

УДК 541(64+127+49):546.711

© 1990 г. А. И. Скушникова, Е. Н. Даниловцева, Е. С. Домнина,
Т. И. Вакульская

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
1-ВИНИЛАЗОЛОВ, КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННЫХ
С ДИХЛОРИДОМ МАРГАНЦА**

Изучена радикальная полимеризация координационно связанных с дихлоридом марганца 1-венилимидазола, 1-венилбензимидазола (ВБИМ) и 1-венилбензтриазола (ВБТ) в ДМФА. Физико-химическим исследованием поведения координационно связанных винилазолов в ДМФА показано наличие их диссоциации и обмена лигандов с растворителем. Изучено влияние природы 1-венилаэзолов, устойчивости комплексов на их реакционную способность и механизм полимеризации. Установлено, что общее кинетическое уравнение скорости полимеризации 2 ВБИМ·MnCl₂ в ДМФА имеет вид $w = k[M]^{1.1} [I]^{0.34}$. Полученное значение порядка реакции по инициатору связано с наличием спонтанной полимеризации 2 ВБИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂ окислительно-восстановительного типа.

Полимерные комплексы ионов марганца обладают рядом ценных свойств. Макроциклические металлокомплексы Mn²⁺ проявляют свойства сенсибилизаторов и фотосенсибилизаторов, подобных хлорофиллу [1]. Известны металлоорганические физиологически активные полимеры, содержащие ионы Mn²⁺ [2]. Строение комплексов Mn²⁺ с 1-венилаэзолами (ВАЗ) и их поведение в растворе ранее не исследовалось. Способность к полимеризации данных мономеров показана в работах [3, 4].

В настоящей работе приведены результаты исследования радикальной полимеризации координационно связанных с дихлоридом марганца 1-венилимидазола (ВИМ), 1-венилбензимидазола (ВБИМ), 1-венилбензтриазола (ВБТ) в ДМФА. Изучено влияние природы ВАЗ и устойчивости комплексов на реакционную способность и механизм полимеризации исследуемых мономеров.

ВИМ (т. кип. 346 К/0,93 кПа, $n_d^{20}=1,5310$), ВБИМ (т. кип. 398 К/0,4 кПа, $n_d^{20}=1,6260$) получали взаимодействием имидазола и бензимидазола с ацетиленом [5], ВБТ (т. кип. 371 К/0, 166 кПа, $n_d^{20}=1,6100$) синтезировали перевинилированием бензтриазола винилацетатом [6]. Комpleксы получали путем смешения мономеров и соли в этаноле при комнатной температуре с последующей фильтрацией и промыванием выпадающих осадков от непреагировавших исходных соединений. Радикальную полимеризацию мономерных комплексов L : MnCl₂ состава 2 : 1 осуществляли в присутствии ДАК в ДМФА. Полимерные комплексы представляют собой розовые порошки, растворимые в ДМФА, ДМСО. Содержание MnCl₂ в мономерных и полимерных комплексах определяли по данным элементного анализа на Cl. Кинетику полимеризации бис-1-венилбензимидазолмарганецдихлорида 2 ВБИМ·MnCl₂ изучали дилатометрическим методом в вакууме до 10%-ной конверсии мономера. Коэффициент контракции 2 ВБИМ·MnCl₂, определенный по разности плотностей мономера и полимера, а также сопоставлением с данными гравиметрического метода при 333 К равен 0,1863. Полимеризацию 2 ВИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂ исследовали гравиметрическим методом при 333 К.

Кондуктометрическое титрование осуществляли на реохордном мосте Р-38 в ячейке с платиновыми электродами при 333 К. Тurbidimetricкое титрование продуктов полимеризации 2 ВБИМ·MnCl₂ проводили на колориметре КФК-2. Спектры ЭПР снимали на приборе РЭ-1307.

Комплексы ВИМ, ВБИМ, ВБТ с MnCl₂ легко полимеризуются в ДМФА под действием ДАК. Радикальный характер полимеризации подтверждается ингибированием ее *n*-бензохиноном. Полученные полимеры обедне-

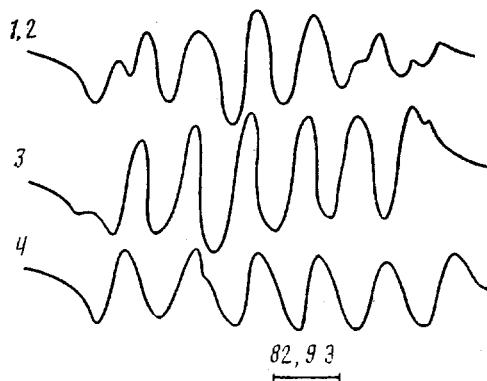


Рис. 1. Спектры ЭПР мономерных комплексов винилазолов:
1 и 2 – 2 ВБИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂ в ДМФА; 3 – 2 ВИМ·MnCl₂ в ДМФА; 4 – 2 ВБИМ·MnCl₂ в метаноле

ны MnCl₂ по сравнению с мономерами 2 ВБИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂. Дан-
ный факт может быть связан с диссоциацией комплексов в ДМФА, что
подтверждается кондуктометрическим титрованием раствора MnCl₂ ви-
нилазолом в ДМФА. Наиболее ярко этот процесс выражен для наименее
основного ВБТ. Кривые кондуктометрического титрования свидетельст-
вуют о наличии в ДМФА комплексов L:MnCl₂ состава 2:1 и 1:1, в слу-
чае ВБТ – комплексов состава 1:1.

Спектры ЭПР твердых образцов комплексов ВАЗ с MnCl₂ представля-
ют собой симметричные синглеты с шириной ΔH=400–500 Э (табл. 1), что
свидетельствует о высокой степени хаотичности в ориентации па-
рамагнитных центров (ПМЦ) относительно внешнего магнитного поля и
значительных диполь-дипольных взаимодействий. Близость величин g-
факторов к свободноспиновому состоянию свидетельствует об отсутствии
заметных спин-орбитальных вкладов. Концентрация ПМЦ в расчете на
1 г комплекса составляет (2–3)·10²¹ спинов, что соответствует 1 спину на
молекулу комплекса.

Растворы комплексов в ДМФА дают хорошо разрешенные спектры с
g-фактором свободного электрона из шести основных линий с константой
СТС ~87 Э, что соответствует 3d⁵ электронной конфигурации иона Mn²⁺
(рис. 1). Линии имеют неодинаковую ширину и расстояние между ними
за счет негомогенного уширения, как показано в работе [7]. В спектрах
растворов комплексов 2 ВБИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂ при комнатной тем-
пературе наблюдается раздвоенность компонент, которая исчезает при
понижении температуры до 253 К. Наблюдаемые эффекты могут быть от-
несены к процессам возможного медленного обмена лигандами между мо-
лекулами ВАЗ и ДМФА с образованием комплексов MnCl₂ как с ВАЗ, так

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР комплексов 1-винилазолов с MnCl₂

Комплекс	$N \cdot 10^{-21}$, СП/г	H, Э	g	H, Э	$g \parallel$	$g \perp$
				порошок		
				замороженные растворы при 123 К		
2 ВИМ·MnCl ₂	1,8	396	2,011	513	2,578	2,010
2 ВБИМ·MnCl ₂	2,2	375	2,011	540	2,397	2,028
ВБТ·MnCl ₂	3,2	496	2,018	548	2,403	2,040
ПВБИМ·MnCl ₂	1,0	435	2,025	531	2,403	2,028
Продукт полимеризации ВБИМ с MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,4	400	2,018	522	–	2,028
MnCl ₂ ·4H ₂ O	–	386	2,004	565	2,347	2,028
MnCl ₂ ·2ДМФА·2H ₂ O	–	861	2,004	–	–	–

и с ДМФА. При комнатной температуре наблюдается равновесие между двумя типами комплексов, при понижении температуры равновесие сдвигается в сторону одного из них. Спектры ЭПР растворов комплексов в метаноле состоят из шести одиночных линий равной интенсивности (рис. 1) и свидетельствуют об отсутствии обмена лигандов в данном менее основном, чем ДМФА растворителе.

При постепенном охлаждении растворов комплексов в ДМФА наблюдается рост интенсивности компонент, соответствующих $M_J = \pm 5/2$, и уширение остальных линий спектра. Понижение температуры до 173 К приводит к появлению дополнительного поглощения в области $g=4,3$. Этот сигнал имеет сложную структуру, зависящую от природы лиганда. При резком охлаждении до 93 К растворы комплексов сохраняют СТС. Сказанное выше свидетельствует о том, что сигналы при $g=2,0$ относятся к высокоспиновым состояниям иона марганца, который связан с лигандами преимущественно ионными связями и практически нечувствителен к изменениям окружения. Данный факт подтверждается аналогичными спектрами растворов комплексов $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ДМФА}$ в ДМФА, полученными при комнатной температуре. Величина константы СТС $A=87$ Э (<100 и >65) свидетельствует о значительной ионности связи центрального иона с лигандами.

В отличие от остальных ВАЗ для комплекса ВИМ с MnCl_2 при низкой температуре наблюдается значительно более сильная анизотропия g -фактора. Около параллельной ориентации наблюдается СТС от ядра Mn с константой 156 Э, а около перпендикулярной — СТС практически исчезает. Это свидетельствует об аксиальной симметрии окружения иона марганца, а значения $g_{\parallel}=2,578$ и $g_{\perp}=2,010$ — об ионности связывания иона металла с лигандами. Однако быстрое замораживание раствора 2 ВИМ· MnCl_2 приводит к совершенно иному спектру ЭПР: СТС около g_{\perp} сохраняется, а около g_{\parallel} СТС не разрешается. По-видимому, эти различия связаны с образованием различных типов стекол в зависимости от условий стеклования. Сверхтонкая структура сигналов в области $g=4,3$ хорошо разрешена ($A=-60$ Э и меньше), и, очевидно, эти сигналы являются суперпозицией сигналов как минимум двух типов ПМЦ. Изучение поведения комплексов в ДМФА во время полимеризации в присутствии ДАК проведено на примере 2 ВИМ· MnCl_2 непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра при 313 К в течение 2,5 ч. При нагревании образца наблюдается исчезновение раздвоенности линий СТС и их сужение до 83 Э, а также увеличение в 1,5 раза интенсивности сигнала за время реакции. Все остальные параметры в процессе полимеризации не изменяются. Наблюдаемые изменения характера сигнала ЭПР и его интенсивности, по-видимому, можно отнести к сдвигу равновесия реакции обмена лигандов в сторону образования более устойчивого комплекса ДМФА с MnCl_2 , который обладает в 2–3 раза меньшей концентрацией ПМЦ, чем исходный мономерный (табл. 1).

Данные элементного анализа также свидетельствуют о том, что состав полимерных комплексов ВБИМ и ВБТ с MnCl_2 значительно отличается от состава соответствующих мономерных комплексов. Вследствие этого

Таблица 2

Кинетические параметры радикальной полимеризации ВБИМ и 2ВБИМ· MnCl_2
в ДМФА при 333 К
($[M]=0,25-1,0$ моль/л; $[I]=(1,0 \cdot 10^{-3})-(3,0 \cdot 10^{-2})$ моль/л)

Мономер	Порядок реакции по		E_a , кДж/моль	$w_{\text{ин}}^* \cdot 10^7$	$w_{\text{п}}^* \cdot 10^6$
	мономеру	инициатору		моль/л·с	моль/л·с
ВБИМ	1,0	0,57	108,0	0,689	1,11
2ВБИМ· MnCl_2	1,0	0,34	72,0	2,45	1,34

* $[M]=0,5$; $[I]=0,009$ моль/л.

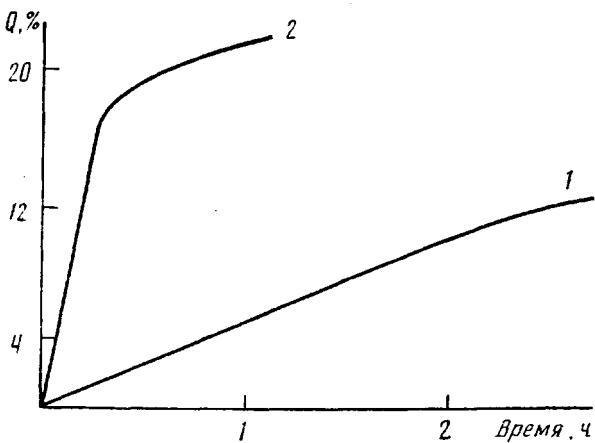


Рис. 2. Зависимость скорости спонтанной полимеризации 2 ВБИМ·MnCl₂ от присутствия кислорода в реакционной смеси: 1 – растворение комплекса в ДМФА на воздухе, 2 – после дополнительного насыщения реакционной смеси кислородом воздуха

можно было ожидать наличия в полимерных продуктах свободного поливинилазола, однако кривые турбидиметрического титрования полимерных комплексов подтвердили их однородность.

Скорость полимеризации комплексов ВАЗ уменьшается в ряду 2 ВИМ·MnCl₂>2 ВБИМ·MnCl₂>ВБТ·MnCl₂ от $4,4 \cdot 10^{-5}$ до $0,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с. Исследование кинетических закономерностей полимеризации комплексов ВАЗ с MnCl₂ проведено на примере 2 ВБИМ·MnCl₂ в связи с ограниченной растворимостью поли-2 ВИМ·MnCl₂. Кинетические параметры радикальной полимеризации данного мономера в сравнении с ВБИМ приведены в табл. 2.

Показано, что скорость полимеризации ВБИМ в интервале концентраций мономера 0,25–1,0 моль/л пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора и первой степени концентрации мономера.

Порядок же по инициатору для 2 ВБИМ·MnCl₂ ниже классического (табл. 2), что может свидетельствовать о протекании наряду с инициированной ДАК полимеризацией данного мономера еще одного процесса инициирования. Это подтверждается увеличением скорости инициирования в случае 2 ВБИМ·MnCl₂ по сравнению с ВБИМ. Поскольку порядок по мономеру равен единице, сам мономер не принимает участия в инициировании. Обнаружено протекание спонтанной термоинициированной полимеризации 2 ВБИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂, радикальная природа которой подтверждена ингибицией ее *n*-бензохиноном. Реакция прекращается при конверсии мономеров до 15 %. Данний факт свидетельствует о наличии в реакционной смеси в небольших количествах инициатора спонтанной полимеризации указанных мономеров. Как и следовало ожидать, порядок по инициатору для инициированной ДАК полимеризации 2 ВБИМ·MnCl₂ при более высокой, чем 15 % конверсии мономера, равен 0,5.

Известно, что координационно связанный ион Mn²⁺ в условиях доступа кислорода окисляется до Mn³⁺ [8, 9]. С другой стороны, в ряде работ [10, 11] указывается на возможность использования солей Mn³⁺ для инициирования полимеризации.

При самопроизвольной полимеризации комплексов ВАЗ с MnCl₂ окисление Mn²⁺ в Mn³⁺ возможно в процессе приготовления растворов для кинетических исследований, которые в дальнейшем тщательно дегазируются в условиях вакуума 0,013 Па. Действительно, при предварительном насыщении реакционной смеси кислородом воздуха наблюдается увеличение скорости самопроизвольной полимеризации 2 ВБИМ·MnCl₂, а также продолжительности реакции, что связано с большим окислением

иона металла (рис. 2). При приготовлении раствора мономера в отсутствие кислорода воздуха спонтанной полимеризации не наблюдается.

Отсутствие спонтанной полимеризации устойчивых комплексов 2 ВИМ·MnCl₂ подтверждает участие в реакции окислительно-восстановительного инициирования комплексов Mn²⁺ с ДМФА, образующихся при диссоциации 2 ВИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂ в ДМФА. О способности таких комплексов к инициированию свидетельствует значительное увеличение скорости полимеризации стирола в ДМФА в присутствии MnCl₂ в условиях термоинициирования. Ионы Mn³⁺, координируемые ДМФА, восстанавливаются, вероятно, винилазолом, генерируя радикалы, приводящие к инициированию радикальной реакции. О восстановлении винильными соединениями ионов металла известно из литературы [12].

Таким образом, анализ экспериментальных данных о поведении комплексов ВАЗ с MnCl₂ в ДМФА и кинетических параметров их полимеризации свидетельствует о протекании радикальной полимеризации данных мономеров, осложненной диссоциацией комплексов и обменом лигандов с ДМФА, спонтанной полимеризацией 2 ВИМ·MnCl₂ и ВБТ·MnCl₂ окислительно-восстановительного типа.

Список литературы

1. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М., 1988. 384 с.
2. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. 293 с.
3. Скворцова Г. Г., Домнинна Е. С., Ивлев Ю. Н., Чипанина Н. Н. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 46. № 7. С. 1593.
4. Скушникова А. И., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 1. С. 11.
5. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Глазкова И. П., Домнинна Е. С. // Химия гетероцикл. соед. 1969. № 6. С. 1070.
6. Hopff H., Lippay M. // Macromolec. Chem. 1963. V. 66. P. 157.
7. Garrett B. B., Morgan L. O. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 3. P. 890.
8. Веселов И. А., Штырлин В. Г., Захаров А. В. // Координац. химия. 1988. Т. 14. № 7. С. 943.
9. Зеегжда Г. Д., Виниченко И. Г., Зеегжда Т. В., Муштаг Т. Н. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 9. С. 2184.
10. Tasuke S. // Progr. Polymer Sci. Japan. 1971. V. 1. P. 69.
11. Drummond A. X., Water W. A. // J. Chem. Soc. 1953. № 9. P. 2836.
12. Долгополов Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. 253 с.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
10.10.89

A. I. Skushnikova, Ye. N. Danilovtseva, Ye. S. Domnina,
T. I. Vakul'skaya

KINETIC FEATURES OF POLYMERIZATION OF 1-VINYLAZOLES BOUND COORDINATORIALLY WITH MANGANESE DICHLORIDE

Summary

Radical polymerization of 1-vinylimidazole (I), 1-vinylbenzimidazole (II) and 1-vinylbenztriazole (III) bound coordinatorially with manganese dichloride in DMFA has been studied. The dissociation and exchange of ligands with a solvent was proved by physico-chemical methods. The effects of the 1-vinyllazole nature and complexes stability on their reactivity and mechanism of polymerization was studied. The general kinetic equation for polymerization of (II) complexes in DMFA was derived: $w = -k[M] \cdot [I]^{0.34}$. The obtained value of the reaction order towards the initiator is a result of the spontaneous polymerization of (II) and (III) following the redox mechanism.