие в отдельных фрагментах полимерных цепей в ходе взаимодействия ПТХБ с РПЭИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПТХБ с $M = 5.0 \times 10^4$ получали радикальной полимеризацией мономера в эмульсии, очищали двукратным переосаждением из бензола в метанол.

Найдено, %: C 30.91; H 2.38; C 67.94.

Вычислено, %: C 30.51; H 1.92; C 67.57.

Характеристическая вязкость ПТХБ равна 0.46 дL/g в хлороформе и 0.34 дL/g в диоксане.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08404).

Для реакции использовали растворители, чистые для УФ-спектроскопии и хроматографики чистые амины.

Реакцию между ПТХБ аминами проводили в инертной атмосфере, при комнатной температуре, в разбавленных растворах (2%), в двух растворителях – хлороформе и диоксане при эквивалентном соотношении компонентов (в расчете на звено полимера). В ходе реакции наблюдали появление желтой (с ТБА и ДЭА) или красной (с ТЭА) окраски, на глазах переходящей в черную, и последующее постепенное гелеобразование. Реакционную массу помещали на целлофановую подложку, растворитель испаряли, продукт сушили в вакууме при комнатной температуре. Перед проведением элементного анализа низкомолекулярную соль амина удаляли из продукта экстракцией хлороформом.

ИК-фурье-спектры снимали на спектрометре IFS-113v ("Bruker", Germany). Образцы готовили в виде слоя на Si-пластинах после испарения растворителя из пробы, которую отбирали из реакционного раствора в ходе реакции через определенные промежутки времени.

Электронные спектры реакционных растворов (концентрация полимера 8×10^{-3} моль/л в хлороформе и 8×10^{-4} моль/л в диоксане) снимали на приборе "Specord M-40" сразу же после смешения компонентов и через 2 суток от начала реакции (когда вид спектра переставал изменяться). В конце реакции варьировали pH среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии хлорзамещенных алкилов с аминами возможно протекание двух параллельных реакций – замещения (Гофмана или Меншуткина) и дегидрохлорирования, соотношение которых зависит от основности амина и природы растворителя [4]. В связи с этим реакции ПТХБ с аминами проводили в двух растворителях различной природы и полярности: хлороформе ($\mu = 1.06$; $\epsilon = 4.72$), специфически сольватирующем анион Cl^- [5], и диоксане ($\mu = 0$, $\epsilon = 2.21$), специфически сольватирующем аммонийный катион [6].

По данным элементного анализа (табл. 1), при взаимодействии ПТХБ с аминами в состав интерполимера входит 1–3% азота и удаляется 4–53% общего хлора, что в пересчете на аллильный хлор составляет 6–16% в хлороформе и 79% в диоксане. Следовательно, в выбранных условиях имеет место как замещение аллильного Cl на аминогруппу (преобладает в хлороформе), так и дегидрохлорирование (преобладает в диоксане), приводящее к образованию в модифицированном ПТХБ цепей полисопряжения [7].

В электронных спектрах (рис. 1, табл. 2) продуктов взаимодействия ПТХБ с аминами сразу же после смешения компонентов появляются полосы поглощения, которых нет в спектре исходного полимера: интенсивная полоса с $\lambda_{\max} = 299$ нм и семь слабых полос в области 340–525 нм. При взаимодействии ПТХБ с аминами в диоксане, а также с ТЭА в хлороформе интенсивность полос в видимой области спектра в ходе реакции возрастает и на конечной стадии заметно превосходит интенсивность полос в УФ-области. Однако при взаимодействии ПТХБ с ДЭА и ТБА в хлороформе полосы поглощения в видимой области имеют малую интенсивность на протяжении всей реак-



Рис. 1. Электронные спектры продуктов взаимодействия ПТХБ с ТЭА (1, 2) и ДЭА (3, 4) в хлороформе через 10 мин (1, 3) и через 2 суток (2, 4).

ции. При этом положение полос практически не зависит от глубины реакции, протекающей в диоксане, но наблюдаются батохромный (УФ-область) и гипсохромный (видимая область) сдвиги в ходе реакции в хлороформе. Эти полосы не подвержены влиянию pH среды и испытывают небольшой батохромный сдвиг при увеличении полярности растворителя.

Полосу 299 нм УФ-части спектра естественно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам сопряженных

Таблица 1. Элементный состав продуктов взаимодействия ПТХБ с аминами (соотношение компонентов – эквивалентное)

Система	Содержание элемента, %				Атомные соотношения		Убыль Cl**, %	Доля N*, %
	C	H	Cl	N	Cl/C _{ПТХБ}	N/C _{ПТХБ} *		
ПТХБ	30.91	2.38	67.94	–	0.75	–	–	–
ПТХБ + ТЭА	39.95	3.73	50.82	3.14	0.72	0.11	4	44
из хлороформа	47.64	3.48	43.61	1.20	0.35	0.02	53	8
ПТХБ + ДЭА	36.84	2.77	56.80	2.46	0.67	0.08	11	32
из хлороформа	46.67	3.66	42.43	1.52	0.35	0.03	53	12
ПТХБ + ТБА	32.65	2.94	63.61	1.02	0.74	0.03	1	12
из хлороформа								

* При взаимодействии каждого звена ПТХБ с одной молекулой амина $N/C_{\text{ПТХБ}} = 0.25$, что составляет 100%.

** Убыль хлора при отщеплении от каждого звена ПТХБ одной молекулы HCl составляет 33%, двух – 67% (расчет).

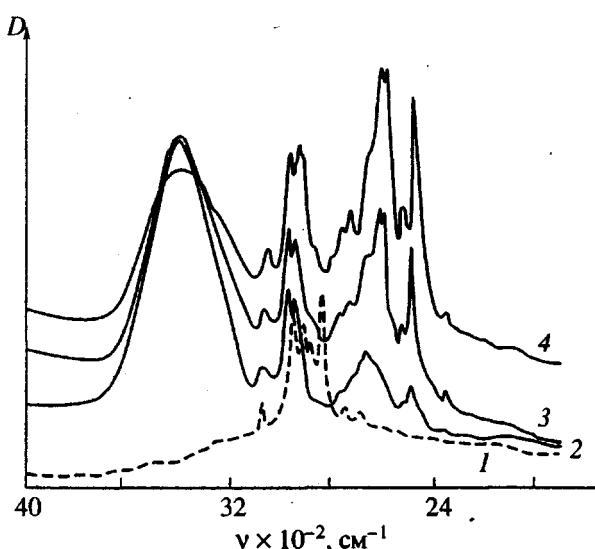


Рис. 2. ИК-фурье-спектры ПТХБ (1) и продуктов его взаимодействия с ТЭА в хлороформе сразу после смешения реагентов (2), а также через 30 (3) и 40 мин (гель) (4). Соотношение компонентов — эквивалентное.

двойных связей, образующихся при дегидрохлорировании ПТХБ [8–9].

Что касается полос в видимой части спектра, то здесь, по-видимому, происходит наложение полос

Таблица 2. Смещение полос поглощения в электронных спектрах продуктов взаимодействия ПТХБ с аминами

Значения λ_{\max} , нм			
в диоксане		в хлороформе	
ТЭА	ДЭА	ТЭА	ДЭА
299 → 299 (1090)	299 → 299 (1110)	295 → 301 (1600)	295 → 300 (720)
347 → 345 (620)	347 → 345 (710)	... → 349 (1340)	... → 349 (220)
365 → 366 (760)	366 → 365 (820)	... → 368 (1780)	... → 368 (290)
387 → 389 (800)	388 → 390 (940)	395 → 392 (2000)	... → 390 (310)
421 → 420 (810)	425 → 420 (1150)	... → 423 (2190)	... → 419 (310)
445 → 445 (850)	445 → 446 (1240)	458 → 448 (2430)	457 → 446 (350)
483 → 479 (670)	479 → 477 (1080)	491 → 479 (1870)	491 → 488 (320)
511 → нет	511 → нет	524 → нет	... → нет

Примечание. Первое значение — сразу же после смешения компонентов, второе — через 2 суток. В скобках приведены значения ϵ_{\max} в конце реакции. Точки — очень слабые полосы.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, относящихся к более протяженным цепям сопряжения в дегидрохлорированных участках ПТХБ [10, 11], и полос $n \rightarrow \pi^*$ -переходов, не связывающих электронов атома азота в комплексе с переносом заряда (КПЗ) [11], которые требуют относительно небольшой энергии и отличаются малой интенсивностью [12]. При этом наиболее длинноволновые полосы, исчезающие на глубоких стадиях реакции, характеризуют короткоживущие КПЗ, являющиеся промежуточной стадией в реакции замещения [1, 2].

Однако в составе продуктов реакции идентифицируются стабильные сильные ионные КПЗ. На их образование помимо электронных спектров указывает возникновение у продуктов реакции парамагнетизма и электропроводности [1, 2]. Признаки сильных КПЗ сохраняются при выделении продукта из раствора и длительном его хранении в виде твердых пленок.

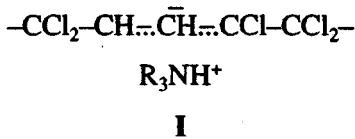
Наиболее полную информацию о механизме реакции и строении образующихся продуктов дает анализ ИК-фурье-спектров (рис. 2–5), снятых на разных стадиях реакции.

Сразу же после смешения исходных растворов в ИК-фурье-спектрах продуктов появляются новые полосы (табл. 3), которых нет в спектрах исходных компонентов и которые можно связать со структурой сильных КПЗ. Все новые полосы ведут себя синхронно (рис. 2, 3), увеличиваясь с глубиной превращения. В диоксане скорость нарастания интенсивности этих полос существенно меньше, чем в хлороформе.

Анализ данных табл. 3 и сделанное нами в соответствии с работами [13–17] отнесение указывают на появление в системе аммонийных катионов и молекул HCl, связанных сильными Н-связями.

Мы попытались расшифровать структуру полученных Н-связанных комплексов, в которых происходит перенос заряда, и раскрыть механизм их формирования.

Рассмотрим сначала взаимодействие ПТХБ с ТЭА (R_3N), не имеющим своего подвижного протона. R_3N является довольно сильным основанием [4] и независимо от растворителя способен присоединить к себе аллильный протон с образованием аммонийного катиона $-R_3NH^+$. В звене ПТХБ при этом появляется карбанион, стабилизированный за счет делокализации электронов



Дальнейшая судьба этой ионной пары зависит от природы растворителя. В диоксане, сильном электронодоноре [6], ионные пары диссоциируют, несмотря на неполярность растворителя [5], и

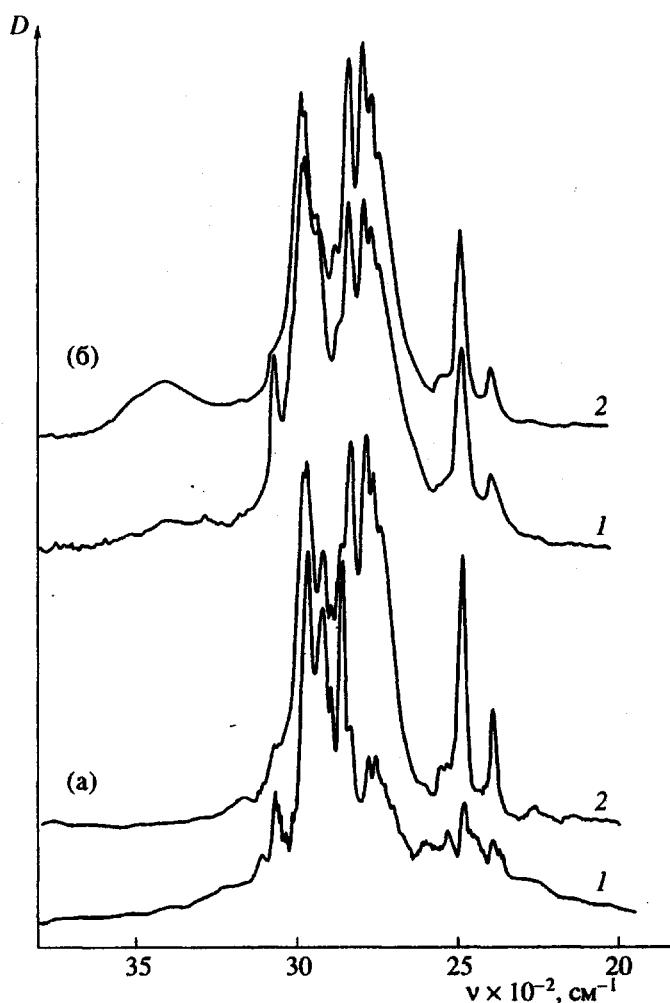


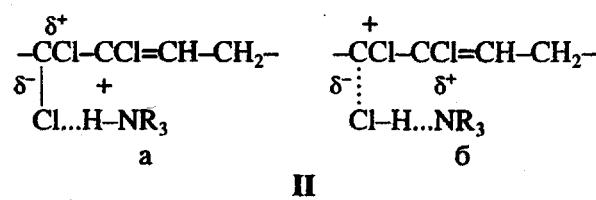
Рис. 3. ИК-фурье-спектры продуктов взаимодействия ПТХБ с ДЭА в диоксане (а) и в хлороформе (б) сразу после смешения компонентов (1) и через 30 мин (2).

катионы R_3NH^+ сразу же приобретают достаточную подвижность и могут взаимодействовать с аллильными атомами Cl.

Взаимодействие с атомами Cl, находящимися рядом по цепи, приводит к дегидрохлорированию. В ИК-спектрах (рис. 4) появляются полосы сопряжения 1630 и 1577 cm^{-1} (*цис-цис*); 1657 и 1613 cm^{-1} (*транс-транс*) [14, с. 43]. Их интенсивность в ходе реакции медленно растет. Одновременно образуется солянокислый ТЭА: в ИК-спектрах наблюдается характерная для него [15] широкая полоса в области 2500 cm^{-1} , а на пленках продукта реакции выступает белый налет соли, который смывается хлороформом или водой. При двукратном избытке ТЭА дегидрохлорирование ПТХБ в диоксане проходит почти полностью за 1 ч.

Взаимодействие R_3NH^+ с более отдаленными атомами Cl полимерной цепи приводит к обра-

зованию Н-связанного комплекса, имеющего две таутомерные структуры:



В этом комплексе происходит перенос заряда, и он может иметь спектральные характеристики, представленные в табл. 3 и отнесенные к сильным КПЗ. Действительно, Н-связь между R_3NH^+ и $\text{Cl}^{\delta-}$ (структура IIa) слабее, чем между тем же катионом и анионом Cl^- . Поэтому ν_{NH^+} равно 2623 и 2606 cm^{-1} вместо 2450 cm^{-1} в солянокислой соли ТЭА [18]. В то же время молекула HCl (структуре IIb) связана довольно сильно Н-связями:

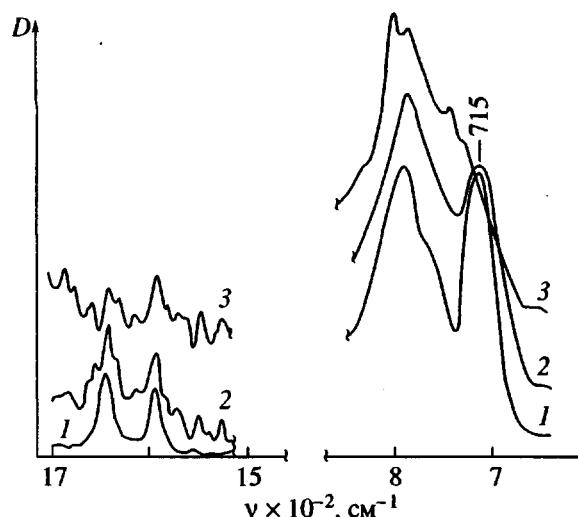
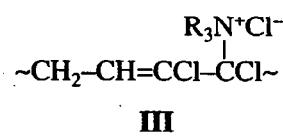


Рис. 4. ИК-фурье-спектры ПТХБ (1) и продуктов его взаимодействия с ТЭА в хлороформе (2, 3); 2 – эквивалентное соотношение реагентов, 3 – двухкратный избыток.

как следствие, частота ν_{HCl} сдвинута до ~ 2500 вместо 2700 cm^{-1} в кристалле HCl [16].

В табл. 3 также приведены частоты колебаний этильных радикалов связанных ТЭА. Сдвиг указ-

занных частот на $15–20 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область по сравнению с частотами исходного ТЭА [17] вызван участием амина в КПЗ (структурой II) или его четвертизацией, так как в кислых солях ТЭА [18] эти частоты либо не меняются, либо сдвигаются в низкочастотную область. Хотя идентификация ИК-спектров четвертичных аммонийных катионов затруднена [14, 15], наличие в спектрах (табл. 3) двух полос $\nu_{\text{C-N}}$ (1173 и 1181 cm^{-1}) доказывает присутствие двух связанных с полимером состояний ТЭА (структурой II и III)



Однако в диоксане концентрация подобных структур крайне мала (табл. 3), поскольку Н-связанные КПЗ диоксан способен разрушить (“диоксановый эффект” [6]), а для кватернизации необходим полярный растворитель и слабое основание [4, с. 466]. Более того, три атома Cl в звене ПТХБ создают для ТЭА стерические и электростатические трудности, которые в диоксане ничем не компенсируются. Вследствие этого реакция замещения идет чрезвычайно медленно.

Таблица 3. Частоты собственных колебаний аминов и новых полос поглощения в ИК-фурье-спектрах продуктов взаимодействия ПТХБ с аминами

Система	Частота, cm^{-1}							
	полосы Н-комплексов			полосы амина				сшивка
	ν_{HCl}	$\nu_{\text{NH}^+}, \nu_{\text{NH}_2^+}, \nu_{\text{NH}_3^+}$	CH_3	CH_2	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-N}}, \nu_{\text{C=N}}$	
ПТХБ + ТЭА								
Хлороформ	2531, <u>2500</u> , 2360	2810, 2770, 2470, <u>2623</u> , <u>2606</u>	2978 1398 1384	2924 1477	1037	1173	1181	
Диоксан*	2529, <u>2494</u> , 2360	2749, <u>2630</u> , <u>2601</u>	2979 1392 1380	2924 1475	1036	1172	1181	
ПТХБ + ДЭА								
Хлороформ	2530, <u>2483</u> , 2391	2824, <u>2777</u> , 2753, 2729	2973 1376	2930 1454	800	...	1159 1260	
Диоксан	2530, <u>2481</u> , 2391	2823, <u>2776</u> , 2752, 2728	2971 1378	2928 1454	795–805	...	1159	
ПТХБ + ТБА								
Хлороформ	<u>2506</u> , 2330	<u>2898</u> , <u>2812</u> , 2707, 2600	2961 1403 1378	— 1218	1303 1299	1258 1515
Диоксан	<u>2501</u> , 2330	<u>2898</u> , <u>2808</u> , 2710, 2599	2961 1399 1378	—	1218	1515

Примечание. Точки – величина на пределе чувствительности прибора. Подчеркнута основная полоса.

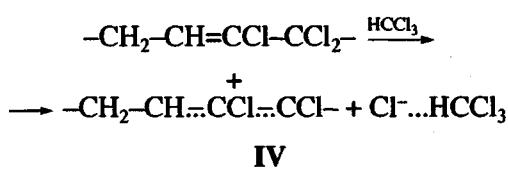
* Интенсивность новых полос очень мала.

Таким образом, при взаимодействии ПТХБ с ТЭА в диоксане амин выполняет преимущественно роль катализатора дегидрохлорирования. Действительно, энергия активации дегидрохлорирования ПТХБ в присутствии аминов ниже, чем термического дегидрохлорирования (126 и 151 кДж/моль соответственно) [19].

Хлороформ по сравнению с диоксаном является более полярным растворителем. Однако ионные пары (структура I) в отсутствие специфической сольватации катиона R_3NH^+ не диссоциируют [5]. В составе контактной сольватно-неразделенной ионной пары катион теряет свою подвижность. В ИК-фурье-спектрах (рис. 2) продуктов взаимодействия сразу же после смешения компонентов появляется очень интенсивная широкая полоса 3420 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям ν_{NH} в R_3NH^+ , связанном только электростатически [20].

Параллельно в хлороформе протекает другой процесс, существенно более медленный, – специфическая сольватация аллильного Cl, способствующая гетеролитическому разрыву связи C–Cl [5]. Нами было установлено, что при растворении ПТХБ в хлороформе часть 1,4-звеньев (~4%) претерпевает перегруппировку с миграцией аллильного Cl (в диоксане перегруппировка не обнаружена).

Таким образом, вдоль полимерной цепи располагаются ионные пары (структура I) и карбкатоны, стабилизированные в результате делокализации электронов



Время жизни полимерного карбкатиона (структуры IV) очень мало. Он взаимодействует либо с находящимся в растворе ТЭА, образуя по S_N1 механизму четвертичный аммонийный катион (структура III), чему способствует растворитель высокой полярности и слабый нуклеофил [21, с. 461], либо с ближайшим по цепи карбанионом (структурой I), образуя цепь сопряжения. В ИК-спектрах уменьшается интенсивность полосы несопряженной связи C=C (1646 cm^{-1}) и появляются полосы сопряженных связей ($1540, 1560, 1624\text{ cm}^{-1}$). Заряды на полимерной цепи взаимно компенсируются, и катион R_3NH^+ в отсутствие аниона становится свободным.

Далее катион R_3NH^+ может взаимодействовать либо с находящимся в растворе анионом Cl^- , образуя соль (это действительно наблюдается), либо с аллильными атомами Cl полимерной цепи, образуя Н-связанный сильный КПЗ (структурой II). В ходе реакции интенсивность аммонийной поло-

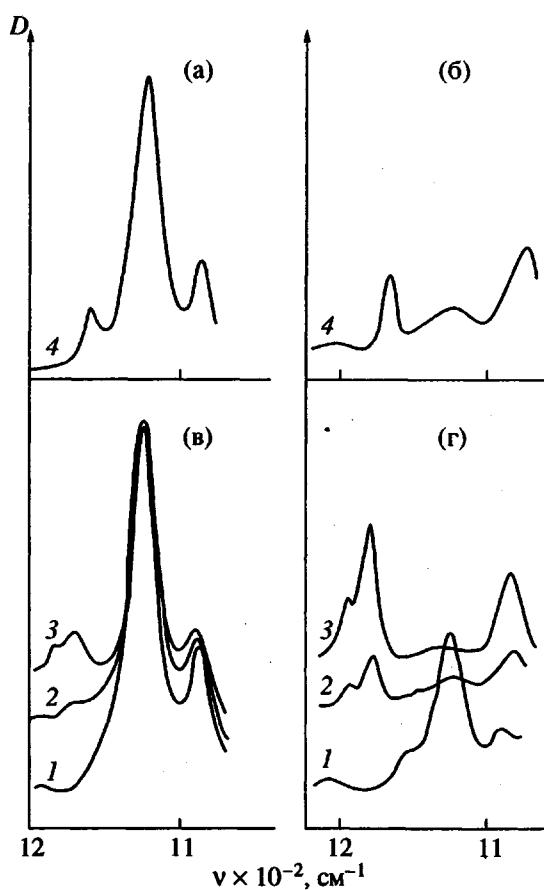


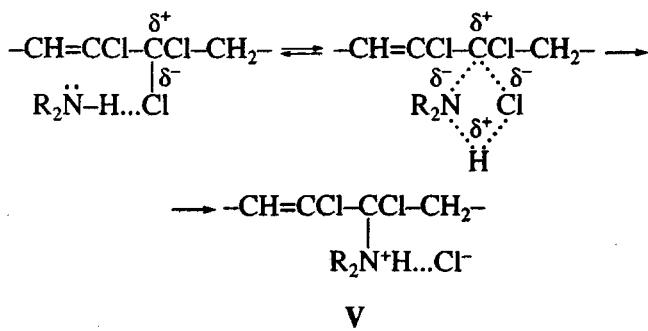
Рис. 5. ИК-фурье-спектры ПТХБ (1) и продуктов его взаимодействия с ТЭА (2, 3) и ДЭА (4) в диоксане (а) и хлороформе (б). 2, 4 – эквивалентное соотношение компонентов; 3 – двукратный избыток амина.

сы 3420 cm^{-1} уменьшается до практически полного ее исчезновения (через 2 суток). Одновременно растет интенсивность новых полос поглощения (табл. 3), отнесенных нами к КПЗ и сшивкам. Следовательно, аммонийные катионы действительно участвуют в формировании сильных КПЗ.

Таким образом, на полимерной цепи ПТХБ помимо участков полисопряжения концентрируются положительные заряды (структуры II и III), ускоряющие разворачивание макроцепей и, как следствие, способствующие гелеобразованию. Однако в хлороформе, “хорошем” растворителе для ПТХБ, полимерные цепи изначально более развернуты, чем в диоксане, термодинамически “плохом” для него растворителе. В связи с этим возможность изменения объема макроцепи в диоксане выше, чем в хлороформе, т.е. эффект гелеобразования в диоксане должен быть заметнее. Действительно, при одних и тех же условиях (концентрация ПТХБ 2 г/дл, эквифункциональное соотношение ПТХБ:ТЭА) гелеобразование в диоксане

наблюдается через 10 мин, в хлороформе – через 40 мин.

Рассмотрим теперь взаимодействие ПТХБ с ДЭА (R_2NH) и ТБА (RNH_2), имеющими свои достаточно подвижные протоны. Наличие протонов определяет еще один путь реакции за счет их взаимодействия с аллильными атомами Cl. В результате, во-первых, появляется возможность формирования описанных ранее [1, 2] промежуточных H-связанных КПЗ при реакции замещения



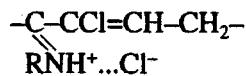
Скорость приведенной реакции практически не зависит от растворителя. Уже через 30 мин от начала реакции в ИК-спектре (рис. 5) продукта взаимодействия ПТХБ с ДЭА как в диоксане, так и в хлороформе хорошо идентифицируется полоса 1159 cm^{-1} (ν_{C-N} в третичных аминах [14]). В спектрах вторичных аминов указанная полоса имеет малую интенсивность [14], поэтому в спектрах продуктов взаимодействия ПТХБ с ТБА не идентифицируется (табл. 3). Такой результат косвенно доказывает отсутствие в данной системе сшивок.

В диоксане ионная пара (структура V) не диссоциирует. Полосы колебаний ν_{NH^+} этой структуры накладываются на полосы образующейся низкомолекулярной соли (область $2600\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$, широкая полоса) и не могут быть интерпретированы однозначно.

Однако в хлороформе за счет специфической сольватации иона Cl^- [5] ионная пара V диссоциирует, и в ИК-спектрах (рис. 3) со временем появляется широкая полоса 3420 cm^{-1} (ν_{NH^+} в свободном катионе R_3NH^+), интенсивность которой после ~ 30 мин от начала реакции увеличивается незначительно. Необходимо отметить, что при взаимодействии ПТХБ с ДЭА в хлороформе полимерный катион V также может быть получен по S_N1 механизму аналогично четвертичному аммонийному катиону (структуре III) при взаимодействии ПТХБ с ТЭА.

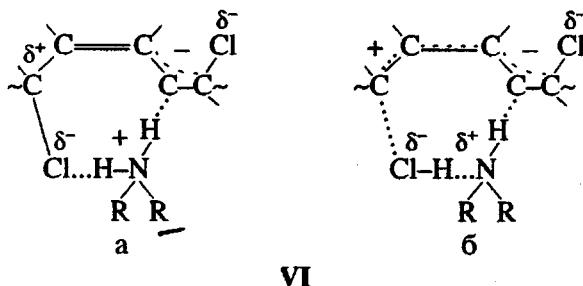
В хлороформе при взаимодействии ПТХБ с ДЭА процесс замещения может сопровождаться перегруппировкой (в ИК-фурье-спектрах появляется и растет с глубиной реакции полоса $\sim 1260\text{ cm}^{-1} - \nu_{C-N}$ при двойной связи [13, 14]).

Кроме того, при взаимодействии ПТХБ с ТБА в обоих растворителях образуется еще один продукт замещения



Доказательством этой структуры является наличие в ИК-спектрах продуктов взаимодействия полос ν_{NH^+} и $\nu_{C=N}$ в группе $C=N\text{RH}^+$ ($2058, 1995$ и 1515 cm^{-1} соответственно).

При наличии у амина собственного протона он может сразу же после образования исходной ионной пары (структуре I), минуя стадию ее диссоциации, сформировать сильный КПЗ (структуре VI), аналогичный структуре II для ТЭА



В этом случае также возможны две тautомерные структуры, но комплексы более устойчивы, так как в итоге формируются шестичленные циклы (не считая H-связанных протонов, находящихся на прямых, соединяющих тяжелые атомы), в которых возникает локальное $p-\pi$ -сопряжение.

Доказательством предложенных структур являются данные ИК-спектров (табл. 3). В структурах IIb и VIb молекулы HCl находятся в одинаковом окружении, поэтому должны иметь одинаковые спектральные характеристики. Действительно, частоты HCl в обоих случаях близки. Что касается спектральных характеристик аммонийных ионов в структурах IIa и VIa, то участие ионов ДЭА и ТБА одновременно в двух H-связях приводит к ослаблению каждой из них по сравнению с одной H-связью иона ТЭА [22]. В ИК-спектрах ослабление H-связей проявляется в меньшем низкочастотном свидиге аммонийных полос ионов ДЭА (2824 и 2777 cm^{-1}) и ТБА (2898 и 2812 cm^{-1}) по сравнению с ионом ТЭА (2623 и 2606 cm^{-1}).

Очевидно, что стабилизация H-связанных структур с переносом заряда связана с возможностью делокализации электронов в полимерном акцепторе протона при формировании обратной ионной H-связи, когда роль кислоты выполняет аммонийный катион.

Таким образом, при взаимодействии ПТХБ с аминами помимо замещения аллильного Cl на аминогруппу (реакции Меншуткина и Гофмана) и дегидрохлорирования, происходит образование

Н-связанных ионных комплексов с переносом заряда. Вклад каждого из этих процессов в общую конверсию функциональных групп полимера зависит от природы амина (степень N-замещения) и природы растворителя. Например, в диоксане преобладает дегидрохлорирование, а в хлороформе – аминирование и комплексообразование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воинцева И.И., Лебедева Т.Л., Евстифеева И.И., Аскадский А.А., Супрун А.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 416.
2. Воинцева И.И., Супрун А.П., Аскадская Е.А., Лебедева Т.Л., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 716.
3. Воинцева И.И., Аскадская Е.А., Казанцева В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 941.
4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1977.
5. Чубар Б. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 7. С. 1227.
6. Билобров В.М. Водородная связь: внутримолекулярные взаимодействия. Киев: Наукова думка, 1991.
7. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 764.
8. Soga K., Nakamaru M. // Polym. Prepr. Jpn. 1982. V. 31. P. 2061.
9. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Химия, 1971.
10. Roth J.-P., Remp P., Parrod J. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1964. № 4. Pt. 2. P. 1347.
11. Беккер Г.О. Введение в фотохимию органических соединений. Л.: Химия, 1976.
12. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
14. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул. М.: Мир, 1971.
15. Стоянов Е.С., Попандопуло Ю.И., Багреев В.В. // Координац. химия. 1980. Т. 6. № 12. С. 1809.
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 107.
17. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры сложных молекул. М.: Наука, 1970.
18. Авакян В.Г., Голицына Т.Л., Кимельфельд Я.М. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 6. С. 1027.
19. Гинзбург Л.В., Польман Г.С., Кузьминский А.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 1667.
20. Фишер К., Вагнер Х., Багреев В.В. // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 12. С. 1710.
21. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
22. Денисов Г.С., Кузина Л.А. // Молек. спектроскопия. 1990. № 8. С. 127.

The Role of H-bonds in Reaction of Polytrichlorobutadiene with Amines

T. L. Lebedeva*, I. I. Vointseva**, and L. M. Gil'man**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Using FT-IR and electronic absorption spectroscopy, it was shown that, in the reaction of poly(1,1,2-trichlorobutadiene) with amines, the formation of H-bonded ionic complexes with charge transfer proceeds concurrently with the substitution of allylic chlorine by the amino group and dehydrochlorination. The contribution of each of these processes to the overall conversion of the functional groups of the polymer is controlled by the nature of the amine (extent of N-substitution) and type of solvent. Primary and secondary amines are more prone to form stable H-bonded complexes with the polymer, whereas the tertiary amine primarily causes dehydrochlorination of the polymer and the formation of various polyene sequences. Dehydrochlorination prevails in dioxane, whereas substitution and complex formation are dominant in chloroform.