

УДК 541.64:547

## О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 10-ВИНИЛФЕНОТИАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАГАЛОИДБЕНЗОХИНОНОВ В БЕНЗОЛЕ

*Турчанинов В. К., Горшков А. Г., Ларин М. Ф.,  
Скворцова Г. Г.*

Показано, что полимеризация 10-винилфенотиазина в присутствии тетрагалоидбензохинонов – автокаталитический процесс. Полимеризацию катализирует галоидводород, образующийся при взаимодействии мономера с инициатором. Найдены значения констант скорости роста в реакциях 10-винилфенотиазина с *n*-броманилом и *n*-хлоранилом.

Полимеризация винильных гетероциклических мономеров в присутствии галоидбензохинонов имеет ряд особенностей, которые отличают ее от полимеризации, инициируемой переносом заряда. Так, образование полимера в реакции 1-винилиндола с *n*-хлоранилом [1] и 9-винилкарбазола с *n*-иоданилом [2] предшествует длительный индукционный период. При замене *n*-иоданила на *n*-хлоранил или *n*-броманил процесс полимеризации 9-винилкарбазола значительно ускоряется [3]. Существенные отличия наблюдаются и в составе конечных продуктов. Например, при полимеризации 9-винилкарбазола в присутствии *n*-хлоранила или *n*-броманила кроме поли-9-винилкарбазола образуется карбазол [3]. Инициирование полимеризации 10-винилфенотиазина тетрагалоидбензохинонами вообще не приводит к образованию гомополимера. В этом случае паряду с фенотиазином выделены полимеры, содержащие в углеводородной цепи участки с различным числом сопряженных связей C=C [4].

Представленные выше факты свидетельствуют, на наш взгляд, об однотипном механизме инициирования и роста полимерной цепи при полимеризации N-винильных гетероциклических мономеров в присутствии галоидбензохинонов. Детальные исследования особенностей этих реакций в литературе отсутствуют. В настоящей работе изучена кинетика и механизм полимеризации 10-винилфенотиазина (ВФ) в присутствии катализических количеств *n*-хлоранила (ХА), *n*-броманила (БА) и *n*-фторанила (ФА).

ВФ получали по методикам работ [5, 6] в высококонцентрированных растворах KOH в ДМСО. Мономер содержал 99,86% основного вещества. Тетрагалоидбензохиноны очищали от кислых примесей по методике, описанной в работе [3].

Кинетику полимеризации ВФ и закономерности образования фенотиазина в реакционной смеси исследовали путем непрерывной регистрации во времени интенсивности сигналов протонов винильной группы или гетероцикла в спектре ПМР на спектрометре «Tesla BS 487C» (80 мГц) в интервале температур 296–308 К. В качестве растворителя использовали C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Кинетику накопления 2-[2-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон)в vinyl]фенотиазина (ФХХ) и 2-[2-(3,5,6-трибром-1,4-бензохинон)в vinyl]фенотиазина (ФБХ) изучали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в бензole при 276 К в кварцевых кюветах (1 и 4 см). Диапазон времен, концентраций реагентов и оптических плотностей выбирали с таким расчетом, чтобы можно было преебречь поглощением конечных продуктов – фенотиазиновых полимеров и продуктов замещения двух атомов галоида в ХА и БА, имеющих максимумы поглощения при 658 и 662 нм соответственно. Кинетические кривые получены методом непрерывной регистрации оптической плотности в максимумах поглощения ФХХ и ФБХ при 694 и 714 нм соответственно. Из изменяющихся во времени значений оптической плотности вычитали начальную оптическую плотность, обусловленную поглощением донорно-акцепторных комплексов.

Полимеризацию 3 г (0,5 M) ВФ в присутствии 0,0568 г (5·10<sup>-3</sup> M) БА проводили в ацетоне при 293 К в течение 5 мин. Полученную реакционную смесь выливали в избыток *n*-гексана. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выделено 1 г (33,3%) поли-10-винилфенотиазина (ПВФ) в виде белого порошка, имеющего температуру размягчения 398–416 К и *M*=1500. При увеличении времени и температуры полимеризации ВФ (20 ч, 333 К) получали полимеры, содержащие в углеводородной цепи фрагменты сопряженных связей C=C [4].

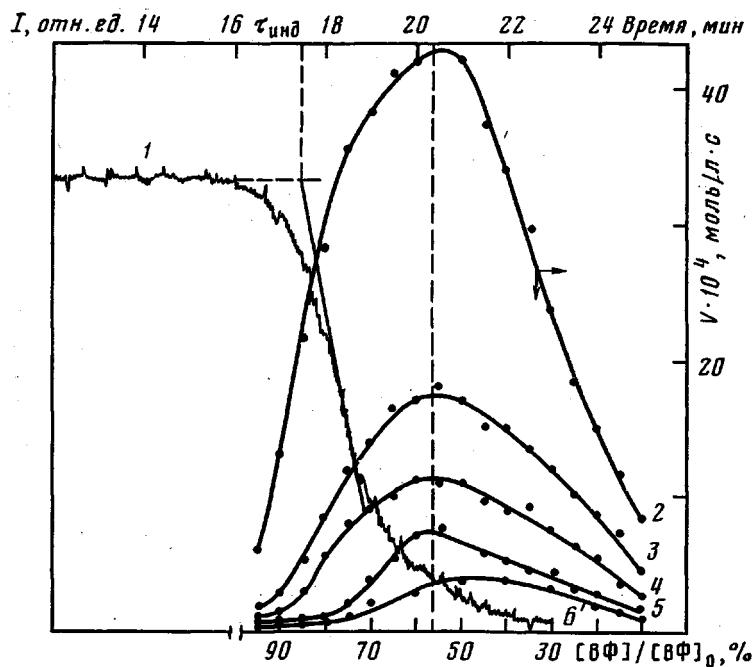
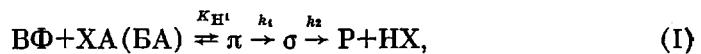


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая (1) и характер изменения скорости реакции ВФ с ХА в  $C_6D_6$ ;  $[VPh]=0,55$  (2),  $0,37$  (3),  $0,31$  (4),  $0,24$  (5),  $0,17$  моль/л (6);  $[XA]=1,35 \cdot 10^{-2}$  моль/л.  $\tau_{инд}$  соответствует условиям (2)

Методом ПМР установлено, что изучаемые реакции имеют все признаки автокаталитического процесса [7]. Так, полимеризации ВФ предшествует значительный индукционный период ( $\tau_{инд}=3-40$  мин). Скорость процесса проходит через максимум при достижении  $\sim 50\%$  конверсии мономера (рис. 1). Величины  $\tau_{инд}$  обратно пропорциональны концентрациям реагентов в степени  $\sim 1/3$ , что исключает примесную природу периода индукции [8]. Отмечена сильная зависимость  $\tau_{инд}$  от природы атома галоида в молекуле хиона. Для реакции ВФ с БА величина  $\tau_{инд}$  в  $\sim 70$  раз меньше, чем в случае ХА. Полимеризация ВФ в присутствии ФА в тех же условиях вообще не имеет ярко выраженного участка автоускорения и проходит с постоянной скоростью.

Ранее [4, 9] было установлено, что при взаимодействии ВФ с тетрагалоидбензохинонами происходит реакция замещения терминального водородного атома винильной группы тригалоидбензохиноновым остатком с элиминированием галоидводорода по схеме



где  $\pi$  — внешний донорно-акцепторный комплекс;  $\sigma$  —  $\sigma$ -комплекс;  $P$  — продукт замещения;  $HX$  — галоидводород;  $K_h$  — наблюдаемая константа равновесия.

Нестационарность полимеризации ВФ во времени связана, вероятно с тем, что реакция идет при переменной возрастающей концентрации нового инициатора — галоидводорода, образующегося в реакции замещения.

Для проверки этого предположения полезно было сопоставить величины индукционных периодов и скоростей образования продуктов замещения ВФ при различных концентрациях реагентов. За индукционный период происходит лишь незначительное превращение мономера ( $\sim 3\%$ ), поэтому кинетика накопления этих соединений была изучена методом электронной спектроскопии. Оказалось, к сожалению, что даже на начальных участках кинетических кривых невозможно выбрать отрезок с постоянной скоп-

ростью (рис. 2). В качестве параметра для сопоставления было выбрано время  $\tau_{\text{пост}}$ , за которое происходит образование одинаковой во всех случаях концентрации продуктов замещения ВФ ( $7,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

Из рис. 3 видно, что  $\tau_{\text{инд}}$  и  $\tau_{\text{пост}}$  связаны между собой линейно. Это доказывает, что автокаталитический характер изучаемых процессов действительно обусловлен образованием нового «истинного» инициатора полимеризации мономера — галоидводорода. Дополнительным подтверждением этого является тот факт, что введение в реакционную смесь малых добавок сухого HCl ( $>10^{-4}$  моль/л) полностью снимает индукционный период полимеризации ВФ под влиянием ХА. Конечные продукты реакции ВФ с ХА или с сухим HCl в бензоле — идентичные по структуре полимеры и фено-тиазин [4].

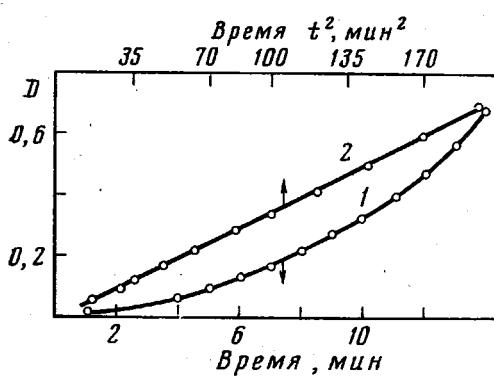


Рис. 2

Рис. 2. Кривая образования ФХХ ( $\lambda_{\text{макс}} 694 \text{ нм}$ ) (1) и ее линейная анаморфоза (2);  $C_6D_6$ ; 296 К;  $[V\Phi] = 0,2 \text{ моль/л}$ ;  $[XA] = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

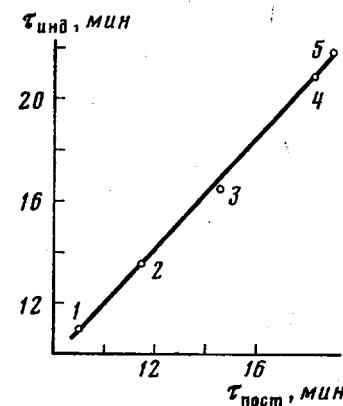


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\tau_{\text{инд}}$  от  $\tau_{\text{пост}}$  (времени образования ФХХ);  $C_6D_6$ ; 296 К;  $[V\Phi] = -0,3 \text{ моль/л}$ ;  $[XA] = 1,3 \cdot 10^{-2}$  (1),  $8,6 \cdot 10^{-3}$  (2),  $6 \cdot 10^{-3}$  (3),  $3,3 \cdot 10^{-3}$  (4),  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л (5)

Сильная зависимость  $\tau_{\text{инд}}$  от природы атома галоида в тетрагалоидбензохинонах может объясняться различием в скоростях реакций замещения и активностях соответствующих галоидводородов. С целью выяснения данного обстоятельства нами проведено количественное исследование кинетики образования продуктов замещения. Для этого схема (I) была проанализирована в предположении о постоянстве концентраций находящегося в избытке донорного мономера. За время, сопоставимое с  $\tau_{\text{инд}}$ , это условие хорошо выполняется. Если удовлетворяются требования, наложенные ранее на диапазон времен и концентраций, то изменение во времени интересующих нас компонент реакционной смеси полностью описывается двумя дифференциальными уравнениями, уравнением материального баланса и условием псевдостационарности

$$\begin{aligned} d[\sigma]/dt &= k_1[\pi] - k_2[\sigma] \\ d[P]/dt &= k_2[\sigma] \\ [A] &= [A_0] - [\pi] - [\sigma] - [P] \\ [\pi] &= K_{\pi}^{-1}[D_0][A], \end{aligned} \tag{1}$$

где  $[D_0]$  и  $[A_0]$  — начальные концентрации ВФ и тетрагалоидбензохинонов;  $[A]$  — текущая концентрация тетрагалоидбензохинонов;  $[P]$  — концентрация продуктов реакции замещения;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости соответствующих стадий.

Ранее отмечалось, что на кинетических кривых нет участка со стационарной скоростью. По этой причине мы стремились получить кинетическое уравнение в интегральном виде. Решением системы уравнений (1) при

начальных условиях

$$\sigma|_{t \rightarrow 0} = 0, \quad \frac{d\sigma}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = \frac{k_1 K_n^{-1} [D_0] [A_0]}{K_n^{-1} [D_0] + 1}$$

будет

$$[P] = \frac{k_1 k_2 K_n^{-1} [D_0] [A_0]}{k_2 (K_n^{-1} [D_0] + 1) - k_2 K_n^{-1} [D_0]} \left\{ \frac{1}{\beta} [1 - \exp(-\beta t)] - \frac{1}{k_2} [1 - \exp(-k_2 t)] \right\}, \quad (2)$$

где

$$\beta' = \frac{k_1 K_n^{-1} [D_0]}{K_n^{-1} [D_0] + 1}$$

Уравнение (2) трудно применить в общем виде. Поэтому из экспериментальных кривых была найдена аналитическая форма зависимости концентрации замещенных ВФ от времени в диапазоне, сравнимом с  $\tau_{\text{инд}}$

Таблица 1

Кинетические параметры образования ФХХ (I) и ФБХ (II) в С<sub>6</sub>D<sub>6</sub>  
([XA]=1,25·10<sup>-2</sup> моль/л, [BA]=1,67·10<sup>-3</sup> моль/л, 296 К)

Соединение	Время, мин	$K_n^1$ , л/моль	$k_1 \cdot k_2 \cdot 10^8$ , с <sup>-2</sup>
I	7	2,0	7,0
	9	1,9	6,4
	10	1,9	6,4
	11	2,0	5,7
	12	2,0	5,5
II	4	1,8	50,0
	5	1,6	42,0
	6	1,3	40,0
	7	1,6	30,0
	8	1,3	31,0

(рис. 2). Предположением о малости показателей экспонент в этом диапазоне уравнение (2) легко сводится к экспериментально наблюдаемой зависимости от времени

$$[P_1] = [P] (0 \leq t \leq \tau_{\text{инд}}) = \frac{k_1 k_2 K_n^{-1} [D_0] [A_0]}{K_n^{-1} [D_0] + 1} \cdot \frac{t^2}{2} \quad (3)$$

Уравнение (3) можно преобразовать к виду, удобному для анализа экспериментальных данных

$$\frac{a_1}{[D_0]} + b_1 = \frac{1}{D}, \quad (4)$$

где  $a_1 = \frac{1}{k_1 k_2 K_n^{-1} [A_0] \varepsilon l t^2}$ ,  $b_1 = \frac{1}{k_1 k_2 [A_0] \varepsilon l t^2}$ ,  $D$  — оптическая плотность

в максимуме поглощения,  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции,  $l$  — длина оптического пути.

Уравнение (4) может быть использовано для получения численных значений  $K_n^1$  и произведения  $k_1 \cdot k_2$ , определяющих скорость образования продуктов замещения ВФ и галоидводородов. Найденные значения (табл. 1) показывают, что при примерно равных  $K_n^1$  образование продуктов замещения в реакции ВФ с БА происходит гораздо быстрее, чем соответствующая реакция с ХА.

Кроме того, уменьшение  $\tau_{\text{инд}}$  в случае БА может быть обусловлено увеличением скорости полимеризации. Действительно, методом ПМР установлено, что скорости полимеризации ВФ в присутствии ФА, ХА или БА, взятых в соотношении 10=15:1, сильно различаются. Так, реакция с ФА не проходит до конца и останавливается на 60—70% конверсии мономера. Фенотиазин и сопряженные полимеры в этой реакции образу-

ются одновременно с расходованием ВФ (рис. 4). В реакциях с БА и ХА наблюдается запаздывание в образовании фенотиазина по сравнению с расходованием мономера. В реакции с БА это запаздывание очень существенно. Последнее обстоятельство позволило выделить продукт — поли-10-винилфенотиазин, образующийся непосредственно после исчезновения мономера.

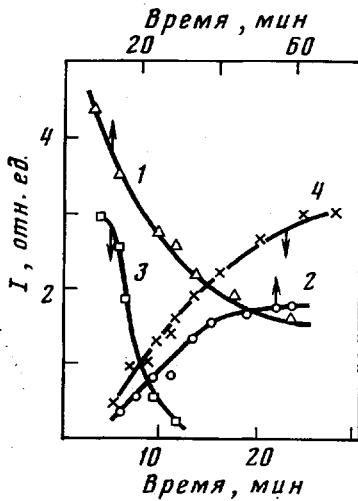


Рис. 4

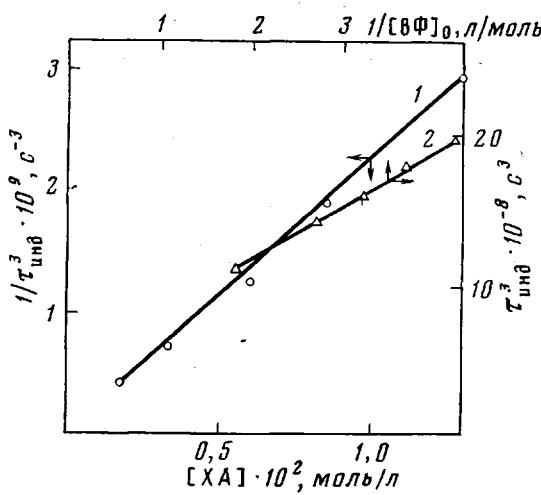


Рис. 5

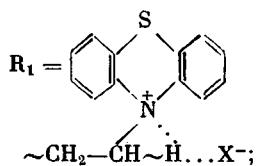
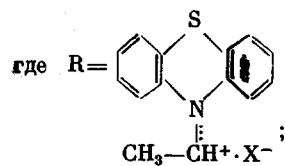
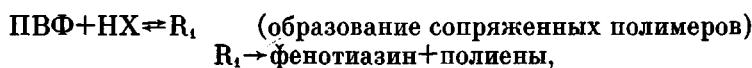
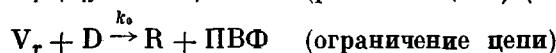
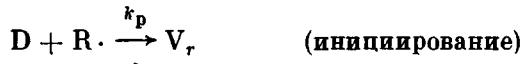
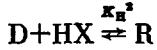
Рис. 4. Изменение во времени интенсивности сигналов протонов винильной группы ВФ ( $\delta=4,06$  м.д.) (1, 3) и протонов фенотиазина ( $\delta=5,26; 5,8; 5,9$  и  $6,7$  м.д.) (2, 4) в спектре ПМР;  $C_6D_6$ ; 303 К; 1, 2 — ФА; 3, 4 — ХА

Рис. 5. Зависимости индукционного периода от концентрации акцептора (1) и мономера (2);  $C_6D_6$ ; 303 К

Факт образования гомополимера ВФ в качестве промежуточного продукта свидетельствует о том, что процесс полимеризации, по крайней мере в случае с БА, является самым быстрым, и именно он обусловливает появление второго «взрывного» участка на кинетической кривой.

Общую схему полимеризации ВФ в присутствии тетрагалоидбензохинонов можно представить следующим образом:

образование инициатора по схеме (I)



$K_n^2$  — наблюданная константа равновесия;  $k_p$  — константа скорости роста цепи;  $k_o$  — константа скорости ограничения цепи;  $[V_r]$  — концентрация активных центров.

Анализ схемы (II) в общем виде сложен и не дает практически полез-

ных результатов. Однако запаздывание образования полиенов позволяет считать, что наблюдаемая кинетика определяется в основном процессом образования ПВФ и концентрация активных центров на ранних этапах зависит только от скорости накопления галоидводорода и константы равновесия  $K_n^2$ . В этих условиях легко получить два асимптотических решения: при  $0 \leq t \leq \tau_{\max}$  и при больших  $t$ .

При  $0 \leq t \leq \tau_{\max}$

$$\begin{aligned} [\text{P}](t) &= Q \frac{t^2}{2} \\ [\text{HX}] &= \frac{[\text{P}](t)}{K_n^2[\text{D}]+1} \\ \sum_i [\text{V}_i] &= K_n^2[\text{D}][\text{HX}] \\ d \ln[\text{D}]/dt &= -k_p \sum_i [\text{V}_i], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $Q = \frac{k_1 k_2 K_n^{-1} [\text{D}_0] [\text{A}_0]}{K_n^{-1} [\text{D}_0] + 1}$ ,  $\tau_{\max}$  — время достижения максимальной скорости;  $[\text{D}]$  и  $[\text{HX}]$  — текущие концентрации мономера и галоидводорода;  $\sum_i [\text{V}_i]$  — суммарная концентрация активных центров.

Решение системы (5) при начальных условиях  $[\text{D}]|_{t=0} = [\text{D}_0]$  и дополнительном условии  $K_n^2 \cdot [\text{D}_0] \geq 1$  будет

$$[\text{D}] = [\text{D}_0] \exp \left( -k_p Q \frac{t^3}{6} \right) \quad (6)$$

или

$$\sqrt[3]{6 \ln \frac{[\text{D}_0]}{[\text{D}]}} = \sqrt[3]{k_p Q} t$$

Положение максимума скорости найдено из  $d^2[\text{D}]/dt^2 = 0$ :

$$\tau_{\max} = \sqrt[3]{\frac{4}{k_p Q}} \quad \text{и} \quad [\text{D}]_{\max} = 0,52 [\text{D}_0].$$

Из положения максимума легко найти уравнение касательной к этой точке

$$[\text{D}] = 1,56 [\text{D}_0] - 0,655 [\text{D}_0] \sqrt[3]{k_p Q} t$$

Отсюда при  $[\text{D}] = [\text{D}_0]$  и  $t = \tau_{\max}$  имеем

$$\tau_{\max}^3 = b_2 + \frac{a_2}{[\text{D}_0]}, \quad \tau_{\max}^{-3} = \alpha [\text{A}_0], \quad (7)$$

где

$$a_2 = \frac{0,625}{k_1 k_2 k_p K_n^{-1} [\text{A}_0]}, \quad b_2 = \frac{0,625}{k_1 k_2 k_p [\text{A}_0]}, \quad \alpha = 1,6 k_p k_1 k_2 \frac{K_n^{-1} [\text{D}_0]}{K_n^{-1} [\text{D}_0] + 1}.$$

Из рис. 1 видно, что скорость полимеризации действительно достигает максимума между 50–60% конверсии мономера,  $\tau_{\max}$  подчиняется найденным закономерностям (рис. 5).

При больших  $t$

$$\begin{aligned} [\text{P}](t) &\rightarrow [\text{A}_0] \\ d[\text{D}]/dt &= -k_p \frac{K_n^2 [\text{D}]^2}{K_n^2 [\text{D}] + 1} \end{aligned} \quad (8)$$

После интегрирования при произвольно выбранных начальных усло-

виях  $t=t_{\max}$ ,  $[D]=[D]_{\max}$  имеем

$$\ln \frac{[D]}{[D_0]} = b_3 - a_3 t, \quad (9)$$

где  $a_3 = k_p \frac{0.56 K_b^2 [D_0] [A_0]}{0.56 K_b^2 [D_0] + 1}$ ,  $b_3 = a_3 \tau_{\max} + \ln 0.56$ .

Уравнения (6) — (9) могут быть использованы для вычисления констант  $k_p$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $K_b^1$ ,  $K_b^2$ . Однако приближения, сделанные при выводе уравнения (9), слишком грубые, и поэтому мы использовали его только для оценки области применимости уравнения (6). Анализ показал, что уравнение (6) можно применять к участку кинетической кривой, расположенному только до точки максимального наклона.

Таблица 2  
Кинетические характеристики процесса полимеризации ВФ в  $C_6D_6$  при 296 К

Акцептор	$K_b^1$ , л/моль	$k_1 \cdot k_2 \cdot 10^6$ , 1/с <sup>2</sup>	$k_p \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot 10^4$ , л/моль·10 <sup>3</sup>	$k_p$ л/моль·с
БА	$1.51 \pm 0.1$	$38.6 \pm 3.7$	$235 \pm 16$	$609 \pm 17$
ХА	$1.97 \pm 0.03$ $(2.3 \pm 0.1)^*$	$6.2 \pm 0.28$	$3 \pm 0.5$	$49 \pm 6$

\* Рассчитано по уравнению Бенеши — Гильдебранта.

Из логарифмической формы уравнения (6) найдена величина  $k_p \cdot k_1 \cdot k_2$ . Используя величины  $k_1 \cdot k_2$  и  $k_p \cdot k_1 \cdot k_2$ , легко найти численные значения констант скорости роста (табл. 2). Оказалось, что  $k_p$  в случае БА более чем на порядок превосходит  $k_p$  в реакции с ХА. Известные значения  $k_p$  для процессов роста свободного макрокатиона лежат в области  $10^3$  —  $10^6$  л/моль·с [10] и значительно превосходят величины  $k_p$ , найденные для изучаемого процесса. Низкая абсолютная величина  $k_p$  (в нашем случае зависимость  $k_p$  от природы галоида в хиноне) и найденная нами ранее зависимость ММ полимерных фракций с малым содержанием сопряженных участков от полярности среды [9] позволяют считать, что растущей частицей при полимеризации ВФ под влиянием тетрагалоидбензохинонов в бензоле является ионная пара макрокатион — ион галоида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nomori H., Hatano M., Kambara S. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, № 9, p. 623.
2. Scott H., Miller G. A., Lubes M. M. Tetrahedron Letters, 1963, № 17, p. 1073.
3. Natsuzite T., Nishimura M., Fujimatsu M., Shimizu M., Shirota G., Hirata H., Kusabayashi S., Mikawa H. Polymer J., 1970, v. 1, № 2, p. 181.
4. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куроев Г. Н., Скворцова Г. Г. Ж. орган. химии, 1980, т. 16, вып. 11, с. 2368.
5. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Корыстова С. И., Васильев А. Н., Балабанова Л. Н. Химия гетероциклич. соед., 1977, № 2, с. 213.
6. Куроев Г. Н., Троценко Л. И., Гайнцева Л. Л., Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 66.
7. Эмануэль Н. М., Кноре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976, с. 282.
8. Ениколопян Н. С., Маркевич М. А., Кочетов Е. В. Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973, с. 160.
9. Горшков А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: Ин-т орган. химии СО АН СССР, 1981, с. 72.
10. Дженкинс А., Ледвис А. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 315.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию 30.III.1982

#### ON THE MECHANISM OF POLYMERIZATION OF 10-VINYLPHENOTHIAZINE IN THE PRESENCE OF BENZOQUINONES TETRAHALIDE IN BENZENE Turchaninov V. K., Gorshkov A. G., Larin M. F., Skvorzova G. G.

##### Summary

The polymerization of 10-vinylphenothiazine in the presence of benzoquinones tetrahalide is shown to be the autocatalytic process. The polymerization is catalyzed by hydrogen halide being formed as a result of interaction of the monomer with initiator. The values of rate constants of chain propagation for reactions of 10-vinylphenothiazine with *p*-bromanil and *p*-chloranil are found.