

УДК 541.64:546.811

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 10-ВИНИЛФЕНОТИАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ
ХЛОРИДОВ ОЛОВА**

*Святкина Л. И., Гайниева Л. Л., Куроев Г. Н.,
Скворцова Г. Г.*

Исследована полимеризация 10-винилфенотиазина в присутствии гидратных хлоридов олова. Анализ полученных кинетических и спектральных данных показывает, что преимущественный рост полимерной цепи идет за счет свободного бикатиона. В полярных средах полимеризация сопровождается сольволизом промежуточного катион-радикала мономера и образованием новой инициирующей частицы — винилкатиона. Избыток катализатора приводит к частичному элиминированию фенотиазинового заместителя из полимерной цепи.

Особенности полимеризации 10-винилфенотиазина (ВФ) под влиянием органических π -электроноакцепторов рассмотрены нами ранее [1–3]. В данной работе исследованы закономерности катионной полимеризации ВФ, протекающей в присутствии кристаллогидратов хлорного и хлористого олова.

Исходный ВФ с содержанием основного продукта 99,86% получали по методике [4]. Дигидрат хлористого олова квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Пентагидрат хлорного олова готовили по способу [5] из свежеперегнанного над P_2O_5 безводного $SnCl_4$. Растворители очищали и сушили обычными способами.

Смешивание реагентов и полимеризацию ВФ проводили в атмосфере аргона в терmostатированных колбах при 253–303 К. Катализаторы (0,01–5 вес.%) вводили в растворенном виде. Выпавший осадок полимера отделяли фильтрованием и очищали от ВФ и катализатора кипячением в этаноле и диэтиловом эфире с последующей сушкой в вакууме. Получен ПВФ с $T_{размгч}=553$ –633 К. Из фильтрата с помощью колончной хроматографии на силикагеле выделяли фенотиазин (т. пл. 455 К) и 3,10-бифенотиазин (т. пл. 472 К) [6].

В фильтрате, полученном при полимеризации ВФ в этаноле под влиянием 10 вес. % $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, методом ГЖХ (10%-ный лукопрен на хроматроне N-AW, 310 К) обнаружен винилстиловый эфир, идентифицированный сравнением времен удерживания модельных и реакционных смесей.

При обработке раствора 0,6 г низкомолекулярного ПВФ (содержание S – 14,2 вес. %), полученного в присутствии ДАК [4], 0,06 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в 20 мл толуола при 353 К в течение 50 ч выделено 83 вес. % ПВФ (содержание серы 12,3 и фенотиазина с т. пл. 453 К – 10 вес. %).

Кинетику реакции изучали спектрофотометрическим методом на приборе «Spectord UV-VIS» в терmostатированных кюветах. Конверсию ВФ контролировали по изменению оптической плотности в максимуме $\lambda=282$ нм. Спектры электронного поглощения макрокатиона ВФ ($\lambda=448$ нм) исследовали в ТГФ при 283 К, $[V\Phi]=0,02$ и $[SnCl_4 \cdot 5H_2O]=0,015$ моль/л.

Порядки реакции определяли при 296 К и $[V\Phi]=(1,47-14,7) \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[SnCl_4 \cdot 5H_2O]=(0,57-9,06) \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[SnCl_2 \cdot 5H_2O]=(2,2-17,4) \cdot 10^{-6}$ моль/л. Эффективные значения энергий активации вычисляли из температурной зависимости начальных скоростей полимеризации ВФ (рис. 1, a).

ИК-спектры образцов ПВФ снимали в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-20 (ГДР).

Эмпирическая оценка зависимости конверсии мономера от природы растворителя показала, что ПВФ с достаточно высокими выходами образуется в полярных и неполярных, среднеосновных и нейтральных средах (таблица). Протолитические растворители и сильные органические основания полностью ингибируют процесс. Полимеризация ВФ в ацетонитриле в присутствии 1,5 вес. % двуххлористого олова при 293 К протекает

с высокой скоростью ($v_0=1,95 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с) и низкой энергией активации ($E_a=28,5$ кДж/моль). В тех же условиях более энергично реакция идет под влиянием безводного ($v_0=8,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, $E_a=27,2$ кДж/моль) и гидратного хлорного олова ($v_0=7,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, $E_a=25,5$ кДж/моль). Изменения концентрации катализатора (0,01–5 вес. %) и температуры реакции (273–303 К) слабо влияют на выход полимеров.

Выявленные закономерности указывают на катионную природу инициирующей частицы, а отсутствие индукционного периода и других нестационарных участков на кинетических кривых полимеризации ВФ (рис. 1, б), присущих некоторым винилариловым мономерам [8, 9], сви-

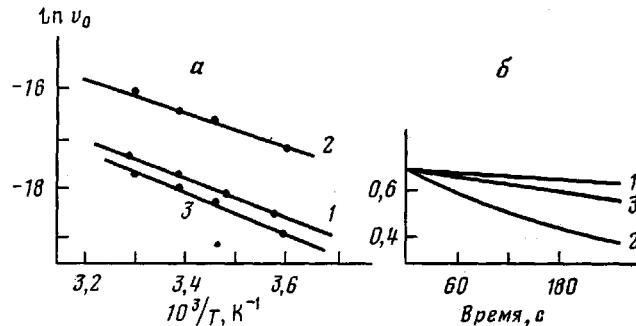
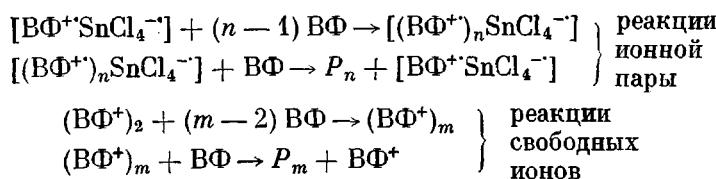
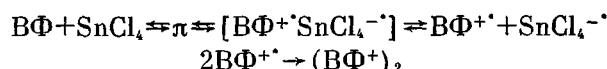


Рис. 1. Температурная зависимость начальных скоростей полимеризации ВФ (а) и кинетические кривые убыли ВФ (б) под влиянием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле (1), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле (2) и диоксане (3). $[\text{ВФ}] = 7,4 \cdot 10^{-5}$, $[\text{MeX}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. D – оптическая плотность при $\lambda = 282$ нм (ось ординат)

действует о неизменности механизма генерации активных центров в реакции. Вместе с тем отсутствие обычно наблюдаемого [10] активирующего влияния кристаллизационной воды на скорость полимеризации не указывает на типичное протолитическое инициирование процесса.

Высокая активность низкомолекулярных [11, 12] и полимерных [13] производных фенотиазина в донорно-акцепторном взаимодействии с кислотами Льюиса дает основание полагать, что инициирование полимеризации электронодонорного ВФ ($I=7,4$ эВ; $11,9 \cdot 10^{-19}$ Дж) [1] хлоридами олова также должно включать стадию одноэлектронного переноса. При этом условии, как было показано ранее [3], основными частицами, иницииирующими полимеризацию ВФ, являются ион-радикальная пара и бикатион.



При идентичности условий полимеризации и однотипности инициирующих частиц, скорости и энергии активации реакций роста и обрыва макромолекулярных цепей ВФ в присутствии органических и неорганических π -электроноакцепторов должны иметь совпадающие или близкие значения. Наблюданное в эксперименте различие суммарных значений констант скоростей и энергий активации полимеризации ВФ, протекающей в диоксане в присутствии эквимольных количеств хлорного олова ($k=3,65 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $E_a=28,5$ кДж/моль) и $7,7,8,8$ -тетрацианохинодиметана ($k=2,9 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, $E_a=32,2$ кДж/моль), связано, вероятно, с кинетической неэквивалентностью стадий инициирования, особенно с характером равновесия ионная пара \rightleftharpoons макрокатион.

Полагаем, что, несмотря на малую степень переноса заряда в комплексах $\pi-v$ -типа [14], повышение скорости и уменьшение энергии активации полимеризации ВФ в присутствии хлоридов олова обусловлено предпочтительным ростом полимерной цепи за счет свободного макрокатиона. Судя по выходам ПВФ (таблица), разделение ионной пары наиболее эффективно происходит в полярном ацетонитриле, несмотря на значительную величину его донорного числа. Снижение полярности среды, равно как и повышение ее основности, существенно понижает конверсию ВФ. Допускаемый сдвиг равновесия в сторону бикатиона может быть вызван быстрой гибелью противоиона, на что указывают многочисленные и безуспешные попытки зафиксировать анион-радикалы в реакциях донорно-акцептор-

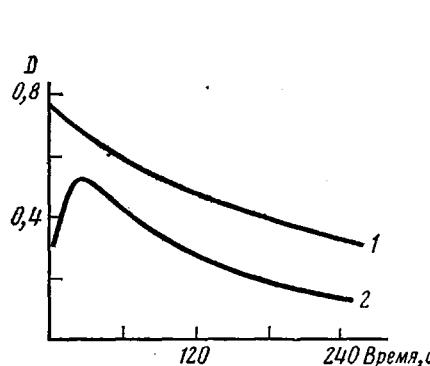


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые убыли ВФ ($[ВФ]=[SnCl_4 \cdot 5H_2O]=8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (1) и накопления и убыли макрокатиона ВФ ($[ВФ]=[SnCl_4 \cdot 5H_2O]=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) (2)

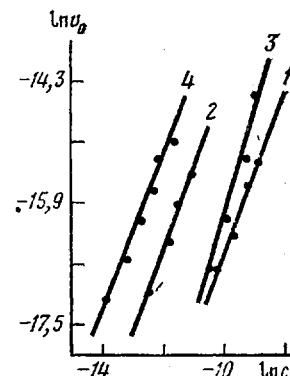


Рис. 3

Рис. 3. Логарифмическая зависимость начальных скоростей полимеризации ВФ от концентраций ВФ (1, 3) и $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (2, 4) в диоксане (1, 2) и ацетонитриле (3, 4)

ного взаимодействия гетероароматических лигандов с кислотами Льюиса [15].

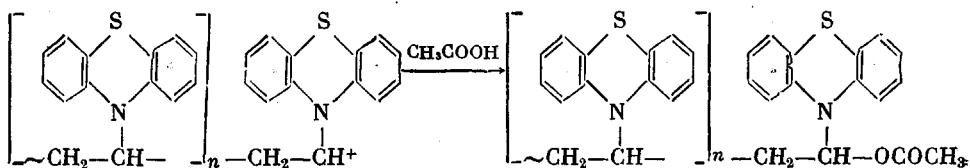
При исследовании начальной стадии полимеризации ВФ в ТГФ методом электронной спектроскопии нам удалось обнаружить новый максимум поглощения ($\lambda=448$ нм), не относящийся к исходным компонентам реакционной смеси и промежуточному донорно-акцепторному комплексу. Об этом свидетельствует отсутствие полос поглощения в указанной области в электронных спектрах модельных систем на основе хлоридов олова, фенотиазина и 10-этилфенотиазина. Симметричная зависимость скорости полимеризации ВФ и убыли экстинкции при $\lambda=448$ нм (рис. 2), а также данные [16] позволяют отнести обнаруженный максимум электронного поглощения к растущему макрокатиону ВФ. Дополнительно к этому было показано, что ингибирование полимеризации ВФ на начальной стадии ледяной уксусной кислотой приводит к исчезновению поглощения в области 448 нм и к образованию олигомеров, содержащих в полимерной цепи аце-

Зависимость выхода ПВФ от диэлектрической проницаемости ϵ и донорного числа DN_{SbCl_4} растворителя [7]

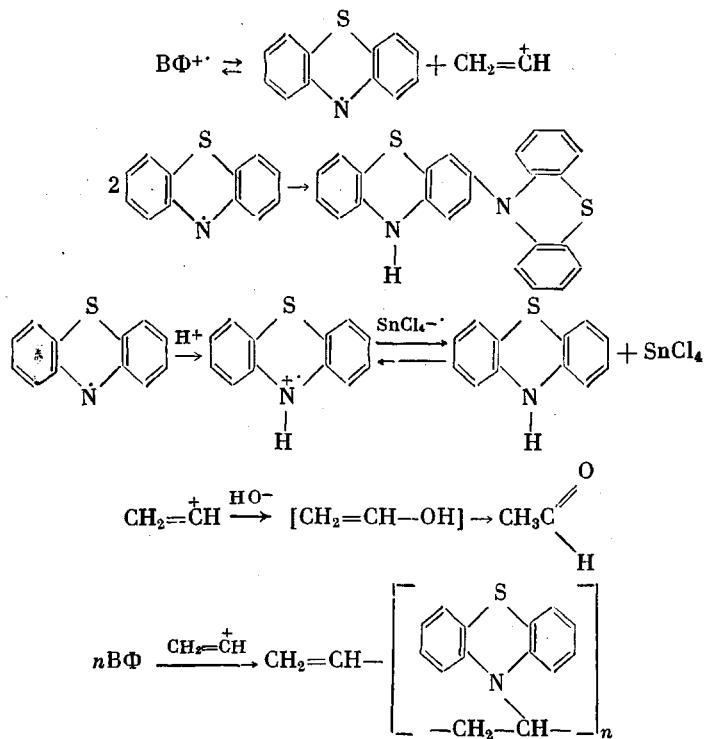
($[ВФ]=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[SnCl_4 \cdot 5H_2O]=2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, время 18 мин, 293 К)

Растворитель	ϵ	DN_{SbCl_4}	Выход ПВФ, %
Ацетонитрил	38	14,1	96
Дихлорэтан	10,1	—	82
Бензол	2,2	4,9	67
Тетрагидрофуран	7,6	20,0	55
Диоксан	2,2	28,2	46

тильные ($\nu_{C-O-C}=1250$, $\nu_{C=O}=1685 \text{ см}^{-1}$) группы



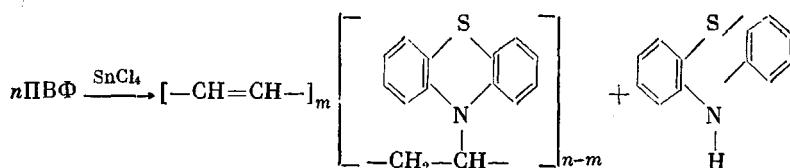
Анализ ИК-спектров образующегося под влиянием хлорного олова ПВФ показал, что в отличие от ПВФ, полученного при радикальной полимеризации [4], продукты катионной полимеризации содержат в своем составе фрагменты ненасыщенных углерод-углеродных связей $\nu_{C=C}=1650$ и 960 см^{-1} . Присутствие последних в молекуле ПВФ не связано, однако, с наличием непрореагировавшего мономера или только со способом обрыва полимерной цепи [3]. Исследование зависимости содержания групп $>C=C<$ в ПВФ от условий полимеризации ВФ показало, что при прочих равных условиях интенсивность полос поглощения при 1650 и 960 см^{-1} увеличивается при переходе от неполярного растворителя к полярному. В последнем случае наряду с ПВФ из реакционной среды с помощью колоночной хроматографии были выделены продукты сольволиза нестабильного катион-радикала ВФ [17] — незамещенный фенотиазин, 3,10-бифениотиазин и ацетальдегид.



Достоверность представленного процесса подтверждается также образованием винилэтилового эфира при полимеризации ВФ в абсолютном этаноле. О возможном участии винилкатиона в инициировании полимеризации ВФ в полярных средах кроме возрастания интенсивности полос поглощения при 1650 и 960 см^{-1} свидетельствует также увеличение порядка скорости реакции по мономеру при переходе от неполярного диоксана ($v_0=k[M]^{1.0 \pm 0.08} \cdot [SnCl_4]^{1.07 \pm 0.05}$ к ацетонитрилу ($v_0=k \cdot [M]^{1.5 \pm 0.1} \cdot [SnCl_4]^{1.0 \pm 0.06}$, $v_0=k[M]^{1.2 \pm 0.1} [SnCl_4]^{1.1 \pm 0.06}$) (рис. 3).

Другой возможной причиной образования в ПВФ ненасыщенных углеводородных звеньев является элиминирование фенотиазина, протекающее

наиболее интенсивно при избытке (5–10 вес.%) катализатора



Представленная на схеме реакция была реализована на ПВФ, полученным под влиянием ДАК. Обработка его в бензole 10 вес.% хлорного олова при 333 К привела к образованию фенотиазина и ненасыщенного полимера, интенсивно поглощающего в области 1650 и 960 см⁻¹.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что рост полимерной цепи ВФ в присутствии хлоридов олова идет преимущественно за счет свободного макрокатиона. В полярных средах и при избытке катализатора полимеризация ВФ сопровождается сольволизом промежуточного катион-радикала ВФ и деструкцией ПВФ соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куров Г. Н., Скворцова Г. Г. Ж. орган. химии, 1979, т. 15, № 4, с. 767.
2. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куров Г. Н., Скворцова Г. Г. Ж. орган. химии, 1980, т. 16, № 12, с. 2368.
3. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Святкина Л. И., Куров Г. Н., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1135.
4. Куров 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.
5. Каржакин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, с. 301.
6. Tsuji Y. Tetrahedron Letters, 1968, № 38, p. 225.
7. Gutman V. Coordination Chem. Rev., 1976, v. 18, № 2, p. 225.
8. Людвиг Е. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН ССР, 1964, т. 156, № 5, с. 1163.
9. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1315.
10. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. М.: Химия, 1974, с. 105.
11. Sato V., Kinoshita N., Sano M., Akamatu H. J. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 10, p. 2639.
12. Скворцова Г. Г., Шостаковский М. Ф., Куров Г. Н. Ж. орган. химии, 1972, т. 18, № 2, с. 382.
13. Скворцова Г. Г., Куров Г. Н., Смирнов В. И., Чипанина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1330.
14. Bahnik D. A., Bennett W. E., Person W. B. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 7, p. 2309.
15. Атаманюк В. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИФХ им. Л. В. Писаржевского АН УССР, 1979, 143 с.
16. Fleischfresser B. E., Ghehs W. X., Pearson I. M., Szwarc N. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 8, p. 2172.
17. Куров Г. Н., Святкина Л. И., Скворцова Г. Г. В кн.: В Всес. совещ. «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли». Черноголовка, ОИХФ АН ССР, 1981, с. 66.

Иркутский институт органической
химии СО АН ССР

Поступила в редакцию
22.IX.1982

POLYMERIZATION OF 10-VINYL PHENOTIAZINE IN THE PRESENCE OF TIN CHLORIDES

Svyatkina L. I., Gaintseva L. L., Kurov G. N.,
Skvortsova G. G.

Summary

The polymerization of 10-vinyl phenothiazine in the presence of hydrates of tin chlorides has been studied. Analysis of kinetic and spectroscopic data shows that the growth of the polymer chains proceeds predominantly with participation of the free cation. In polar media polymerization is accompanied by solvolysis of the intermediate cation-radical of the monomer and formation of a new initiating particle – vinyl cation. An excess of catalyst results in partial elimination of phenothiazine substituent from the polymer chain.