

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVI

1984

№ 4

УДК 541.64:547 (864+672+835.1)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ФЕНАЗИНА, АКРИДИНА И АНТРАЦЕНА В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Дрозденко И. В., Долидзе И. А., Усачева М. Н.,  
Дилунг И. И.

Проведено сравнительное исследование инициирующей способности возбужденных молекул феназина, акридина, антрацена в реакции полимеризации бутилметакрилата в ТГФ. С применением спектрофотометрических методов и импульсного возбуждения изучено взаимодействие возбужденных молекул инициатора с молекулами растворителя и мономера и предложена кинетическая схема процессов генерации первичных радикалов, инициирующих полимеризацию.

Известно, что возбужденные молекулы феназина и акридина хорошо восстанавливаются протонодонорными растворителями [1, 2]. Установлен радикальный механизм реакции восстановления в отсутствие кислорода. Имелось основания [3] ожидать, что эти соединения в присутствии доноров протона будут активными инициаторами фотополимеризации.

Для выяснения механизма фотополимеризации в присутствии гетероароматических соединений в настоящей работе проведено сравнительное изучение инициирующей способности ряда изоэлектронных соединений — антрацена, акридина, феназина. По мере увеличения числа гетероатомов азота в этих соединениях возрастает способность к восстановлению [4].

Растворителем служил ТГФ, в котором наибольший квантовый выход фотовосстановления рассматриваемых соединений [1, 2]. В качестве мономера использовали бутилметакрилат (БМА). Полимеризацию проводили при 26° при облучении ксеноновой лампой ДКСШ-1000 через светофильтр УФС-4. Исследуемые растворы освобождали от кислорода воздуха путем откачки на высоковакуумной установке до остаточного давления  $10^{-5}$  тор. Скорость полимеризации определяли с помощью дилатометра [5]. Спектральные изменения в системе регистрировали спектрофотометром «Specord UV-Vis». Кинетику дезактивации триплетных состояний изучали на импульсной установке [6]. Квантовые выходы и интенсивность света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра [7]. Феназин и антрацен очищали зонной плавкой, акридин многократной перекристаллизацией из водно-спиртового раствора. ТГФ очищали от перекисей и перегоняли перед употреблением. БМА освобождали от гидрохинона и перегоняли.

Все три соединения (антрацен, акридин, феназин) инициируют полимеризацию БМА. Из зависимости начальной скорости фотополимеризации  $v$  от интенсивности света, концентрации инициатора и мономера определены величины показателей степени, с которыми вышеупомянутые параметры входят в выражение для  $v$ . Полученные выражения имеют вид

$$v_{\phi} = I^{0.5} [I]^{0.51} [M]^{1.05} \quad v_a = I^{0.5} [I]^{0.52} [M]^{1.08} \quad v_{an} = I^{0.48} [I]^{0.51} [M]^{1.0},$$

где  $v_{\phi}$ ,  $v_a$  и  $v_{an}$  — начальные скорости полимеризации, инициируемой феназином, акридином и антраценом;  $I$  — интенсивность света;  $[I]$  и  $[M]$  — концентрации инициатора и мономера соответственно, моль/л. Эти выражения в пределах ошибки эксперимента почти одинаковы и близки к теоретическому [8].

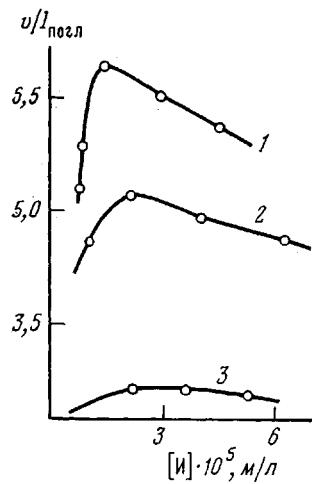


Рис. 1

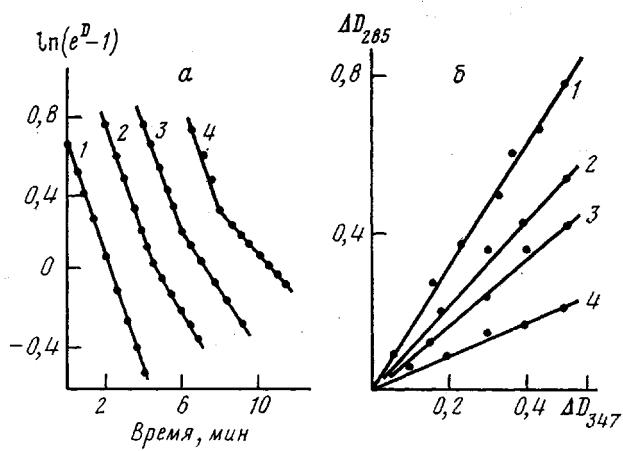


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины  $v/I_{\text{погл}}$  от концентрации инициатора феназина (1), акридина (2) и антрацена (3)

Рис. 2. Влияние мономера на скорость фотовыцветания акридина (а) и выход акридана (б) при облучении светом с  $\lambda=365$  нм. Концентрация мономера 0 (1); 1,0 (2); 2,0 (3) и 2,5 моль/л (4)

На рис. 1 приведены зависимости скорости фотополимеризации от концентрации инициатора с учетом количества поглощенного света. Видно, что наибольшей инициирующей способностью обладает феназин, наименьшей — антрацен.

Как и следовало ожидать, при облучении исследуемых растворов происходило фотовосстановление инициаторов. Скорость восстановления каждого из изученных инициаторов менялась пропорционально интенсивности поглощенного света в отсутствие мономера, а при его введении на графиках зависимости  $\ln(e^D - 1)$  от времени появлялись перегибы, что хорошо видно из рис. 2, относящегося к полимеризации в присутствии акридина. Аналогичные закономерности имеют место и в случае других инициаторов.

На рис. 3 на примере акридина приведены спектральные изменения, происходящие во времени при облучении вакуумированного раствора. Для акридина и феназина они аналогичны описанным в литературе [1, 2, 9]. Для всех трех соединений при фотовосстановлении снижается интенсивность длинноволновой полосы, появляется изобестическая точка (одна или две), свидетельствующая о стехиометрии начального и конечного продуктов. Для всех трех соединений реакция фотовосстановления обратима. Впуск кислорода воздуха вызывает почти полную регенерацию исходного соединения. Феназин восстанавливается до дигидрофеназина, характеризующегося полосой поглощения у  $\lambda=320$  нм. В результате фотовосстановления акридина образуется акридан, обладающий полосой поглощения с максимумом у  $\lambda=285$  нм [2].

Установлено, что конечный продукт фотовосстановления изучаемых инициаторов получается в результате реакции диспропорционирования нейтральных радикалов ИН<sup>·</sup> семихинонового типа. Доказано, что последние образуются путем присоединения одного атома водорода в положение 9 соответствующего соединения [1, 2, 10]. Следует отметить, что выход конечного продукта (дигидрофеназина или акридана) снижается по мере роста концентрации БМА, тогда как скорость выцветания инициатора почти не меняется с введением БМА. В качестве примера на рис. 2 приведена соответствующая зависимость для акридана.

Конечный продукт восстановления антрацена — 9,10-дигидроантрацен, характеризующийся хорошо разрешенной полосой с  $\lambda=264$  нм [9]. В нашем случае удается лишь обнаружить рост поглощения в коротковолновой области спектра.

В работе определены квантовые выходы фотовосстановления инициаторов тетрагидрофураном, значения которых согласуются с лит. данными [1, 2]. Квантовый выход для феназина 0,058, для акридина 0,30, для антрацена 0,006. Сопоставление полученных величин квантовых выходов восстановления инициаторов с результатами исследования полимеризации приводит к выводу о том, что нет соответствия между эффективностью восстановления исследуемых соединений и их инициирующей способностью. Так, наиболее активный инициатор — феназин, а восстанавливается легче всего акридин. Квантовый выход фотовосстановления антрацена

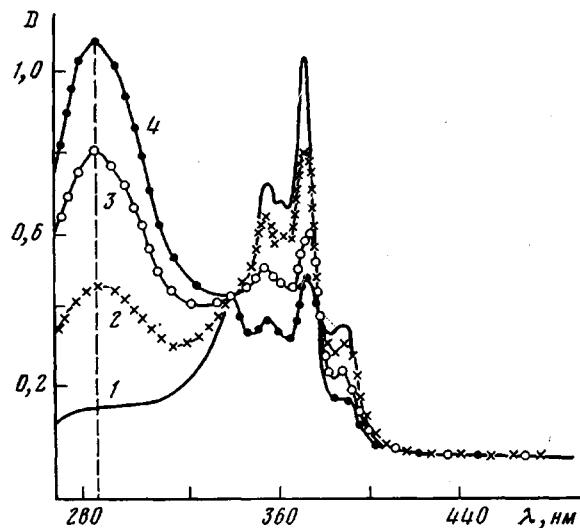


Рис. 3. Изменения спектров поглощения акридина при облучении светом с длиной волны  $\lambda=365$  нм: 1 — до облучения; 2—4 — после облучения 1 и 4 мин соответственно.

на  $\sim 1,5$  порядка ниже, чем акридина, и на порядок ниже, чем у феназина, а скорость полимеризации в ряду феназин, акридин, антрацен уменьшается в  $\sim 2$  раза. Отсутствие корреляции можно объяснить в предположении, что радикальные продукты, образующиеся при фотовосстановлении, не единственные источники радикалов в исследуемых системах.

В этой связи следует обратить внимание на то, что отмеченное выше появление перегибов на графиках (рис. 2), а также изменения соотношения выхода конечного продукта фотовосстановления к количеству проагировавшего инициатора (рис. 3) служат доводом в пользу существования нескольких механизмов, лежащих в основе наблюдаемых превращений. Можно предположить, что инициаторы полимеризации — возбужденные комплексы инициатора с мономером. Действительно, имеются сведения о том, что цепь полимеризации другого представителя виниловых мономеров — стирола, инициируемая антраценом, зарождается в результате распада комплекса между молекулами мономера и антрацена, находящегося в триплетно-возбужденном состоянии [11].

Мы установили, что добавки БМА не оказывают влияния на флуоресценцию антрацена, акридина и феназина в ТГФ, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия синглетно-возбужденных молекул рассматриваемых инициаторов с мономером. При импульсном фотовозбуждении растворов этих соединений в ТГФ обнаруживается двухэкспоненциальный характер наблюдаемого сигнала. Первая (короткая) компонента отвечает затуханию триплетного состояния молекул соответствующих инициаторов, вторая (более длинная) — дезактивации семихионов [2]. Весьма интересно, что в присутствии мономера не удается обнаружить короткоживущую компоненту сигнала в ТГФ. Это дает основание полагать, что она полностью тушится мономером. Исходя из этих данных для изучения межмолекулярных взаимодействий мономера с триплетно-возбужденными

молекулами гетероароматических соединений и антрацена был выбран толуол в качестве растворителя. В нем кинетика дезактивации триплетных состояний феназина, акридина и антрацена в области концентраций, меньших  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л, подчиняется моноэкспоненциальной зависимости. При введении добавок мономера в концентрациях 0,05–0,1 моль/л наблюдается постепенное сокращение времени затухания сигнала, а при дальнейшем увеличении концентрации мономера моноэкспоненциальность сигнала нарушается.

Скорость дезактивации триплетных состояний рассматриваемых соединений в присутствии мономера может быть представлена следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[{}^3\text{И}]}{dt} = k_0[{}^3\text{И}] + k_1[{}^3\text{И}][\text{М}],$$

где  $k_0$  и  $k_1$  – константы скорости мономолекулярной и бимолекулярной дезактивации триплетного состояния. В соответствии с этим уравнением определены величины  $k_1$  для изученных соединений в области концентраций мономера, где сохраняется моноэкспоненциальность сигнала (таблица). В известной мере величина константы скорости тушения  $k_1$  отражает

**Значения констант скорости дезактивации триплетных состояний инициаторов в толуоле**

| Инициатор | $k_0 \cdot 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup> | $k_1 \cdot 10^{-3}$ , л/моль·с | $E_{1/2}^*$ , В | $E_T^{**}$ , эВ |
|-----------|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| Феназин   | 1,75                                  | 7,2                            | -0,61           | 1,89            |
| Акридин   | 0,80                                  | 6,0                            | -1,04           | 1,96            |
| Антрацен  | 0,62                                  | 2,3                            | -1,40           | 1,83            |

\*  $E_{1/2}$  – потенциал полуволны полярографического восстановления в ДМФ [4].

\*\*  $E_T$  – положение нижнего триплетного уровня инициатора [12].

реакционную способность триплетных состояний исследуемых соединений [13]. Из таблицы видно, что величина  $k_1$  наибольшая для феназина, наименьшая для антрацена. В этом же ряду уменьшается электроноакцепторная способность рассматриваемых соединений. Факт тушения триплетных состояний молекулами мономера, а также корреляция величины  $k_1$  с донорно-акцепторными свойствами инициаторов свидетельствуют о возможности взаимодействия триплетных состояний этих молекул с мономером, по-видимому, по механизму, включающему перенос заряда. Мы полагаем, что в полярном растворителе – ТГФ результатом такого взаимодействия будут радикальные продукты, способные инициировать полимеризацию.

Учитывая вышесказанное и то, что фотовосстановление рассматриваемых соединений также осуществляется в триплетном состоянии [1, 2], можно представить схему процессов генерации первичных радикалов в изученных системах в следующем виде:



где И — молекула инициатора, НА — молекула растворителя, ИН — семихинонный радикал инициатора, А<sup>·</sup> — депротонированный радикал растворителя, ИН<sub>2</sub> — конечный продукт фотовосстановления инициатора, (ИМ)<sup>\*</sup> — триплетно-возбужденный комплекс инициатора с мономером, И<sup>±</sup> и М<sup>±</sup> — радикальные продукты распада комплекса.

Из схемы следует, что генерация радикальных продуктов, потенциально способных зарождать цепь полимеризации, осуществляется за счет процессов 3, 4, 7 и 8. Какой из этих процессов преобладает для каждого из инициаторов, либо они являются конкурирующими, покажет дальнейшее исследование элементарных стадий. Можно, однако, предположить, что наряду с депротонированным радикалом А<sup>·</sup> ТГФ, который, как известно, зарождает цепь полимеризации [14], активными первичными радикалами могут быть также семихинон ИН<sup>·</sup> и радикальные продукты распада комплекса (процесс (8)). Об участии комплекса в инициировании полимеризации свидетельствует следующее. В растворах бензола, где фотовосстановление исследуемых инициаторов почти не происходит [15, 16], фотополимеризация БМА имеет место, хотя и с меньшей скоростью, чем в ТГФ. Участие <sup>3</sup>(ИМ)<sup>\*</sup> в зарождении цепи полимеризации следует также из симбатности изменений  $v$  и  $k_1$  с электроноакцепторными свойствами инициатора (таблица). При этом мы не исключаем, что электроноакцепторные свойства инициатора могут определять вероятность выхода радикалов из клетки растворителя [5].

Таким образом, проведенное исследование процесса фотополимеризации БМА в ТГФ, инициируемого трехъядерными ароматическими и гетероароматическими соединениями, показало, что наибольшей инициирующей активностью обладает феназин, наименьшей антрацен. Высказано предположение, что активные первичные продукты образуются как за счет фотовосстановления молекул инициатора растворителем, так и за счет образования комплексов инициатора с мономером.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Iwaka T., Nizuma S., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, № 9, p. 2786.
2. Mayashita I., Nizuma S., Kokubun H., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, № 11, p. 3435.
3. Усачева М. Н., Викторова Т. И., Дилунг И. И., Чернецкий В. П., Шерстюк В. П. А. с. 728108 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1980, № 14.
4. Шаповал Г. С., Усачева М. Н., Дрозденко И. В., Стерник Б. А. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, № 1, с. 120.
5. Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Ж. теор. и эксперим. химии, 1977, т. 13, № 2, с. 257.
6. Осипов В. В., Усачева М. Н., Дилунг И. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 2, с. 407.
7. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968, с. 625.
8. Бағдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-ое изд. М.: Наука, 1966, с. 15.
9. Balltrop L. A. Pure Appl. Chem., 1973, v. 33, № 2, p. 179.
10. Kira A., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 11, p. 2486.
11. Andersen V. S., Norrish R. G. W. Proc. Roy. Soc. A, 1959, v. 251, p. 1.
12. Чубисов А. К. Успехи химии, 1981, т. 50, № 7, с. 1169.
13. Hutchison J., Lambert M. C., Ledwith A. Polymer, 1973, v. 14, № 6, p. 250.
14. Davis G. A., Gresser J., Carapellucci P. A. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 9, p. 2179.
15. Whitten D., Leo I. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 4, p. 961.
16. Lewis G. M., Kasha M. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 12, p. 2100.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию  
14.VII.1982

#### STUDY OF INITIATING CAPACITY OF PHENAZINE, ACRYDINE AND ANTHRACENE FOR POLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE IN TETRAHYDROFURAN

*Drozdenko I. V., Dolidze T. A., Usacheva M. N., Dilung I. I.*

#### Summary

The initiating capacity of excited molecules of phenazine, acrydine and anthracene for polymerization of butyl methacrylate in THF has been comparatively studied. The interaction of excited molecules of the initiator with solvent and monomer molecules has been studied by spectrophotometry and impulse excitation methods. The kinetic scheme of the processes of generation of primary radicals initiating the polymerization is proposed.