

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 10-ВИНИЛФЕНОТИАЗИНА
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА**

Куров Г. Н., Святкина Л. И., Гайццева Л. Л.,
Скворцова Г. Г.

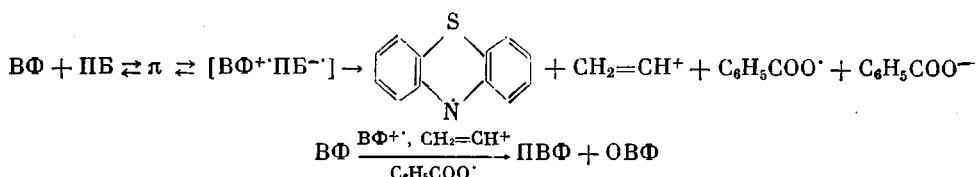
Роль ПБ в полимеризации электронодонорных гетероциклических мономеров до сих пор до конца не выявлена. Спорным остается вопрос о механизме полимеризации 9-винилкарбазола [1]. Не изучены причины инертности в присутствии ПБ легко полимеризующегося под влиянием ДАК 1-винилиндола [2]. Необычный факт полимеризации 10-винилфенотиазина (ВФ) под действием ПБ, сопровождающийся деструкцией мономера, отмечен нами ранее [3]. В настоящей работе исследованы кинетика и механизм этого сложного процесса.

ВФ (чистота 99,86%) получали по методике [3]. Инициаторы и растворители очищали известными способами. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-10 в КВг; электронные спектры — на приборе «Specord UV-VIS» и установке импульсного фотолиза [4]. Масс-спектры регистрировали на приборе МАТ-212 (энергия ионизации электронов 70 эВ).

Кинетику убыли ВФ и распада ПБ исследовали на полярографе ОН-102 на фоне 0,05 н. раствора $(C_2H_5)_2NI$ в трехэлектродной ячейке. Концентрацию инициаторов варьировали от 0,0006 до 0,005 моль/л, ВФ — от 0,033 до 0,17 моль/л. Скорость деструкции катион-радикала ВФ в толуоле оценивали по изменению оптической плотности радикала фенотиазина при $\lambda_{\max} = 380$ нм [5].

Полимеризацию проводили в вакуумированных ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) ампулах. Раствор ВФ смешивали с находящимся в кармане ампулы инициатором. Из смеси ВФ (1 моль/л) и ПБ (10^{-2} моль/л) в толуоле при 60° через 24 ч выделено в виде осадка 10% поли-10-винилфенотиазина (ПВФ) с т. размягч. $282-300^\circ$. Найдено, %: S 14,20. $C_{14}H_{11}NS_n$. Вычислено, %: S 14,22. Высаживание маточного раствора в гексан получено бензоилсодергаций олигомер ВФ (ОВФ) с т. размягч. $135-160^\circ$, $M_n = 1400-1600$ (изопиестически). ИК-спектр: СОС (1250 cm^{-1}) и С=О (1720 cm^{-1}). В аналогичных условиях из эквимолярных (0,3 моль/л) количеств ВФ и ПБ в ТГФ получено: 46% винилбензоата, n_D 1,5243, 15% 3,10-бифенотиазина, т. пл. $196-197^\circ$ (по литературным данным, 198–199 [5]) и 40% фенотиазина. В среде метанола выделен фенотиазин. Выход 90%, т. пл. 182° .

Подобно другим азотсодержащим электронодонорным соединениям [6] ВФ ($I=7,4$ эВ [7]) уже при 20° активно разлагает ПБ ($v_0=3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с) на бензоатные анионы и радикалы. В смеси ВФ и ПБ методами электронной спектроскопии и импульсного фотолиза [4] зарегистрированы максимумы поглощения промежуточного донорно-акцепторного комплекса ($\lambda_{\max} = 560$ нм) и катион-радикала мономера ($\lambda_{\max} = 515$ нм), который в отсутствие устойчивого противоиона (анион-радикала ПБ) быстро ($v_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, 20°) распадается на винилкатион и фенотиазиновый радикал



Многообразие образующихся на стадии инициирования промежуточных реакционноспособных частиц обуславливает специфику полимеризации ВФ. Большое влияние на направление процесса оказывают также свойства среды. В сильно полярных основных средах полимеризация ВФ нацело подавляется девинилированием мономера [8]. В низкополярных и малоосновных растворителях при $-20-30^\circ$ в присутствии 0,5–4% ПБ основными продуктами реакции являются ПВФ и ОВФ (таблица). При

повышенных температурах ($60\text{--}80^\circ$) и концентрациях ПБ (10–20%) образование ПВФ не наблюдается, до 60% возрастает выход ОВФ и в реакционной среде интенсивно накапливаются продукты побочных реакций: фенотиазин; 3,10- и 1,10-бифенотиазины; 3-бензоилфенотиазин; винилбензоат; бензойная кислота.

Кинетическая оценка вклада катионных и радикальных частиц в полимеризацию ВФ показывает, что в присутствии ПБ, а также перекисей

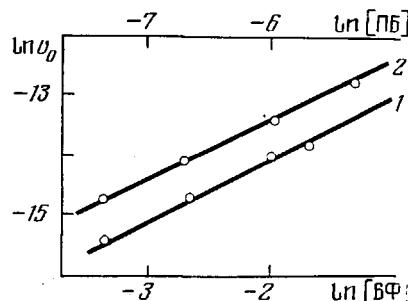


Рис. 1

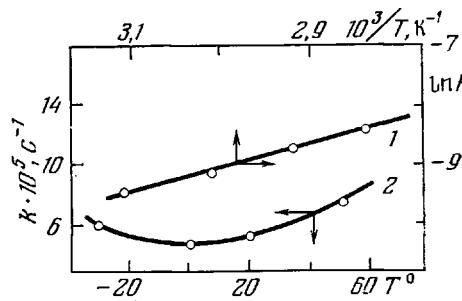


Рис. 2

Рис. 1. Логарифмическая зависимость начальных скоростей полимеризации ВФ в присутствии ПБ от концентраций мономера (1) и катализатора (2) в толуоле при 20° .

Рис. 2. Зависимость константы скорости полимеризации ВФ в присутствии ПБ от температуры в бензоле (1) и толуоле (2). $[B]=0,0667$, $[Pb]=2,44 \cdot 10^{-3}$ (1) и $6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2).

ацетила (ПА) и третбутила (ПТБ) реакция протекает с нехарактерными для радикальных процессов скоростями и энергиями активации (таблица). О предпочтительном катионном механизме полимеризации свидетельствуют первые порядки реакции по ВФ и ПБ (рис. 1) и практически неизменные в широком интервале температур $50 - -30^\circ$ значения скоростей (рис. 2). Однотипность образующихся при различных температурах конечных продуктов и малый разброс констант скоростей убыли ВФ в присутствии перекисных инициаторов также указывают на доминирующую роль катионных частиц в образовании ПВФ и ОВФ.

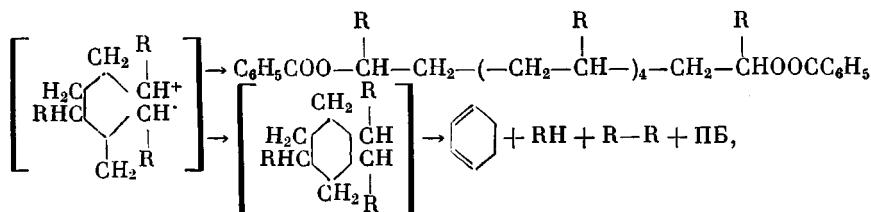
Кинетические параметры и продукты реакции ВФ с ПБ, ПА, ПТБ и ДАК

Инициатор	$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$ (50°)	$E_a, \text{ кДж/моль}$	Выход, %		
			ПВФ	ОВФ	фенотиазин
ДАК	$0,69 \pm 0,02$	$65,1 \pm 1,6$	96	—	—
ПТБ	$4,4 \pm 0,2$	$44,1 \pm 1,2$	3	48	34
ПА	$5,2 \pm 0,3$	$38,7 \pm 1,2$	7	44	30
ПБ	$7,6 \pm 0,2$	$38,7 \pm 1,2$	10	51	20
ПБ *	$6,4 \pm 0,2$	—	58	29	10

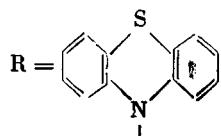
* При -20° .

Частичный распад нестабильного катион-радикала ВФ, сопровождающийся генерацией винилкатиона [8], обусловливает образование ПВФ, строение, состав и свойства которого идентичны полимеру, полученному из ВФ под влиянием SnCl_4 [9]. Высокие выходы ОВФ, симбатно зависящие от концентрации ПБ, отчасти могут быть следствием обрыва растущих катионных цепей бензоатными анионами или результатом совместной полимеризации ВФ с образующимся в ходе реакции винилбензоатом. Но основной и наиболее вероятной причиной, объясняющей завидное постоянство состава (3 ВФ·0,5 ПБ) и M_n ОВФ, является существование ион-радикальных тримерных интермедиатов, рекомбинация которых приводит

к образованию ОВФ, а обратный перенос электрона, сопровождающийся циклизацией и элиминированием фенотиазина и бифенотиазина, к 1,3-циклогексадиену



где



Таким образом, характер промежуточных и конечных продуктов реакции, а также результаты кинетических исследований показывают, что полимеризация ВФ в присутствии органических перекисей идет через стадию образования донорно-акцепторного комплекса и инициируется в основном катион-радикалом мономера и винилкатионом. В первом случае образуется бензоилсодержащий ОВФ, во втором — ПВФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bevington J. C. Polymer J., 1975, v. 16, № 8, p. 938.
2. Дарбиян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Муший Э. Я., Серая В. И. Армян. хим. журн., 1974, т. 27, № 9, с. 790.
3. Куроев Г. Н., Святкина Л. И., Гайнцева Л. Л., Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 66.
4. Петрушенко К. Б., Турчанинов В. К., Вокин А. И., Горшков А. Г., Фролов Ю. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 12, с. 2839.
5. Hansop R., Norman R. O. S. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, v. 2, № 3, p. 264.
6. Победимский Д. Г. Успехи химии, 1971, т. 40, № 2, с. 254.
7. Горшков А. Г., Турчанинов В. К., Куроев Г. Н., Скворцова Г. Г. Журн. орг. химии, 1979, т. 15, № 4, с. 767.
8. Куроев Г. Н., Святкина Л. И., Скворцова Г. Г., Наумова И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 10, с. 2235.
9. Святкина Л. И., Гайнцева Л. Л., Куроев Г. Н., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1178.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
29.IV.1985

УДК 541.64:547.462

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИНАТОВ (ФУМАРАТОВ) С АЛЛИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Салистый С. М., Могилевич М. М.

Композиции олигоэфирмалеинатов с винильными мономерами применяют в качестве связующих для пластиков и пленкообразующих веществ [1]. Существенный недостаток подобных композиций — торможение полимеризации кислородом воздуха, которое устраняется введением простых аллиловых эфиров. Роль аллиловых эфиров в отверждении таких композиций исследована мало.

Настоящая работа посвящена изучению механизма сополимеризации диаллилового эфира trimetilolпропана (ДАЭТ) с диэтилмалеинатом