

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1982

УДК 541.64:547.86

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 10-ВИНИЛФЕНТИАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ $\pi$ -КИСЛОТ

Горшков А. Г., Турчанинов В. Е., Святкина Л. И.,  
Куров Г. Н., Скворцова Г. Г.

Исследована полимеризация 10-винилфентиазина в присутствии антрахинона, *n*-толухинона, *n*-бензохинона, 2,4,7-тринитрофлуоренона, 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана. Установлено, что процесс инициирования полимеризации включает стадии образования донорно-акцепторного комплекса и его диссоциации на ион-радикалы, рекомбинации катион-радикала мономера в дикатион. Рост полимерной цепи происходит по катионному механизму. Определяющее влияние на молекулярные массы полимера оказывает подвижное равновесие ионные пары  $\rightleftharpoons$  макрокатион и природа используемого акцептора. Основным процессом ограничения роста полимерных цепей является реакция передачи цепи на мономер.

Впервые полимеризацию N-виниловых гетероциклических мономеров в присутствии органических акцепторов электрона наблюдали Эллингер [1] и Скотт [2]. Механизм этих процессов до сих пор до конца не выяснен, несмотря на значительное число работ по этому вопросу [3–7].

Ранее нами было показано, что инициаторами полимеризации 10-винилфентиазина (ВФ), протекающей в присутствии тетрацианоэтилена и тетрагалогенбензохинонов, являются продукты химических реакций акцепторов электрона с мономером [8, 9]. В настоящей работе в качестве акцепторов использовали антрахинон (АХ), *n*-толухинон (TX), *n*-бензохинон (BX), 2,4,7-тринитрофлуоренон (THF), 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (ТЦХД). Выбор такого ряда акцепторов определялся прежде всего однотипностью протекающих под их влиянием процессов, отсутствием продуктов побочных химических реакций ВФ с акцепторами электрона, а также возможностью варьирования в широких пределах величины энергии сродства акцептора к электрону [10].

ВФ с содержанием основного продукта 99,86% получали по методике работы [11]. TX (т. пл. 340 К) и BX (т. пл. 388 К) очищали двукратной сублимацией, а ТЦХД (т. пл. 542 К), THF (т. пл. 448 К) и АХ (т. пл. 559 К) дважды перекристаллизовывали из хлорбензола. Ион-радикальную соль K<sup>+</sup>ТЦХД<sup>–</sup> получали по методике работы [12]. Растворители очищали и сушили обычными способами.

Полимеризацию проводили в ампулах, содержимое которых дважды дегазировали в вакууме ( $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па) при замораживании. Раствор мономера (0,5 моль/л) смешивали с находящимся в кармане ампулы акцептором ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и выдерживали 20 ч при 333 К. Образующийся поли-10-винилфентиазин (ПВФ) в ходе реакции легко фракционируется на две основные фракции. Выпавшую в осадок фракцию ( $P_m$ ) отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме (т. размягч. 573–653 К). Из маточного раствора осаждением *n*-гексаном выделяли другую фракцию ( $P_n$ ) ПВФ (т. размягч. 363–423 К,  $M=800–1500$ ).

Опыты со спиревым ловушкой – 2-метил-3-нитрозопропаном (МНП) – проводили в дегазированных ампулах в среде бензола в интервале температур 293–333 К. Контроль за сигналом ЭПР осуществляли в течение 20 ч после смешивания реагентов: [ВФ]= $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л, [THF]= $10^{-2}$  моль/л, [МНП]= $10^{-2}–10^{-4}$  моль/л.

Начальные скорости полимеризации ВФ определяли на полярографе ОН-102 по методике работы [11]. Молекулярные массы олигомеров  $P_n$  находили изотиестическим методом. ИК-спектры полимеров получены в таблетках КBr на спектрометре UR-20, спектры электронного поглощения сняты в ТГФ на приборе «Specord». ПМР-спектры получены в растворе C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> на спектрометре «Tesla BS 487 C», внутренний стандарт – ГМДС. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре TSN-250 «Tomson» с термоприставкой TSN-250-52.

Методом электронной спектроскопии при смешивании растворов ВФ с акцепторами электрона зарегистрированы новые полосы поглощения в видимой области (кроме ТЦХД), отсутствующие в спектрах поглощения

исходных реагентов. Линейная зависимость энергий электронных переходов этих полос с величиной  $E_A$  акцепторов и энергий полос переноса заряда соответствующих π-комплексов фентиазина [13] свидетельствует об образовании между ВФ и акцепторами донорно-акцепторных комплексов π-π-типа (рис. 1).

Исследование кинетики полимеризации ВФ, инициированной ТЦХД, ТНФ, TX и AX, проведенное методом полярографии, показало, что начальные скорости этих реакций увеличиваются с уменьшением энергий полос

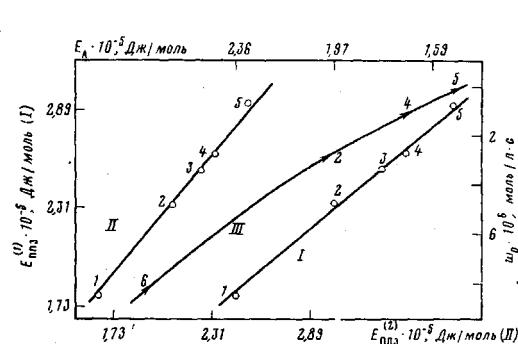


Рис. 1

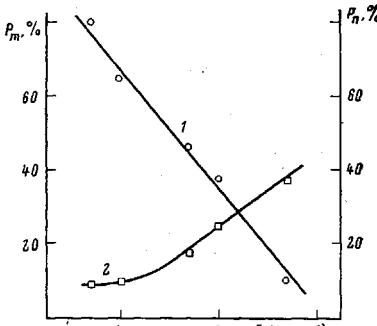


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости: I – энергий полос переноса заряда комплексов ВФ  $E_{ппз}^{(1)}$  от энергий сродства к электрону акцепторов  $E_A$ , II – энергий полос переноса заряда комплексов ВФ  $E_{ппз}^{(1)}$  от энергий полос переноса заряда соответствующих комплексов фентиазина  $E_{ппз}^{(2)}$  ( $[ВФ]=[\text{фентиазин}]=10^{-1}$  моль/л, [акцептор]= $10^{-2}$  моль/л, ТГФ, 298 К), III – начальных скоростей полимеризации ВФ  $W_0$  от  $E_A$  акцепторов ( $[ВФ]=6,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л, [акцептор]= $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ТГФ, 323 К). Акцепторы: n-тетрахлорбензохинон (1), ТНФ (2), БХ (3), TX (4), AX (5), ТЦХД (6)

Рис. 2. Зависимости выходов фракций ПВФ  $P_m$  (1) и  $P_n$  (2) от логарифма концентрации ион-радикальной соли  $K^+TЦХД^-$  ( $[ВФ]=0,5$  моль/л,  $[TЦХД]=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ацетон, 333 К)

переноса заряда комплексов и с ростом  $E_A$  акцепторов (рис. 1). Этот факт свидетельствует, по-видимому, об участии донорно-акцепторных комплексов или продуктов их превращений в ироцессе инициирования.

Для установления природы промежуточных инициирующих частиц данная реакция была изучена методами ЭПР, ингибирующих добавок и спиновых ловушек. Как видно из таблицы, введение в реакционную смесь

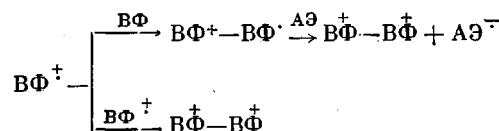
Зависимость выходов фракций  $P_m$  и  $P_n$  ПВФ от природы акцептора, свойств среды и ингибирующих добавок

(I – 2,2,6,6-тетраметил-4-винилоксициперидин-1-оксил,  
II – 2-метил-2-нитрозопропан, III – триэтиламин,  $[ВФ]=0,5$  моль/л,  
[акцептор]=[I]=[II]=[III]= $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 20 ч, 333 К)

Акцептор	Ингибирующая добавка	Выход полимерных фракций, %			
		толуол		ацетон	
		$P_m$	$P_n$	$P_m$	$P_n$
AX	–	5	44	10	52
TX	–	7	30	13	45
БХ	–	9	26	25	41
ТНФ	–	47	26	76	16
ТЦХД	–	34	34	85	5
ТЦХД	I	8	30	62	27
ТЦХД	II	15	8	71	14
ТЦХД	III	–	10	3	29
AX	I	–	22	–	12
AX	III	–	–	–	8

катионного ингибитора практически полностью подавляет процесс полимеризации ВФ, что свидетельствует о катионном механизме роста полимерной цепи. В то же время влияние на выход фракций  $P_m$  и  $P_n$  ПВФ радикальных ингибиторов наводит на мысль об образовании в процессе инициирования активной частицы, проявляющей дуализм химических свойств,— катион-радикала ВФ. Однако обнаружить такой катион-радикал не удалось ни в условиях, выбранных для полимеризации, ни при использовании стандартных методик генерирования ион-радикалов. Зафиксировать катион-радикал и изучить его спектральные характеристики удалось лишь методом наносекундного импульсного фотолиза [14]. Это обстоятельство свидетельствует, по-видимому, об очень высокой реакционной способности в процессе полимеризации ВФ и его катион-радикала. Образующиеся одновременно с катион-радикалом мономера анион-радикалы акцепторов удалось наблюдать лишь в случае сильных  $\pi$ -кислот (ТЦХД и ТНФ) в средах с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью ( $7 \leq \epsilon \leq 38$ ).

Дуализм химических свойств катион-радикалов предполагает возможность полимеризации мономера как по катионному, так и по радикальному механизму. Но отсутствие сополимера стирола с ВФ и (или) его гомополимера при проведении полимеризации ВФ в стироле в присутствии ТЦХД указывает на эффективное подавление радикальной функции катион-радикалов. Учитывая отсутствие в изучаемых процессах продуктов радикальных реакций — сополимеров стирола с ВФ, его гомополимера и продуктов взаимодействия акцепторов электрона с мономером,— можно предположить, что иницирование полимеризации ВФ включает либо рекомбинацию катион-радикалов мономера с образованием дикатиона, либо образование блок-катион-радикала [15] с последующим окислением  $\alpha$ -радикала:



где АЭ — акцептор электрона.

Наличие в спектрах ПМР фракций  $P_n$  сигналов протонов фрагмента  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  в области 1,54 м.д. свидетельствует в пользу данного предположения. Исследование методом ЭПР полимеризации ВФ, инициированной ТНФ в присутствии спиновой ловушки — МНП, показало, что стабильные  $N$ -окисные радикалы (продукты реакции МНП с  $\alpha$ -радикалами ВФ) в этих условиях не образуются. Это указывает скорее на радикальную рекомбинацию катион-радикалов с образованием дикатиона.

Существование свободных ионов предполагает наличие на стадии инициирования и роста цепи равновесия между макрокатионом и его ионной пары с анион-радикалом. В таком случае уменьшение диссоциирующей способности среды должно приводить к сдвигу равновесия в сторону менее реакционной ионной пары [16], а увеличение — в сторону более реакционноспособного макрокатиона и, следовательно, к существенному изменению ММР полимера в зависимости от выбранных условий. Как видно из таблицы, выход и соотношение полимерных фракций  $P_m$  и  $P_n$  ПВФ действительно в значительной степени определяются полярностью среды и, кроме того,  $E_A$  акцептора. Максимальные выходы ПВФ с большой молекулярной массой (фракция  $P_m$ ) получены при инициировании реакции сильным акцептором электрона в полярных средах и, вероятно, обусловлены наличием в реакционной смеси свободного макрокатиона. Реакции ионных пар приводят, по-видимому, к образованию низкомолекулярных фракций  $P_n$ .

С целью проверки данного предположения была изучена полимеризация ВФ в присутствии ТЦХД и его ион-радикальной соли ( $\text{K}^+\text{TЦХД}^-$ ). Добавка к реакционной смеси соли  $\text{K}^+\text{TЦХД}^-$ , легко диссоциирующей в полярных средах на свободные ионы, должна привести к сдвигу равновесия в сторону ионной пары, и следовательно, к уменьшению выхода фрак-

ций  $P_m$  полимера и увеличению содержания в конечных продуктах олигомерных фракций  $P_n$ . Как видно из рис. 2, сделанное предположение убедительно подтверждается экспериментальными результатами.

Ингибирование полимеризации ВФ в присутствии агентов передачи цепи (диэтиловый эфир, этанол) указывает, что основным процессом ограничения роста полимерных цепей является реакция передачи цепи на мономер. Анализ концевых групп в олигомерных  $P_n$ -фракциях ПВФ, проведенный методами ПМР и ИК-спектроскопии, подтверждает этот вывод. В ИК-спектрах этих фракций наблюдается поглощение при 1620–1700  $\text{см}^{-1}$ , характерное для концевых C=C связей макромолекул [17]. ПМР-спектры ПВФ с  $M=1200$  характеризуются наличием сигналов протонов CH=CH-групп в области 5,84 м.д. и метильных групп в области 1,25 м.д.

Таким образом, в результате проведенных в данной работе исследований установлено, что инициирование полимеризации ВФ включает стадии образования донорно-акцепторного комплекса, его ионогенной диссоциации и рекомбинации катион-радикала мономера в дикатион. Развитие полимерной цепи происходит по катионному механизму, а ограничение — за счет передачи активного центра на мономер. Определяющее влияние на ММ полимерных продуктов оказывает подвижное равновесие ионные пары=макрокатион и природа используемого акцептора.

Большое разнообразие механизмов полимеризации N-виниловых гетероциклических мономеров [1–9], связано, по-видимому, с многопланностью химических превращений донорно-акцепторных комплексов, направления которых в серии с единым донором определяются в основном химической природой акцептора. Поэтому, на наш взгляд, для установления общих закономерностей и сопоставления количественной информации о таких реакциях необходимо в первую очередь детальное изучение их механизма для каждой конкретной системы мономер — акцептор — растворитель.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ellinger L. P. Chem. Ind., 1963, № 51, p. 1982.
2. Scott H., Miller G. A., Labes M. M. Tetrahedron Letters, 1963, № 17, p. 1073.
3. Ellinger L. P. In: Advances in macromolecular chemistry. L.—N. Y.: Academic Press, 1968, v. 1, p. 169.
4. Гейлорд Н. Дж. Успехи химии, 1972, т. 41, № 6, с. 1067.
5. Nakamura T., Soma M., Onishi T., Tamura K. Makromolek. Chem., 1970, v. 135, № 5, p. 241.
6. Natsume T., Noshimura M., Fujimatsu M., Shimuzu M., Shirota G., Hirata H., Kusabayashi S., Mikawa H. Polymer J., 1970, v. 1, № 2, p. 181.
7. Fujimatsu M., Shirota G., Hirata H., Kusabayashi S., Mikawa H. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 9, p. 2083.
8. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куров Г. Н., Скворцова Г. Г. Ж. орган. химии, 1979, т. 15, № 4, с. 767.
9. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куров Г. Н., Скворцова Г. Г. Ж. орган. химии, 1980, т. 16, № 12, с. 2368.
10. Кампар Б. Э., Нейланд О. Я. Успехи химии, 1977, т. 46, № 6, с. 945.
11. Куров Г. Н., Троценко Л. И., Гайниева Л. Л., Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 66.
12. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Mahler W., Benson R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 17, p. 3374.
13. Dwivedi P. C., Guradath K. Rao, Bhat S. N., Rao C. N. R. Spectrochim. acta, 1975, v. 31A, № 2, p. 129.
14. Петрушенко К. В., Турчанинов В. К., Вокин А. И., Горшков А. Г., Фролов Ю. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 12, с. 2839.
15. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977. 183 с.
16. Winstein S., Klinedinst Paul E. Jr., Robinson G. C. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 4, p. 885.
17. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966. 43 с.

POLYMERIZATION OF 10-VINYL PHENTHIAZINE IN THE PRESENCE  
OF ORGANIC  $\pi$ -ACIDS

*Gorshkov A. G., Turchaninov V. K., Svyatkina L. I.,  
Kurov G. N., Skvortsova G. G.*

S u m m a r y

The polymerization of 10-vinyl phenthiazine in the presence of anthraquinone, *p*-toluquinone, *p*-benzoquinone, 2,4,7-trinitrofluorenone and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane has been studied. The process of the initiation of polymerization is shown to include the stages of the formation of the donor-acceptor complex, its dissociation up to ion-radicals and the recombination of monomer cation-radical into dication. The growth of the polymer chain proceeds following the cationic mechanism. The molecular mass of a polymer is mainly affected by the mobile equilibrium ionic pairs  $\rightleftharpoons$  macrocation and by the nature of acceptor used. The main process of the limitation of the growth of polymer chains is the chain transfer reaction to monomer.