

УДК 541.64:678.745

МЕХАНИЗМ ЦВИТТЕР-ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
4-ВИНИЛПИРИДИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

B. A. Петровская, B. A. Кабанов, B. A. Каргин

Известно, что взаимодействие активного конца растущей цепи с комплементарными частицами (противоионы, компоненты донорно-акцепторного катализитического комплекса и т. п.) играет важную роль в полимеризационных процессах.

В ионной полимеризации, например, скорость реакции и структура макромолекулы зависят от природы противоионов, от сольватации ионных пар и т. д. Недавно установлено, что взаимодействие координационно-ненасыщенных солей с макрорадикалами существенно влияет на реакцию роста при радикальной полимеризации.

В предлагаемой статье приведены факты, показывающие важную роль ионов, адсорбированных у активных центров растущих цепей при цвитеттер-ионной полимеризации 4-винилпиридида (4-ВП) в водных растворах. Этот процесс, как известно, лежит в основе матричного синтеза поли-4-винилпиридида на поликислотах.

Механизм полимеризации, предложенный в работах [1—3], включает стадию химической активации мономера (протонирование 4-ВП); инициирование, выражющееся в образовании цвитеттер-иона



где X — анион, присоединившийся к двойной связи; рост цепи из молекул активированного мономера и, наконец, обрыв путем присоединения протона к активному центру.

Ниже описаны результаты изучения полимеризации 4-ВП в присутствии низкомолекулярных кислот: соляной, серной, бромистоводородной, хлорной, уксусной и муравьиной.

Экспериментальная часть

4-ВП фирмы «Lawson» (Англия) перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с температурой кипения 110/20 м.м. , n_D^{20} 1,5498. Чистый мономер хранили в атмосфере аргона при температуре ниже 0°. Для изменения концентрации анионов в систему вводили неполимеризующие соли соответствующих кислот: NaCl (ч.ч.), Na_2SO_4 (ч.д.а.), CH_3COONa (ч.д.а.), NaClO_4 (ч.д.а.), HCOONa (ч.д.а.).

О скорости полимеризации судили по уменьшению интенсивности поглощения при $\lambda = 260 \text{ мкм}$. Спектрофотометрические измерения проводили с помощью спектрофотометра «Hitachi». Для снятия УФ-спектров использовали тонкослойные цилиндрические кюветы (с зазором около 7 мкм), что позволило работать с достаточно концентрированными растворами 4-ВП и его солей (порядка 0,2 н.). Кинетические кривые записывали непосредственно на спектрофотометре, а затем пересчитывали в координатах $q = ([M]_0 - [M]) / [M]_0 - t$, где $[M]_0$ — начальная концентрация 4-ВП, $[M]$ — концентрация 4-ВП в момент времени t , q — глубина превращения. Величину q можно вычислить, пользуясь измеряемыми значениями оптической плотности D , из следующих соотношений:

$$D_0 = [M]_0 a \varepsilon_1 + [M]_0 (1 - a) \varepsilon_2$$

$$D = [M] a \varepsilon_1 + [M] (1 - a) \varepsilon_2,$$

где D_0 — величина оптической плотности в начальный момент времени, D — текущая оптическая плотность, a — доля протонированного 4-ВП, ϵ_1 и ϵ_2 — соответственно коэффициенты поглощения протонированного и свободного 4-ВП при 260 мкм, равные 12 900 и 1180, l — толщина кюветы. (Поглощением образующегося полимера пренебрегаем, так как коэффициент экстинкции продукта относительно мал.) Тогда

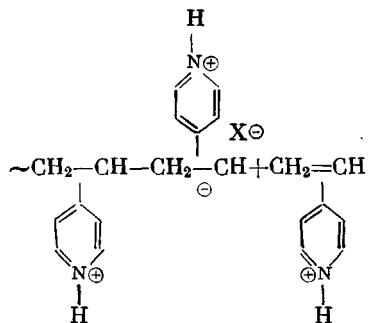
$$([M]_0 - [M]) / [M]_0 = (D_0 - D) / D_0.$$

Кинетические кривые, полученные таким путем в аналогичных опытах, практически полностью воспроизводятся.

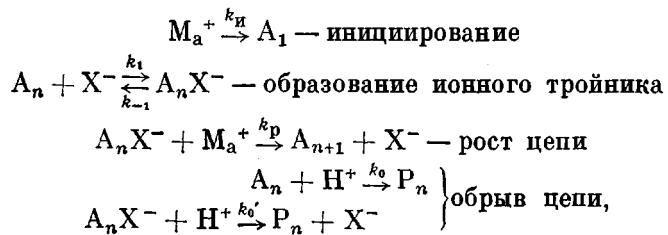
Результаты и обсуждение

Кинетика и механизм полимеризации. На рис. 1 представлены зависимости начальных скоростей полимеризации 4-ВП в водных растворах различных кислот от pH среды. Видно, что эти зависимости, как и в случае матричной полимеризации, имеют отчетливо выраженный экстремальный характер, хотя абсолютные значения скоростей реакции оказываются гораздо ниже (ср. кривые на рис. 2). На рис. 3 приведены зависимости начальных скоростей полимеризации от концентрации 4-ВП в логарифмических координатах, из которых следует, что в отличие от матричной полимеризации реакция в присутствии низкомолекулярных кислот характеризуется третьим порядком по мономеру. Для матричной полимеризации ранее был установлен второй порядок.

Наблюдаемые особенности можно объяснить, приняв, что в исследованных условиях свободный цвиттер-ион практически не может присоединить катион винилпиридиния из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных атомов азота. Акт роста с ощутимой вероятностью происходит лишь в том случае, если цвиттер-ион и анион кислоты (X^-) предварительно образовали тройник путем адсорбции аниона на конце цепи вблизи реакционного центра. Тогда при приближении винилпиридиния к цвиттер-иону возникает квадруполь, т. е. электростатическое отталкивание существенно уменьшается:



Общую кинетическую схему процесса можно записать в следующем виде:



где M_a^+ — активированный мономер (4-винилпиридиний), A_1 — исходный цвиттер-ион (1), образующийся из M_a^+ с константой скорости k_i , A_n , A_{n+1} — макроцвиттер-ионы длиной n и $n+1$ звеньев соответственно, A_nX^- — ионный тройник (2), образующийся с константой скорости k_1 в

результате адсорбции низкомолекулярного аниона X^- цвиттер-ионом A_n и распадающийся с константой скорости k_{-1} . Рост цепи с константой k_p осуществляется только путем присоединения активированного мономера к активному центру A_nX^- . В реакции обрыва, однако, участвуют и цвиттер-ионы A_n и ионные тройники A_nX^- . Каждый из них может присоединить

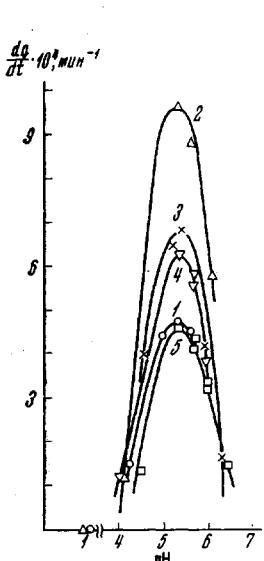


Рис. 1

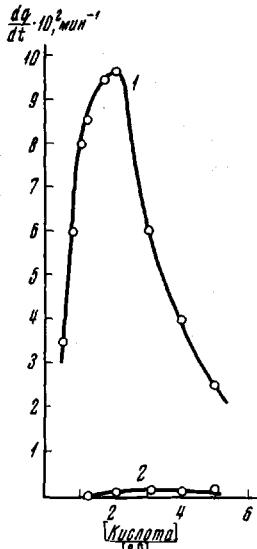


Рис. 2

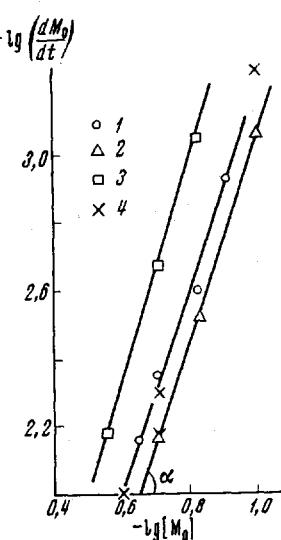


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации 4-ВП от pH среды в присутствии различных кислот при 25°; pH создано добавлением HCl (1); HClO₄ (2); CH₃COOH (3); HBr (4) и H₂SO₄ (5); [ВП] = 0,2 моль/л

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации в присутствии поликариловой (1) и уксусной (2) кислот от мольного соотношения [кислота]/[ВП] при 20°. [ВП] = 0,1 моль/л

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от начальной концентрации мономера в логарифмических координатах при 25°: 1 — HCl; 2 — HClO₄; 3 — H₂SO₄; 4 — CH₃COOH; $\operatorname{tg} \alpha = 3$

протон с константами скоростей k_o и k_o' соответственно. Тогда образуются «мертвые» макромолекулы P_n .

Скорость полимеризации записывается в виде

$$v_p = k_p [A_n X^-] [M_a^+] \quad (3)$$

В стационарном приближении

$$\begin{aligned} \frac{d[A_n X^-]}{dt} &= k_1 [A_n] [X^-] - k_p [A_n X^-] [M_a^+] - k_{-1} [A_n X^-] - \\ &- k_o' [A_n X^-] [H^+] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A_n]}{dt} &= k_u [M_a^+] - k_1 [A_n] [X^-] + k_{-1} [A_n X^-] + k_p [A_n X^-] [M_a^+] - \\ &- k_o [A_n] [H^+] = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

отсюда

$$[A_n X^-] = \frac{k_u k_1 [M_a^+] [X^-]}{k_1 k_o' [X^-] [H^+] + k_{-1} k_o [H^+] + k_p k_o [H^+] [M_a^+] + k_o k_o' [H^+]} \quad (6)$$

Подставляя (6) в (3), получаем

$$v_p = \frac{k_u k_p [M_a^+]^2 [X^-]}{[H^+] \left(K_d k_o + k_o' [X^-] + \frac{k_p k_o}{k_1} [M_a^+] + \frac{k_o k_o'}{k_1} [H^+] \right)} \quad (7)$$

где $K_d = k_{-1} / k_1$ — константа диссоциации ионного тройника. Последние два слагаемых суммы, стоящие в знаменателе, малы по сравнению с двумя первыми, так как $k_1 \gg k_p$ и $[H^+] \ll [X^-]$. Поэтому

$$v_p \approx \frac{k_u k_p [M_a^+]^2 [X^-]}{[H^+] (K_d k_o + k_o' [X^-])} \quad (7')$$

Уравнение (7') может быть использовано для интерпретации экспериментальных данных.

В отсутствие специально добавленной посторонней соли $[M_a^+] = [X^-]$. При достаточно малых концентрациях мономера, когда $K_d k_o \gg k_o' [X^-]$,

$$v_p \approx \frac{k_u k_p [M_a^+]^3}{K_d k_o [H^+]} \quad (7'')$$

Начальную концентрацию винилпиридиния $[M_a^+]$ можно выразить из уравнения, описывающего равновесие между протонированным и непротонированным мономерами:

$$\frac{([M]_0 - [M_a^+]) [H^+]}{[M_a^+]} = K_a, \quad (8)$$

где K_a — константа кислотности винилпиридиния ($pK_a = 5,62$); $[M]_0$ — полная начальная концентрация мономера, т. е.

$$[M_a^+] = \frac{[M]_0 [H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (9)$$

Подставив выражение (9) в уравнение (7), получаем

$$v_p \approx \frac{k_u k_p [M]_0^3}{K_d k_o} \cdot \frac{[H^+]^2}{([H^+] + K_a)^3} \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что в отсутствие специальных добавок реакция характеризуется третьим порядком по мономеру, как и было показано на опыте (рис. 3). Зависимость начальной скорости реакции от pH согласно уравнению (10) носит экстремальный характер. Максимум функции достигается при значении $pH = pK_a - \lg 2 = 5,3$. На рис. 4 сплошной линией изображена теоретическая зависимость приведенной начальной скорости полимеризации от pH-среды. Точками нанесены результаты эксперимента. Как видно, совпадение вполне удовлетворительное.

Согласно уравнению (7'), при увеличении в системе концентрации анионов X^- скорость полимеризации должна возрастать. На опыте это можно осуществить добавлением неполимеризующейся соли той же кислоты, которую использовали для протонирования 4-ВП. При больших концентрациях соли, когда $K_d k_o \ll k_o' [X^-]$, уравнение (7') можно переписать в виде

$$v_p \approx \frac{k_u k_p [M]_0^2}{k_o'} \cdot \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \quad (11)$$

т. е. при больших концентрациях X^- скорость, достигнув некоторого постоянного значения, перестает зависеть от концентрации анионов. На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости начальных скоростей реакций от концентрации анионов в системе. Как и предсказывается теорией, с увеличением концентрации X^- скорость реакции возрастает. При больших концентрациях анионов отчетливо видна тенденция к запределиванию.

Физический смысл этого явления заключается в следующем. С увеличением концентрации X^- в системе все большее число неактивных цвиттер-ионов, адсорбируя анион, превращается в ионные тройники, способные присоединять молекулы активированного мономера. При больших концентрациях X^- , когда практически все цвиттер-ионы, существующие в системе в данный момент времени, оказываются превращенными в активные ионные тройники, скорость реакции достигает максимально возможного зна-

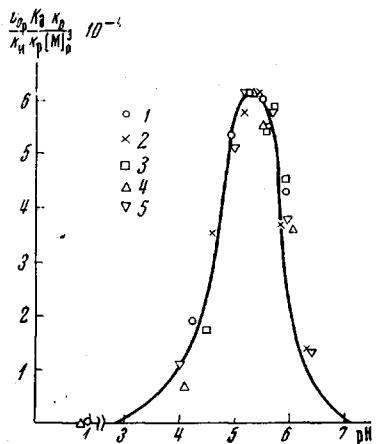


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации в присутствии различных кислот от pH среды при 25°; pH создано добавлением HCl (1); HClO₄ (2); CH₃COOH (3), HBr (4) и H₂SO₄ (5). [ВП] = 0,2 моль/л

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации анионов в системе; [ВП] = 0,2 моль/л:

1 — HCl + NaCl, pH = 5,4; 2 — HClO₄ + NaClO₄, pH = 5,2; 3 — CH₃COOH + CH₃COONa, pH = 5,8; 4 — CH₃COOH + CH₃COONa, pH = 5,8; 5 — HCOOH + HCOONa, pH = 5,6; 6 — H₂SO₄ + Na₂SO₄, pH = 5,6. Температура, °С: 1—3, 5, 6 — 25, 4 — 20°

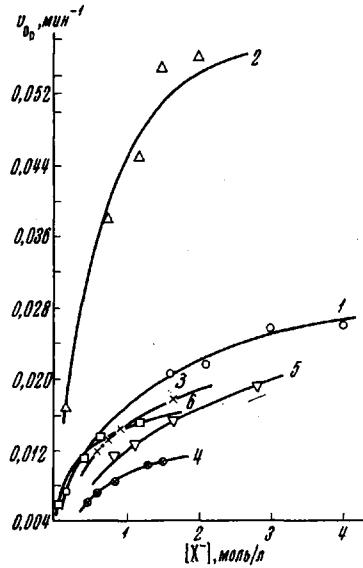


Рис. 5

чения и далее остается постоянной. Из уравнения (11) следует, что порядок реакции по мономеру в достаточно концентрированных солевых растворах должен измениться с третьего на второй. Этот вывод полностью подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 6, на котором на логарифмических координатах изображена зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера в присутствии больших количеств соли в растворе.

При средних значениях X^- для описания экспериментальных данных следует пользоваться уравнением (7'), которое можно записать в виде

$$\frac{1}{v_{0_p}} = \frac{([H^+] + K_a)^2}{[M]_0^2 [H^+]} \cdot \left(\frac{k_o'}{k_{ii} k_p} + \frac{K_d k_o}{k_{ii} k_p} \cdot \frac{1}{[X^-]} \right) \quad (12)$$

Уравнение (12) предсказывает линейную зависимость обратной начальной скорости полимеризации от обратной величины концентрации анионов в системе. На рис. 7 приведены линейные преобразования кривых рис. 5. Из наклона прямых можно вычислить величину $a = k_{ii} k_p / K_d k_o$, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, величину $b = k_{ii} k_p / k_o'$ для различных кислот. Значения этих величин приведены в таблице.

Следует отметить, что значения констант b , которые характеризуют суммарную скорость полимеризации ионными тройниками, для трех из исследованных одноосновных кислот (муравьиной, уксусной и соляной) очень близки. По-видимому, в этих случаях влияние адсорбированного аниона в акте роста цепи в основном имеет электростатическую природу. Несколько иначе обстоит дело в случае хлорной кислоты. Константа b ,

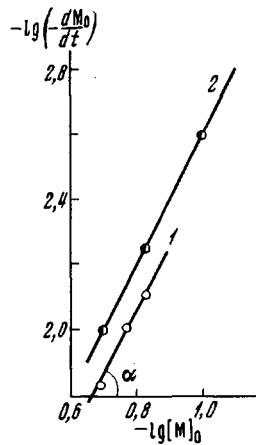


Рис. 6

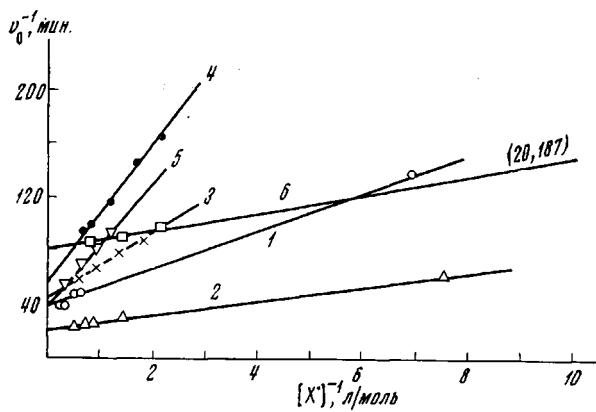


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации от начальной концентрации мономера в концентрированных солевых растворах при 25° в логарифмических координатах ($\operatorname{tg} \alpha = 2$):

1 — $\text{HCl} + \text{NaCl}$ ($\text{pH} = 5.4$; $[\text{NaCl}] = 5 \text{ моль/л}$); 2 — $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} = 5.7$; $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 2 \text{ моль/л}$)

Рис. 7. Зависимость обратной величины начальной скорости полимеризации от обратной концентрации анионов в системе при 25° С. $[\text{ВП}] = 0.2 \text{ моль/л}$ (обозначения см. рис. 5)

определенная из кинетических данных по полимеризации в присутствии перхлорат-анионов, заметно выше. Вполне вероятно, что перхлорат-анионы связываются с пиридиновыми ядрами растущих цепей не только в результате электростатического взаимодействия, а образуют с ними комплексы с частичным переносом заряда. Следствием этого должно быть некоторое перераспределение электронной плотности в цвиттер-ионе, которое может привести к изменению его реакционной способности.

Если принять, что $k_0 \approx k_0'$, можно оценить величины констант диссоциации (K_d) ионных тройников, постулированных выше в качестве активных центров растущих цепей. Полученные значения также приведены в

Кинетические параметры цвиттер-ионной полимеризации 4-винилпиридина в присутствии различных анионов

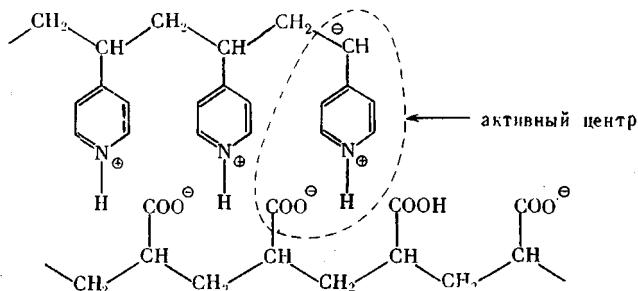
Анион	T, °C	pH в начале реакции	$\frac{k_{ik}k_p}{k_0' \cdot 10^4}, \text{сек}^{-1}$	$\frac{k_{ik}k_p}{k_0 K_d \cdot 10^4}, \text{л/моль} \cdot \text{сек}$	$K_d, \text{моль/л}$
Формиат	25	5,6	2,4	1,6	1,5
Ацетат	25	5,8	2,0	3,4	0,6
Ацетат	20	5,8	1,6	1,6	0,9
Хлорид	25	5,4	2,2	5,6	0,4
Перхлорат	25	5,2	5,1	20,0	0,3
Сульфат	25	5,6	0,9	12,7	0,1

таблице. Отметим, что ионный тройник, образующийся при взаимодействии цвиттер-иона и перхлорат-аниона, характеризуется меньшей константой диссоциации по сравнению с тройниками, включающими другие одновалентные анионы. Возможно, что повышенная прочность комплекса $A_n \cdot ClO_4^-$ обусловлена дополнительным вкладом неэлектростатических взаимодействий. Как и следовало ожидать, двухвалентный сульфат-анион дает более прочные тройники по сравнению с одновалентными анионами.

Цвиттер-ионная матричная полимеризация в свете полученных данных. Уравнение (11), справедливое в условиях, когда практически все цвиттер-ионы растущих цепей связаны с низкомолекулярными анионами, т. е. существуют в виде ионных тройников, по форме совпадает с ранее выведенным уравнением (см. [3, 4]), описывающим зависимость начальной скорости цвиттер-ионной матричной полимеризации 4-ВП на полианионах от концентрации ионов водорода в системе

$$v_{0,p} = \frac{k_{ik} k_p [M]_0^2}{k_0 K_m} \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \quad (13)$$

Это совпадение имеет глубокий физический смысл. При матричной полимеризации в присутствии поликислот растущие макрокатионы поли-4-винилпиридиния все время находятся в контакте с соответствующими полианионами, образуя с ними, благодаря кооперативному взаимодействию, прочные солеобразные комплексы. Таким образом, автоматически создается ситуация, при которой цвиттер-ион каждой растущей цепи постоянно связан с ионогенной группой полианиона, т. е. образует с ней ионный тройник, необходимый, как было только что показано, для осуществления элементарного акта роста:



Понятно, что для того чтобы подобная ситуация возобновлялась после каждого очередного присоединения мономера, необходима структурная комплементарность полимерной матрицы и растущей цепи. Отсюда чувствительность процесса к структуре матриц, продемонстрированная ранее на примере системы 4-ВП — поли-*l*-глутаминовая кислота (в форме α -спирали и в форме статистического клубка). При полном отсутствии структурного соответствия полианиона и поли-4-винилпиридиния матричного эффекта не наблюдается. Это было показано на примере системы 4-ВП — альгиновая кислота [4].

Итак, одна из причин ускоряющего действия полианионов при полимеризации 4-ВП заключается в поддержании постоянного контакта между растущим цвиттер-ионом и ионогенной группой, образующей с ним ионный тройник. Однако, как следует из приведенных выше данных, превращение практически всех цвиттер-ионов в активные ионные тройники, которого можно достичь и в отсутствие полимерных матриц путем добавления избытка низкомолекулярной соли, увеличивает скорость полимеризации всего лишь в несколько раз. В то же время скорость полимеризации 4-ВП на структурно комплементарных полианионах органических поликислот в несколько десятков раз выше, чем в присутствии низкомолекулярных кислот в аналогичных условиях. По-видимому, значительный вклад в увели-

чение скорости вносит, как это было постулировано в работе [3], предварительная адсорбция мономера (4-винилпиридиния) в непосредственной близости от активного центра полимерной цепи, связанной с полимерной матрицей, т. е. образование комплекса между мономерным субстратом и активным центром (в энзимологии подобные комплексы называют комплексами Михаэлиса). Прочность комплекса характеризуется константой Михаэлиса K_m , которая фигурирует в кинетическом уравнении (13). Чем прочнее комплекс, тем меньше K_m , тем выше скорость матричной полимеризации. Величину K_m можно приближенно оценить, воспользовавшись данными работы [3]. Согласно (13), эффективная константа $k_{ikp}/k_0 K_m$, характеризующая скорость полимеризации 4-винилпиридиния на поликарблат-анионах, составляет величину $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль/сек}$. Если принять, что различие в скоростях присоединения 4-винилпиридиния к ионным тройникам, образованным с участием карбоксилатных групп поликарилата и ацетат-анионов, обусловлено только образованием комплекса Михаэлиса в первом случае, т. е. k_{ikp}/k_0' в обоих случаях равны, получаем $K_m \approx 10^{-1} \text{ моль/л}$ при 20° .

О стереоконтроле при цвиттер-ионной полимеризации 4-винилпиридинина в разбавленных водных растворах. Адсорбция аниона вблизи активного центра растущей цепи, необходимая для осуществления элементарного акта присоединения молекулы активированного мономера, по-видимому, влияет и на микроструктуру цепи. Поли-4-винилпиридин, полученный в результате цвиттер-ионной полимеризации, образует кристаллические соли, в частности с хлорной кислотой, что указывает на его стереорегулярность [5]. Обычный «радикальный» поливинилпиридин при взаимодействии с хлорной кислотой не кристаллизуется.

Выводы

1. Изучена кинетика самопроизвольной цвиттер-ионной полимеризации 4-винилпиридиния в разбавленных водных растворах в присутствии различных низкомолекулярных анионов.

2. Предложена кинетическая схема полимеризации, удовлетворительно описывающая экспериментальные данные, и определены некоторые кинетические параметры процесса.

3. Показано, что существенную роль в реакции роста цепи играют анионы, адсорбированные растущими цвиттер-ионами и образующие с ними ионные тройники. Такое строение активного центра, по-видимому, способствует преодолению электростатического отталкивания положительного заряженной молекулы мономера и положительного заряда цвиттер-иона и обеспечивает стереоконтроль в реакции роста цепи.

4. В свете полученных данных высказаны соображения о механизме «матричного эффекта» при описанной ранее полимеризации 4-винилпиридиния в присутствии полианионов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
2. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикесева, О. В. Каргина, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио — Киото, 1966, стр. 11.
3. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 925, 1968.
4. В. А. Кабанов, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968, стр. 50.
5. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., **B10**, 793, 1968.

MECHANISM OF ZWITTER-IONIC POLYMERIZATION
OF 4-VINYLPYRIDINIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS

V. A. Petrovskaya, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

S u m m a r y

Kinetics of spontaneous zwitter-ion polymerization of 4-vinylpyridinium in diluted aqueous solutions in presence of various low molecular weight anions has been studied. The kinetic scheme satisfactory depicting the experimental data has been proposed and some kinetic parameters of the process have been determined. The important role in the reaction belongs to the anions absorbed with propagating zwitter-ions which results in the ion triplets formation. This structure of the active center probably decreases electrostatic repulsion of the positively charged monomer molecule and positive charge of the zwitter-ion and also provides stereocontrol of propagation reaction. Coming from the observed effects, considerations about mechanism of the earlier described «template effect» at polymerization of 4-vinylpyridinium in presence of polyanions have been proposed.
