

УДК 541.64.546.742

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛАЗОЛОВ, КООРДИНАЦИОННО СВЯЗАННЫХ С ДИХЛОРИДОМ НИКЕЛЯ

© 1996 г. Е. Н. Даниловцева, А. И. Скушникова, Е. С. Домнина

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 12.07.95 г.

Изучена радикальная полимеризация 1-венилимидаэзола, 1-венилбензимидаэзола и 1-венилбензтриазола, координационно связанных с дихлоридом никеля. Полярографическим восстановлением комплексов 1-венилаэзолов с NiCl_2 изучена их диссоциация в растворе, определены константы устойчивости и состав, равный 1 : 1. Кинетическое уравнение для скорости полимеризации бис-(1-венилбензимидаэзол)никельдихлорида в ДМФА имеет вид $w = k[M]^{0.7}[I]^{0.5}$. Обнаружено уменьшение скорости полимеризации и ММ комплекса по сравнению с полимеризацией 1-венилбензимидаэзола, что связано с дезактивацией макрорадикалов, координационно связанных с ионами Ni^{2+} . Изучены некоторые закономерности сополимеризации бис-(1-венилбензимидаэзол)никельдихлорида с N-венилпирролидоном.

Изучение полимеризации непредельных соединений, координационно связанных с ионами металлов, – интенсивно развивающееся направление химии высокомолекулярных соединений. Координация мономеров с ионами металлов влияет на их активность в полимеризационных процессах и структуру образующихся полимеров [1].

Исследование полимеризации мономерных комплексных соединений 1-венилаэзолов (ВАЗ) с солями металлов открывает путь к получению металлсодержащих поливенилаэзолов, среди которых весьма перспективными являются никельсодержащие полимеры. Включение никеля в структуру полимеров приводит к возникновению биологической активности [2] и специфических катализитических свойств [3].

Ранее нами исследована полимеризация комплексов ВАЗ с ионами Zn^{2+} и Mn^{2+} и осуществлен синтез металлсодержащих поливенилаэзолов [4, 5]. Обнаружено значительное влияние координации с ионами цинка и марганца на кинетические закономерности полимеризации ВАЗ. Координационно связанные ВАЗ имеют более высокую реакционную способность по сравнению с исходными мономерами, причем кинетика процесса усложнена их самопроизвольной полимеризацией. Особенности полимеризации комплексов ВАЗ с дихлоридом марганца, имеющим незаполненную 3d-орбиталь, обусловлены окислительно-восстановительными свойствами иона металла.

С целью изучения влияния комплексообразования ВАЗ с ионами никеля, имеющего как и Mn^{2+} , незаполненную 3d-орбиталь, на реакционную способность и механизм полимеризации исследована радикальная полимеризация комплексов венилимидаэзола (ВИМ), венилбензимидаэзола

(ВБИМ) и венилбензтриазола (ВБТ) с дихлоридом никеля в ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВИМ (т. кип. 346 К/0.93 кПа, $n_D^{20} = 1.5310$) и ВБИМ (т. кип. 398 К/0.40 кПа, $n_D^{20} = 1.6260$) получали взаимодействием имидазола и бензимидаэзола с ацетиленом [6], ВБТ (т. кип. 371 К/0.166 кПа, $n_D^{20} = 1.6100$) синтезировали перевинилированием бензтриазола винилацетатом [7].

Комплексы получали смешением мономеров и соли никеля в этаноле при комнатной температуре с последующей фильтрацией и промыванием выпадающих осадков от непрореагировавших исходных соединений. Радикальную полимеризацию комплексов L : NiCl_2 (где L – мономер) состава 2 : 1 осуществляли в присутствии ДАК в ДМФА. Полимерные комплексы представляют собой зеленые порошки, труднорастворимые в ДМФА, ДМСО. Содержание NiCl_2 в мономерных и полимерных комплексных соединениях определяли по данным элементного анализа на Cl. Кинетику полимеризации бис-(1-венилбензимидаэзол)никельдихлорида изучали дилатометрическим методом в вакууме до 10%-ной конверсии мономера. Коэффициент контракции 2ВИМ · NiCl_2 , найденный по разности плотностей мономера и полимера, а также сопоставлением с данными гравиметрического метода при 333 К, равен 0.0620. Полимеризацию комплексов ВИМ и ВБТ исследовали гравиметрическим методом при 333 К. Константы устойчивости комплексов ВАЗ с

Таблица 1. Скорость полимеризации ВАЗ и их комплексов с дихлоридом никеля (ДМФА, 333 К, [M] = 0.5 моль/л, [ДАК] = 0.02 моль/л)

Мономер	$w_n \times 10^6$, моль/л с ⁻¹
ВИМ	19.72
2ВИМ · NiCl ₂	13.53
ВБИМ	16.22
2ВБИМ · NiCl ₂	11.75
ВБТ	3.75
2ВБТ · NiCl ₂	3.24

NiCl₂ определяли методом полярографии. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ для NiCl₂ равен -0.33 В.

Степень полимеризации в полимерном комплексе 2ВБИМ · NiCl₂ определяли после десорбции NiCl₂ вискозиметрически ($\alpha = 0.7$, $k = 0.73 \times 10^{-4}$) [8]. Десорбцию металла проводили 0.1 N раствором HCl и кислым раствором тиомочевины с последующим их подщелачиванием.

Сополимеризацию координационно связанного ВБИМ проводили путем радикального инициирования ДАК в ДМФА в вакуумированных ампулах. Константы сополимеризации рассчитывали по методу, описанному в работе [9]. Математическую обработку экспериментальных данных проводили на IBM PC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность образования комплексов Ni²⁺ с ВАЗ показана в работе [10]. Нами изучено состояние комплексов ВИМ, ВБИМ и ВБТ с NiCl₂ в ДМФА.

Соли Ni²⁺ подвергаются электролитическому восстановлению в ДМФА, поэтому процесс комплексообразования NiCl₂ с ВАЗ изучен методом полярографии. Из анализа полярографических кривых для растворов с различными концентрациями лигандов следует, что восстановление ис-

следуемых комплексов протекает как обратимый двухэлектронный процесс. При титровании NiCl₂ лигандом (ВАЗ) полярографическая волна восстановления смещается в более положительную область потенциалов. Зависимости потенциала полуволны $E_{1/2}$ от логарифма концентраций ВИМ и ВБИМ представляют собой прямые линии без изломов, соответствующие составу комплексов 1 : 1. Получены следующие константы устойчивости мономерных комплексов K : 0.539 (ВИМ), -0.414 (ВБИМ). В случае ВБТ не наблюдается сдвиг полярографической волны вследствие слабого взаимодействия и незначительной концентрации образующегося комплекса. Различная устойчивость комплексов ВАЗ с NiCl₂ согласуется с основностью лигандов (pK_a ВИМ - 7.52, ВБИМ - 5.78, ВБТ - 2.00).

Полимеризация никельсодержащих ВАЗ проходит по радикальному механизму, что подтверждается ее ингибированием *n*-бензохиноном. В продуктах полимеризации содержится меньше атомов металла по сравнению с координационно связанными мономерами, что, очевидно, обусловлено диссоциацией комплексов в растворе.

Скорость полимеризации никельсодержащих ВАЗ ниже, чем свободных винилазолов (табл. 1). Скорость полимеризации комплекса ВБТ с NiCl₂ практически не отличается от скорости полимеризации свободного ВБТ, что связано с полной диссоциацией 2ВБТ · NiCl₂ в ДМФА. По убывающей способности к полимеризации комплексы с NiCl₂ можно расположить в ряд ВИМ > ВБИМ > ВБТ, соответствующий активности свободных мономеров, их основности и устойчивости комплексов в ДМФА.

Кинетические закономерности полимеризации комплексов ВАЗ с NiCl₂ детально рассмотрены для 2ВБИМ · NiCl₂ в сравнении с ВБИМ. Полимеризация координационно связанного ВБИМ, как и свободного мономера протекает со скоростями, зависящими от концентрации реагентов и температуры (табл. 2). Найдено, что MM коорди-

Таблица 2. Влияние условий на скорость полимеризации бис-(1-винилбензимидазол)никельдихлорида

[ДАК], моль/л	$w_n \times 10^6$, моль/л с ⁻¹	[M], моль/л	$w_n \times 10^6$, моль/л с ⁻¹	T, K	$w_n \times 10^6$, моль/л с ⁻¹	$k \times 10^4$, л/моль с
[M] = 0.48 моль/л 333 K	[ДАК] = 0.009 моль/л, 333 K	[M] = 0.55 моль/л [ДАК] = 0.008 моль/л				
0.00335	4.57	0.20	3.76	313	1.44	-
0.00490	5.68	0.25	5.60	323	4.00	0.914
0.00700	7.40	0.30	6.50	333	8.70	1.970
0.00900	8.60	0.34	7.04	343	22.0	4.620
0.01470	9.57	0.48	8.60	353	52.7	-
0.02700	13.4	0.64	10.0			
		0.90	13.3			

национно связанного полимера значительно ниже молекулярных масс ПВБИМ, полученного полимеризацией ВБИМ (табл. 3). Так, при $[I] = 0.02$ и $[M] = 0.35$ моль/л молекулярная масса ПВБИМ равна 38000, а при $[I] = 0.009$ и $[M] = 1.0$ моль/л — 119 000.

При полимеризации ВБИМ в присутствии NiCl_2 наблюдается уменьшение скорости полимеризации и молекулярной массы ПВБИМ с увеличением концентрации соли (рис. 1). В то же время введение добавок NiCl_2 не влияет на скорость полимеризации такого мономера, как стирол. Отсюда следует, что уменьшение и скорости полимеризации комплекса ВБИМ с NiCl_2 и ММ полимера связано с ингибирующим действием самого координационного соединения.

Исследованием кинетических параметров полимеризации комплекса показано, что в отличие от свободного ВБИМ логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера имеет нелинейный вид (рис. 2). Начальная скорость полимеризации никельсодержащего ВБИМ не описывается концентрационной зависимостью, характерной для классической радикальной полимеризации виниловых соединений. Общее кинетическое уравнение для скорости полимеризации данного мономера в интервале концентраций 0.3–0.9 моль/л имеет вид

$$w = k[M]^{0.7}[I]^{0.5}$$

Понижение порядка по мономеру может быть обусловлено вырожденной передачей цепи через молекулы мономера, аналогичной наблюдавшей ранее для ВАЗ [11, 12]. Однако в данном случае порядок реакции по инициатору должен быть более 0.5. В связи с этим можно предположить, что при полимеризации 2ВБИМ · NiCl_2 происходит частичная дезактивация растущего макрорадикала за счет комплексообразования концевого зве-

Таблица 3. Молекулярная масса ПВБИМ, полученного путем полимеризации бис-(1-винилбензимидазол)никельдихлорида при различных концентрациях мономера и инициатора

$[M]$, моль/л	$[I]$, моль/л	$M \times 10^{-2}$
0.25	0.009	109
0.34	0.009	127
0.50	0.009	171
0.70	0.009	221
0.50	0.015	160
0.50	0.020	150

на с Ni^{2+} и делокализации неподеленной электронной пары с участием d -орбиталей металла.

Подобный процесс возможен, видимо, для всех металлов с незаполненной d -оболочкой [13–15], активных в окислительно-восстановительных процессах. Так, в случае электроноакцепторных ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} происходит полное ингибирование полимеризации ВАЗ, а при использовании ионов Zn^{2+} с заполненной d -оболочкой снижение скорости полимеризации не наблюдалось [4]. В системе Mn^{2+} –ВАЗ [5] эффект ингибирования маскируется, по-видимому, реакцией окислительно-восстановительного инициирования. В изучаемой системе Ni^{2+} –ВАЗ также возможно дополнительное окислительно-восстановительное инициирование, проявляющееся в повышении скорости инициирования в случае 2ВБИМ · NiCl_2 (2.14×10^{-7} моль/л s^{-1}) по сравнению с ВБИМ (0.689×10^{-7} моль/л s^{-1}), но более сильный эффект ингибирования приводит к понижению общей скорости полимеризации.

Удобным методом изучения активности мономеров, позволяющим исключить эффекты стадий инициирования и обрыва, является сополимеризация. В этой связи была исследована ради-

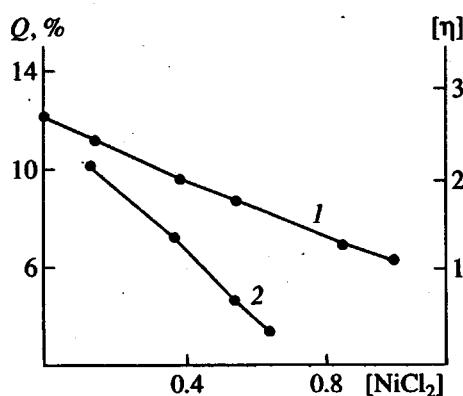


Рис. 1. Влияние концентрации NiCl_2 на выход Q (1) и характеристическую вязкость $[\eta]$ ПВБИМ в ДМФА (2).

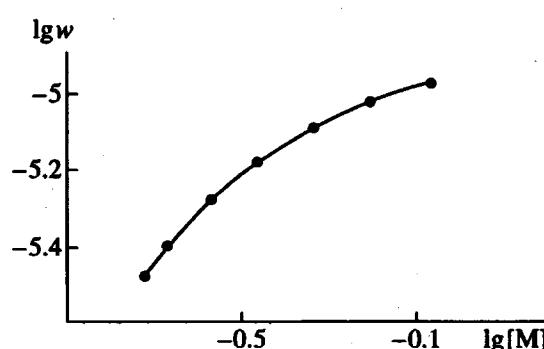


Рис. 2. Зависимость $\lg w$ от $\lg [M]$ при полимеризации 2ВБИМ · NiCl_2 (1) и ВБИМ (2).

Таблица 4. Сополимеризация 2ВБИМ · NiCl₂ и 2ВБИМ · ZnCl₂ с N-винилпирролидоном (ДМФА, 60°C, Σ[M] = 1 моль/л, [ДАК] = 0.01 моль/л)

<i>M</i> ₁	<i>M</i> ₁ в исходной смеси, мол. доли	Продолжительность, ч	Выход, %	<i>M</i> ₁ в сополимере, мол. доли
2ВБИМ · NiCl ₂	0.20	12	21.26	0.427
	0.40	7	15.52	0.532
	0.60	4	10.06	0.623
	0.70	5	14.90	0.675
	0.90	5	14.82	0.847
2ВБИМ · ZnCl ₂	0.20	8	15.79	0.381
	0.40	5	10.39	0.549
	0.60	2	10.18	0.674
	0.70	2	15.16	0.745
	0.80	2	15.02	0.905

кальная сополимеризация комплексов ВБИМ с NiCl₂ и ZnCl₂ с N-винилпирролидоном (ВП) (табл. 4, 5). Координационно связанный ВБИМ, как и свободный ВБИМ, более активен в сополимеризации, чем ВП. Следует отметить, что активность никельсодержащего и цинксодержащего комплексов в реакции с макрорадикалами ВП ($1/r_2$) существенно отличается, хотя комплексообразующие свойства этих ионов близки.

Координация ВБИМ с Zn²⁺ незначительно изменяет активность мономера, слегка увеличивая $1/r_2$, тогда как комплексообразование с Ni²⁺ приводит к резкому снижению обоих констант сополимеризации и значительному возрастанию $1/r_2$. Увеличение $1/r_2 = k_{21}/k_{22}$, связано, очевидно, с ростом k_{21} , свидетельствующим о повышении активности комплекса с Ni²⁺ в реакции радикального присоединения за счет большей стабильности образующегося координационно связанного макрорадикала. Значительное понижение $r_1 = k_{11}/k_{12}$ происходит, вероятно, за счет снижения константы скорости гомополимеризации ВАЗ.

Таким образом, поведение комплексов ВАЗ с NiCl₂ в радикальной полимеризации определяется, по-видимому, стабилизацией макрорадикала ВАЗ при комплексообразовании с Ni²⁺, приводящей к эффекту ингибирования и повышению

скорости реакции координационно связанного ВАЗ с макрорадикалом ВП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
- Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975.
- Потапов Г.П., Алиева М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 9. С. 1122.
- Даниловцева Е.Н., Скушинкова А.И., Домнин Е.С., Афонин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 777.
- Скушинкова А.И., Даниловцева Е.Н., Домнин Е.С., Вакульская Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2331.
- Шостаковский М.Ф., Скворцова Г.Г., Глазкова Н.П., Домнин Е.С. // Химия гетероциклических соединений. 1969. № 6. С. 1070.
- Hopff H., Lippay M. // Makromolekul. Chem. 1963. B. 66. S. 157.
- Позина Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 1985.
- Jen-Feng Kuo, Chih-Yung Chen // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
- Скворцова Г.Г., Домнин Е.С., Ивлев Ю.И., Чипанина Н.Н. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. № 7. С. 1593.
- Bamford C.H., Schofield E. // Polymer. 1981. V. 22. № 9. P. 1227.
- Скушинкова А.И., Домнин Е.С., Соловьева Э.Д., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 903.
- Джардималиев Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.Н., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1531.
- Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М.: Мир, 1970.

Таблица 5. Константы сополимеризации 1-винилбензимидазола и его комплексов с ВП

<i>M</i> ₁	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂	$1/r_2$	$r_1 r_2$
ВБИМ*	1.20 ± 0.02	0.32 ± 0.01	3.1	0.38
2ВБИМ · ZnCl ₂	0.96 ± 0.03	0.22 ± 0.03	4.5	0.21
2ВБИМ · NiCl ₂	0.51 ± 0.04	0.10 ± 0.03	10.0	0.067

* Данные работы [16].

15. Походенко В.Д., Белодед А.А., Колиечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1976.
16. Кижняев В.Н., Астахов М.Б., Бирюкова Е.И., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 10. С. 4.

Peculiarities of the Polymerization of 1-Vinylazoles Coordinated to Nickel Dichloride

E. N. Danilovtseva, A. I. Skushnikova, and E. S. Dominina

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—Radical polymerization of 1-vinylimidazole, 1-vinylbenzimidazole, and 1-vinylbenzotriazole coordinated to nickel dichloride was studied. Using polarographic reduction, dissociation of complexes of 1-vinylazoles with NiCl_2 in solution was investigated, their stability constants were determined, and their composition was found to be 1 : 1. The kinetics of polymerization of bis(1-vinylbenzimidazole)nickel dichloride in DMF is described by the equation $w = k[M]^{0.7}[I]^{0.5}$. It was found that the rate of polymerization of the complex and the molecular mass of the resulting polymer are lower as compared to polymerization of 1-vinylbenzimidazole. This is associated with deactivation of macroradicals coordinated to Ni^{2+} ions. Some regularities of copolymerization of bis(1-vinylbenzimidazole)nickel dichloride with N-vinylpyrrolidone were investigated.