

УДК 541(49+64).546.47

## САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ 1-ВИНИЛАЗОЛОВ С ДИХЛОРИДОМ ЦИНКА

© 1997 г. Е. Н. Даниловцева\*, А. И. Скушникова\*, В. В. Анненков\*\*, Е. С. Домнина\*

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

\*\* Институт нефтеуглеродного синтеза при Иркутском государственном университете  
664033 Иркутск, а/я 4020

Поступила в редакцию 08.04.96 г.  
Принята в печать 05.06.96 г.

Изучена самопроизвольная полимеризация комплексов винилазолов с дихлоридом цинка в растворе ДМФА, протекающая по радикальному механизму. Кинетическая схема процесса соответствует бимолекулярному механизму инициирования, вероятно, с участием бирадикалов, образование которых облегчается взаимодействием иона  $Zn^{2+}$  с  $\pi$ -системой винилазола.

Многие виниловые мономеры способны к самопроизвольной полимеризации при повышенной и даже комнатной температуре. Изучение этих процессов необходимо для исследования стабильности мономеров при хранении, получения полимеров, не содержащих осколков инициатора, что важно для их применения в медицине и некоторых областях техники.

Ранее нами была изучена радикальная полимеризация 1-ванилазолов (ВАЗ), координационно связанных с дихлоридом цинка [1]. Характерной особенностью полимеризации данных комплексов является снижение порядка реакции по инициатору, связанное с мономолекулярной гибелью активных центров и самопроизвольная термическая полимеризация.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей самопроизвольной полимеризации комплексных соединений 1-ванилимида (ВИМ), 1-ванилбензимида (ВБИМ) и 1-ванилбензтриазола (ВБТ) с дихлоридом цинка.

ВИМ ( $T_{кпп} = 346$  К/0.93 кПа,  $n_D^{20} = 1.5310$ ) и ВБИМ ( $T_{кпп} = 398$  К/0.40 кПа,  $n_D^{20} = 1.6260$ ) получали взаимодействием имидазола и бензимида с ацетиленом [2], ВБТ ( $T_{кпп} = 371$  К/0.166 кПа,  $n_D^{20} = 1.6100$ ) синтезировали перевинилированием бензтриазола винилацетатом [3].

Комpleксы получали смешением мономеров и соли в этаноле при комнатной температуре с последующей фильтрацией и промывкой выпадающих осадков от непрореагировавших исходных соединений. Радикальную полимеризацию мономерных комплексов состава 2 : 1 изучали дилатометрическим методом в вакууме при степени превращения

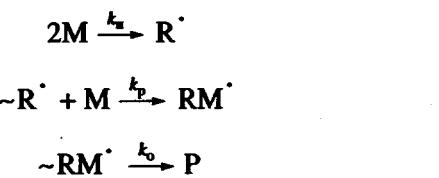
до 10%. Коэффициент контракции  $2\text{ВИМ} \cdot ZnCl_2$ , найденный по разности плотностей мономера и полимера, а также сопоставлением с данными гравиметрического метода, при 333 К равен 0.0920. Содержание  $ZnCl_2$  в мономерных и полимерных комплексных соединениях определяли по данным элементного анализа на Cl.

Квантово-химические расчеты методом ZINDO/1 выполняли с помощью программы HyperChem фирмы "AutoDes" (версия 3.0 для Windows).

Комплексы ВИМ, ВБИМ и ВБТ с  $ZnCl_2$  полимеризуются в ДМФА при 323–333 К в отсутствие инициатора, образуя с хорошим выходом полимерные продукты белого цвета, содержащие 15–20%  $Zn^{2+}$ . Радикальный характер полимеризации подтверждается ингибированием процесса  $n$ -бензоином и 1-окси-2,2,6,6-тетраметилпиперидином. Сопоставление скоростей самопроизвольной полимеризации комплексов со скоростями полимеризации в присутствии ДАК (табл. 1) показывает, что в системах с ВИМ и ВБИМ первый процесс протекает гораздо медленнее второго. При полимеризации комплексов ВБТ с  $ZnCl_2$  эти скорости соизмеримы. В то же время скорости самопроизвольной полимеризации для всех изучаемых комплексов примерно равны. Наблюданное понижение скоростей инициированной полимеризации в ряду 2ВИМ ·  $ZnCl_2$ , 2ВБИМ ·  $ZnCl_2$ , 2ВБ ·  $ZnCl_2$  при постоянстве скоростей самопроизвольной полимеризации может быть связано с уменьшением скорости реакции радикала ДАК с мономером при возрастании электроноакцепторных свойств азольного кольца при переходе от ВИМ к ВБТ, поскольку радикал ДАК также имеет акцепторный заместитель (нитрильную группу). Этот вывод

согласуется с результатами определения скоростей инициирования полимеризации ВАЗ [4, 5].

Исследование кинетики самопроизвольной полимеризации ВАЗ, координационно связанных с  $ZnCl_2$ , проведено на примере 2ВБИМ ·  $ZnCl_2$ . При полимеризации данного комплекса в ДМФА наблюдается линейное изменение конверсии во времени. Найденный из зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера порядок реакции по мономеру, равный 2.8, согласуется с приведенной ниже схемой полимеризации, учитывающей мономолекулярный обрыв



Скорость полимеризации выражается как

$$w = k_p [RM^+] [M] \quad (1)$$

Условие стационарности с учетом мономолекулярного обрыва будет следующим:

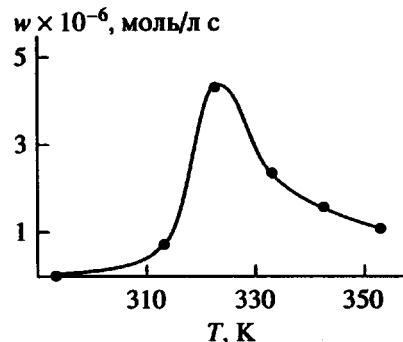
$$k_o [RM^+] = k_n [M]^2 \quad (2)$$

Выразив  $[RM^+]$  из уравнения (2) и подставив его в выражение (1), имеем

$$[RM^+] = \frac{k_n}{k_o} [M]^2$$

$$w = \frac{k_n k_p}{k_o} [M]^3$$

Таким образом, кинетические параметры свидетельствуют о бимолекулярном механизме инициирования самопроизвольной полимеризации. Как показано нами, не связанный в комплекс мономер не способен к самопроизвольной полимеризации. В связи с этим можно предположить, что в стадии инициирования участвуют координационно связанные молекулы мономеров. Такое предположение подтверждается температурной зависимостью скорости полимеризации, которая была исследована при постоянной концентрации мономера в интервале 293–353 К (рис. 1). Зависимость имеет максимум при 323 К и процесс характеризуется падением скорости при повышенных температурах. Очевидно, это обусловлено большей диссоциацией комплекса и соответственно со снижением количества координационно связанного мономера в растворе. На увеличение степени диссоциации комплексов ВАЗ в растворе с повышением температуры указывает и температурная зависимость устойчивости комплексов ВАЗ, исследованная методом ПМР [1].



Температурная зависимость скорости самопроизвольной полимеризации 2ВБИМ ·  $ZnCl_2$ .

Изучение электронного строения комплексов ВАЗ с ионами цинка осуществлено с помощью квантово-химических расчетов по методу ZINDO/1. Координационное число Zn было принято равным четырем [6], в качестве лигандов выступали молекула ВИМ, два атома хлора и(или) молекулы растворителя (формамида, для облегчения расчета). Как было показано ранее [1], комплексы ВАЗ в растворе в значительной степени диссоцииированы, причем физико-химическими методами подтверждено наличие в основном комплексов состава  $Zn^{2+}$  : ВАЗ = 1 : 1. Результаты расчетов (табл. 2) указывают на различное распределение зарядов в комплексах в зависимости от их строения. При наличии атомов хлора во внутренней сфере комплексов происходит повышение электронной плотности на  $\beta$ -углеродном атоме виниловой группы, а при их замене на растворитель – понижение. Сопоставление этих результатов с данными ЯМР [1, 7], свидетельствующими о сдвиге сигнала  $C_\beta$  в слабое поле при комплексообразовании, позволяет сделать вывод о преимущественной ионизации комплексов в растворе.

Как известно [8], одним из вероятных механизмов бимолекулярного самоинициирования является реакция образования бирадикалов из двух молекул мономеров. В исследуемых системах

Таблица 1. Скорости полимеризации комплексно-связанных мономеров

Мономер	w, моль/л с	
	[ДАК] = 0	[ДАК] = 0.01 моль/л
2ВИМ · $ZnCl_2$	$2.0 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-4}$
2ВБИМ · $ZnCl_2$	$1.1 \times 10^{-6}$	$0.42 \times 10^{-4}$
2ВБТ · $ZnCl_2$	$2.8 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-6}$

Таблица 2. Величины электронных зарядов на  $\alpha$  и  $\beta$  углеродных атомах виниловой группы и порядков связей в мономерах и комплексах

Соединение	Заряды		Порядки связей			
	$C_\alpha$	$C_\beta$	связь	порядок	связь	порядок
	0.082	-0.195	1-2 3-4 5-1 6-7	1.194 1.185 1.111 1.953	2-3 4-5 1-6	1.642 1.705 1.034
	0.159	-0.222	1-2 3-4 5-1 6-7 8-2 8-5 8-6	1.195 1.153 1.107 1.928 0.212 0.255 0.010	2-3 4-5 1-6 8-3 8-1 8-4 8-7	1.453 1.462 0.953 0.207 0.114 0.250 0.003
	0.131	-0.130	1-2 3-4 5-1 6-7 8-2 8-5 8-6	0.949 0.921 0.924 1.961 0.035 0.829 0.261	2-3 4-5 1-6 8-3 8-1 8-4 8-7	0.970 1.015 0.969 0.009 0.119 0.039 0.016
	0.055	-0.132	1-2 3-4 5-1 6-7 8-2 8-5 8-6	1.358 1.146 1.130 1.982 0.021 0.008 0.001	2-3 4-5 1-6 8-3 8-1 8-4 8-7	1.442 1.713 0.975 0.748 0.016 0.014 0.000

комплексообразование с ионами  $Zn^{2+}$  может способствовать данной реакции за счет возникновения полярных факторов при взаимодействии свободных и комплексно связанных молекул ВАЗ. В то же время для комплексов  $Zn^{2+}$  в отличие от аналогичных комплексов с  $Ni^{2+}$ , не способных к самопроизвольной полимеризации, характерно взаимодействие металла с  $\pi$ -системой ВИМ, проявляю-

щееся в отличных от нуля порядках связей металлические атомы гетероцикла и понижении порядков кратных связей в кольце до единицы (табл. 2). Кроме того, в сопряжение с  $Zn^{2+}$  включается и  $\alpha$ -углеродный атом виниловой группы. Подобные взаимодействия должны увеличивать устойчивость образующихся бирадикалов за счет резонансной стабилизации с участием ионов  $Zn^{2+}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даниловцева Е.Н., Скушникова А.И., Домнина Е.С., Афонин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 777.
2. Шостаковский М.Ф., Скворцова Г.Г., Глазкова И.П., Домнина Е.С. // Химия гетероцикл. соед. 1969. № 6. С. 1070.
3. Hopff H., Lippay M. // Makromol Chem. 1963. В. 66. С. 157.
4. Соловьева Э.Д., Даниловцева Е.Н., Скушникова А.И., Домнина Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 232.
5. Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 29. № 5. С. 372.
6. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
7. Воронов В.К., Ивлев Ю.Н., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Химия гетероцикл. соед. 1972. № 7. С. 994.
8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.

## Spontaneous Polymerization of the Complexes of 1-Vinylazoles with Zinc Dichloride

E. N. Danilovtseva\*, A. I. Skushnikova\*, V. V. Annenkov\*\*, and E. S. Domnina\*

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

\*\*Institute of Petro- and Carbochemical Synthesis, Irkutsk State University, a/ya 4020, Irkutsk, 664033

**Abstract**—Spontaneous radical polymerization of the complexes of vinylazoles with zinc dichloride in DMF was studied. The kinetic scheme of the process agrees with the bimolecular mechanism of initiation probably involving the biradicals, whose formation is favored by the reaction of  $Zn^{2+}$  ion with the  $\pi$ -system of vinylazole.