

Е. Н. Даниловцева, А. И. Скушникова, Е. С. Домнина,
А. В. Афонин

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛАЗОЛОВ, КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННЫХ С ДИХЛОРИДОМ ЦИНКА

Изучена реакционная способность в радикальной полимеризации и сополимеризации координационно связанных с дихлоридом цинка 1-венилимидазола, 1-венилбензимидазола и 1-венилбензтиазола. Проведено ЯМР-спектроскопическое исследование температурной зависимости устойчивости мономерных комплексов в ДМФА и показано наличие их диссоциации в растворе, особенно значительной для бис-(1-венилбензтиазол)цинкдихлорида. Обнаружено увеличение скорости полимеризации комплексных соединений 1-венилимидазола с дихлоридом цинка по сравнению со свободными мономерами. Наличие более высокого, чем 0,5, порядка реакции по инициатору свидетельствует о преимущественной мономолекулярной гибели активных центров при полимеризации данных мономеров. Установлено протекание спонтанной полимеризации мономерных комплексов, скорость которой соизмерима со скоростью полимеризации, в присутствии радикального инициатора.

Комплексы металлов с азотсодержащими полимерами широко применяют в качестве биологически активных веществ, токопроводящих пленок, органических полупроводников. Широкое распространение металлополимеры нашли в органическом синтезе как катализаторы гидрирования, окисления, при осуществлении других реакций на полимерных подложках [1–3]. Перспективным методом получения металлсодержащих полимеров является полимеризация комплексов мономеров [4, 5].

В настоящей работе впервые изучены кинетика радикальной полимеризации комплексных соединений 1-венилимидазола (**ВИМ**), 1-венилбензимидазола (**ВБИМ**) и 1-венилбензтиазола (**ВБТ**) с дихлоридом цинка. При этом выяснено влияние комплексообразования с данным электроноакцептором, природы винилазола, устойчивости исследуемых комплексов на реакционную способность двойной связи винильной группы мономеров.

ВИМ (т. кип. 346 К/0,93 кПа, $n_D^{20}=1,5310$) и **ВБИМ** (т. кип. 398 К/0,4 кПа, $n_D^{20}=1,6260$) получали взаимодействием имидазола и бензимидазола с ацетилем [6]; **ВБТ** (т. кип. 371 К/0,166 кПа, $n_D^{20}=1,610$) синтезировали путем перевинилирования бензтиазола винилацетатом [7]. Комpleксы получали путем смешения лиганда и соли в этаноле при комнатной температуре с последующей фильтрацией и промыванием выпадающих осадков от непрореагировавших исходных соединений. Радикальную полимеризацию мономерных комплексных соединений состава $L : MeX = 2 : 1$ осуществляли в присутствии ДАК в ДМФА. Содержание $ZnCl_2$ в мономерных и полимерных комплексах определяли по данным элементного анализа на Cl.

Полимерные комплексы представляют собой белые порошки, растворимые в полярных растворителях ДМФА и ДМСО. Полимеризацию бис-(1-венилимидазол)цинкдихлорида (2 **ВБИМ**· $ZnCl_2$) изучали дилатометрическим методом в вакууме. Коэффициент контракции 2 **ВБИМ**· $ZnCl_2$, определенный по разности плотностей мономера и полимера, а также сопоставлением с данными гравиметрического метода при 333 К, равен 0,092. Радикальную полимеризацию бис-(1-венилбензтиазол)цинкдихлорида (2 **ВБТ**· $ZnCl_2$) исследовали спектрофотометрическим методом на приборе «Specord UV-VIS». Контроль за концентрацией непрореагировавшего мономера в реакционных смесях в ходе полимеризации осуществляли по полосе поглощения **ВБТ** с $\lambda_{\text{макс}}=303$ нм. Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре TESLA B-567A (100 и 25,1 МГц). ИК-спектры мономерных и полимерных комплексов записывали на спектрометре UR-20 (таблетки с KBr). Сополимеризацию 1-венилбензтиазолов и их комплексных соединений со стиролом проводили в условиях радикального инициирования ДАК в ДМФА. Константы сополимеризации рассчитывали по методу, описанному в работе [8]. Математическую обработку экспериментальных данных проводили на ЭВМ.

Показано, что состав продуктов полимеризации 2 **ВБИМ**· $ZnCl_2$ и 2 **ВБТ**· $ZnCl_2$ (содержание $ZnCl_2$ – 28,9 и 16,2% соответственно) неидентич-

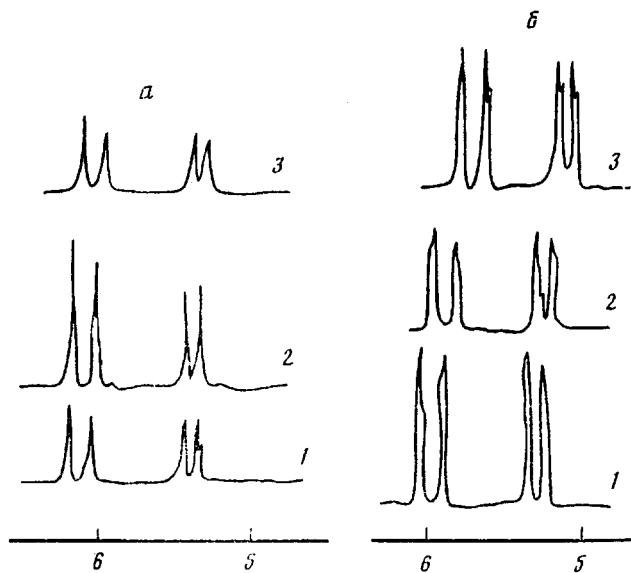


Рис. 1. Спектры ПМР 2 ВИМ·ZnCl₂ (а) и 2 ВБТ·ZnCl₂ (б) при 303 (1), 333 (2) и 383 К (3)

чен составу исходных мономеров (31,7 и 32,1% соответственно). Уменьшение содержания ZnCl₂ в продуктах полимеризации, вероятно, связано с диссоциацией комплексов в ДМФА. Состав продуктов полимеризации 2 ВИМ·ZnCl₂ идентичен составу мономерного комплекса.

Методом ПМР исследована температурная устойчивость мономерных комплексов в ДМФА. Обнаружено, что в случае 2 ВИМ·ZnCl₂ с увеличением температуры от 293 до 383 К наблюдается сдвиг сигналов протонов винильной группы в сильное поле (рис. 1). Это обусловлено диссоциацией комплекса, поскольку известно [9], что в комплексах 1-винилазолов с солями металлов происходит смещение указанных сигналов в слабое поле по сравнению с их положением в ПМР-спектрах лигандов. В случае 2 ВБТ·ZnCl₂ диссоциация комплекса наблюдается уже при комнатной температуре. Полная диссоциация 2 ВБТ·ZnCl₂ в ДМФА при 333 К не происходит. Подтверждением этому является неидентичность состава продукта полимеризации данного комплекса с продуктом полимеризации смеси ВБТ с ZnCl₂ в ДМФА состава 2 : 1.

Исследована зависимость скорости полимеризации 2 ВИМ·ZnCl₂, 2 ВИМ·ZnCl₂ и 2 ВБТ·ZnCl₂ от концентрации мономера, инициатора и температуры. Полученные значения порядков реакции по мономеру и инициатору, а также величины энергии активации представлены в табл. 1. Характерной особенностью радикальной полимеризации данных комплексов является наличие более высокого, чем 0,5, порядка реакции по инициатору. Наблюдаемый порядок по инициатору может свидетельствовать о наличии мономолекулярной гибели активных центров, как в случае полимеризации ВБТ [10] и 1-винил-1,2,4-триазола [11].

Повышение порядка по мономеру в случае 2 ВБТ·ZnCl₂ и понижение энергии активации связано с протеканием спонтанной полимеризации данного мономера, скорость которой соизмерима со скоростью инициированной полимеризации. Показано, что как и при инициировании ДАК, спонтанная полимеризация данных мономеров протекает по радикальному механизму, что подтверждает ее ингибирование *n*-бензохиноном. При [M] = $1 \cdot 10^3$ моль/м³ скорость спонтанной полимеризации $w = 2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/м³·с, в присутствии 10 моль/м³ ДАК $w = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/м³·с. Аналогичное повышение порядка реакции по мономеру наблюдали при исследовании поли-

Таблица 1

Кинетические параметры радикальной полимеризации
1-винилазолов, координационно связанных с дихлоридом
цинка в ДМФА (333 К)

Мономер	Порядок реакции		E_a , кДж/моль
	по мономеру	по инициатору	
2 ВИМ·ZnCl ₂	1,2	0,7	85,0
2 ВБИМ·ZnCl ₂	1,0	1,0	71,5
2 ВБТ·ZnCl ₂	2,0	0,8	55,4

Таблица 2

Факторы активности координационно связанных с ZnCl₂
винилбензазолов в радикальной сополимеризации
со стиролом (M_2)

Мономер	r_1	r_2	$1/r_2$
ВБТ	$0,20 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,4$	0,4
2 ВБТ·ZnCl ₂	$0,270 \pm 0,004$	$4,6 \pm 0,1$	0,22
ВБИМ [13]	0,36	2,82	0,35
2 ВБИМ·ZnCl ₂	$0,24 \pm 0,02$	$4,0 \pm 0,1$	0,25

меризации 5-винилтетразола, способного к спонтанной полимеризации наряду с инициированной [12].

При полимеризации 2 ВБИМ·ZnCl₂ и 2 ВИМ·ZnCl₂ также наблюдается спонтанная полимеризация, скорость которой на 2 порядка ниже инициированной. При сопоставлении скоростей полимеризации ВБТ и ВБИМ (рис. 2, кривые 1, 3) с комплексами 1-винилазолов с дихлоридом цинка (рис. 2, кривые 2, 4, 5) можно отметить значительное увеличение скорости полимеризации комплексов, что связано с влиянием комплексообразования на электронную структуру данных мономеров, усиливающего акцепторные свойства заместителей у двойной связи. На это указывают и данные спектров ЯМР ¹³C, свидетельствующие о смещении сигнала C_β в слабое поле (для ВБИМ $\delta C_\beta = 101,78$ м.д., для 2 ВБИМ·ZnCl₂ $\delta C_\beta = 105,82$ м.д.). Радикальная полимеризация 2 ВБТ·ZnCl₂ протекает с незначительным повышением скорости по сравнению с полимеризацией (рис. 2, кривые 1, 2). Из спектров ЯМР ¹³C следует, что изменения в электронной структуре винильной группы в комплексе практически не происходит (для ВБТ $\delta C_\beta = -103,5$ м.д., для 2 ВБТ·ZnCl₂ $\delta C_\beta = 103,9$ м.д.), т. е. вследствие этого скорость полимеризации 2 ВБТ·ZnCl₂ должна незначительно отличаться от скорости полимеризации ВБТ. Данный факт также можно объяснить значительной степенью диссоциации комплекса в растворе.

Изучена реакционная способность 2 ВБИМ·ZnCl₂ и 2 ВБТ·ZnCl₂ в радикальной сополимеризации со стиролом. Константы сополимеризации и данные об относительной активности мономеров приведены в табл. 2. Показано, что активность 2 ВБИМ·ZnCl₂ и 2 ВБТ·ZnCl₂ в реакциях с макрорадикалом стирола (величина $1/r_2$) является более низкой, чем для ВБИМ и ВБТ. Изменение активности мономеров в реакции с радикалом стирола при комплексообразовании с ZnCl₂ противоположно изменению их активности в гомополимеризации, что согласуется с классическими представлениями о радикальной полимеризации [14].

Таким образом, анализ экспериментальных и литературных данных приводит к выводу о том, что кинетические закономерности полимеризации комплексов 1-винилазолов обусловлены изменением в электронной

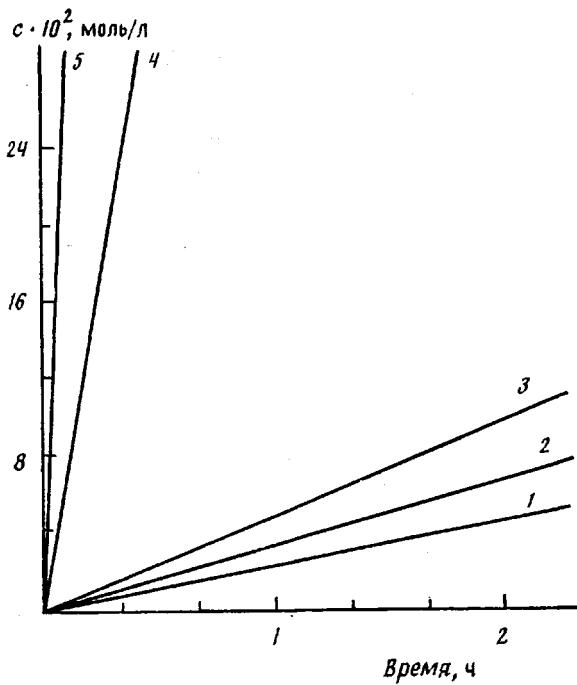


Рис. 2. Начальные участки кинетических кривых полимеризации: 1 – ВБТ; 2 – 2 ВБТ·ZnCl₂; 3 – ВБИ; 4 – 2 ВБИ·ZnCl₂; 5 – 2 ВИМ·ZnCl₂

структуре винильной группы под действием координации с ZnCl₂, усиливающей акцепторные свойства заместителей у двойной связи, устойчивостью данных комплексов в растворе, определяемой природой 1-винилазола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимеры специального назначения/Под ред. Исэ Н., Табуси И. М., 1983. С. 87.
2. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М., 1988. 303 с.
3. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. 293 с.
4. Скворцова Г. Г., Домнинна Е. С., Ивлев Ю. Н., Чипанина Н. Н.// Журн. химии, 1976. Т. 46. № 7. С. 1593.
5. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 354.
6. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Глазкова Н. П., Домнинна Е. С.// Химия гетероцикл. соед. 1969. № 6. С. 1070.
7. Horff H., Lippay M.// Macromolec. Chem. 1963. V. 66. P. 157.
8. Jen-Feng Kuo, Chue-Yung // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
9. Воронов В. К., Ивлев Ю. Н., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г.// Химия гетероцикл. соед. 1972. № 7. С. 994.
10. Соловьевева Э. Д., Даниловцева Е. Н., Скушникова А. И., Домнинна Е. С.// Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 232.
11. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Берлин А. А., Развадовский Е. Ф., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С.// Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
12. Круглова В. А., Кижняев В. Н.// Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 243.
13. Позина Е. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т 1985. 200 с.
14. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 300 с.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
27.1.89