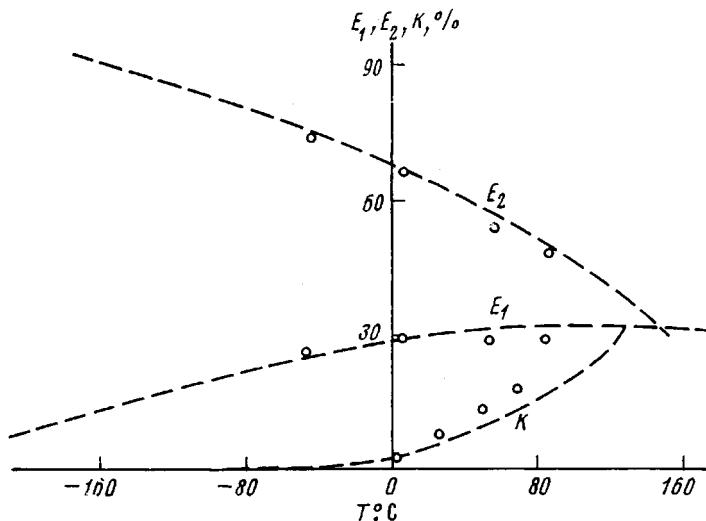


УДК 541.64:542.954

ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ
АКТИВНОСТЬ МЕТАКРИЛОИЛАЦЕТОНА*B. B. Копейкин, Е. Ф. Панарин, И. С. Милевская,
Н. С. Реди*

Исследована сополимеризация ненасыщенного ациклического β -дикетона — метакрилоилацетона с N-винилпирролидоном, акрилонитрилом и стиролом. Для данных пар сомономеров определены константы сополимеризации и параметры Алфрея — Прайса. Обнаружено влияние таутомерного равновесия метакрилоилацетона на его поведение в реакциях сополимеризации, что подтверждено экспериментальными данными по сополимеризации, квантово-химическим расчетом таутомеров и сравнением их полимеризационной активности с модельными соединениями.

В настоящее время актуальной задачей является синтез новых водорастворимых сополимеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы. В частности, сополимеры, содержащие β -дикарбонильные группы, могут быть использованы в качестве полимерных матриц для присоединения биологически активных веществ [1], и в качестве хелато-



Влияние температуры на таутомерный состав МАц; точки — экспериментальные данные; пунктир — расчетные кривые

образующих смол со специфическим сродством к ионам некоторых металлов [2].

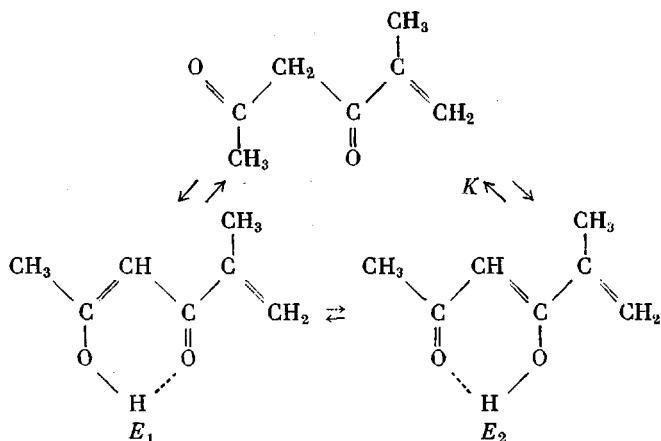
С появлением новых методов синтеза ненасыщенных β -дикарбонильных соединений [3, 4], мономеры такого типа стали более доступными. Однако в литературе пока нет количественных данных об их полимеризационной активности. Известно [5], что наиболее подробно изученный мо-

номер такого типа — 1-гексен-2-метил, 3,5-дион (метакрилоилацетон (МАЦ)) легко сополимеризуется с рядом винильных мономеров.

Настоящая работа представляет собой первую попытку количественной оценки активности этого мономера в реакциях сополимеризации.

Ранее нами была проведена количественная оценка содержания таутомеров МАЦ в равновесной смеси при различных температурах и найдены термодинамические функции кетоенольного [6] и енол-енольного внутристехелатного перехода [7]. Величины энталпий и энтропий этих переходов составили $3391,0 \pm 12,0$; $645,0 \pm 5,0$ кал/моль и $6,97 \pm 0,02$; $0,69 \pm 0,02$ кал/моль соответственно.

В отличие от ранее изученных β -дикарбонильных соединений, например ацетилацетона, у МАЦ была обнаружена зависимость химических сдвигов ЯМР ^{13}C от температуры. Такое поведение этого соединения четко подтверждает реальное существование энергетически неэквивалентных хелатных состояний у МАЦ. Температурная зависимость состава равновесной смеси, полученная на основании экспериментальных данных [7] по расчетным значениям их потенциальной энергии, представлена на рисунке. Схема распределения таутомеров в равновесной смеси приведена ниже



Можно видеть, что охлаждение равновесной смеси приводит к обогащению смеси енольной формой E_2 и уменьшению доли кетонной формы K . Однако доля таутомера E_1 в широком интервале температур остается практически неизменной. Этот факт еще не свидетельствует о стабильности таутомера E_1 . По-видимому, убыль таутомера E_1 при понижении температуры частично компенсируется его образованием из кетоформы K , вплоть до ее полного израсходования. Высказанное предположение подтверждается качественным соответствием экспериментальных данных по составу равновесной смеси и их расчетных значений.

Помимо температуры на состав равновесной смеси метакрилоилацетона влияет изменение полярности среды. Однако абсолютная доля таутомеров мало изменяется. Так, при исследовании 10%-ных растворов МАЦ в CCl_4 и ацетоне наблюдался приблизительно одинаковый эффект — увеличение доли енольных форм на 4 и 5% соответственно по сравнению с чистым МАЦ.

Можно было ожидать, что таутомерное равновесие МАЦ существенно влияет на его поведение в процессе сополимеризации. Сополимеризующаяся система в самом общем случае должна содержать четыре компонента — винильный сомономер и три таутомера МАЦ, соотношение которых зависит как от температуры, так и от полярности сомономера-партнера. Не исключено, что таутомеры МАЦ имеют различную реакционную способность и в различной степени принимают участие в данной химической

реакции, а их убыль компенсируется соответствующим сдвигом таутомерного равновесия. Все эти факторы создают определенные трудности при определении состава исходной смеси мономеров. С другой стороны, состав образующихся сополимеров также дает мало информации об участии того или иного таутомера в сополимеризации, поскольку в полимере реализу-

Таблица 1

Сополимеризация метакрилоилацетона

Мольная доля МАЦ в смеси мономе- ров M_1	Мольная доля МАЦ в сополимере по данным анализа m_1	Расчетная мольная доля МАЦ в сопо- лимере m_1'	Время сополи- меризации, мин.	Выход, %
N - Винилпирролидон				
0,6550	0,9180	0,9173	150	9,8
0,4470	0,8425	0,8392	180	8,2
0,2800	0,7436	0,7462	210	7,7
0,1450	0,6290	0,6311	210	5,5
0,0480	0,4690	0,4766	360	9,3
Акрилонитрил				
0,6682	0,8930	0,8912	150	6,5
0,4916	0,8192	0,8152	180	6,6
0,3020	0,7140	0,7119	150	3,7
0,2000	0,6397	0,6419	180	3,0
0,0358	0,4423	0,4467	300	7,5
Стирол				
0,6693	0,8100	0,8096	150	6,7
0,5377	0,7311	0,7343	150	5,9
0,3000	0,5903	0,5883	120	6,0
0,1683	0,4810	0,4819	150	7,1
0,0500	0,2873	0,2867	180	9,5

Таблица 2

Параметры сополимеризации метакрилоилацетона

M_1	M_2	r_1	r_2	e_1	Q_1	e_2	Q_2
МАЦ	ВП	$5,38 \pm 0,05$	$0,020 \pm 0,005$	0,35	1,3	-1,14	0,14
»	АН	$3,60 \pm 0,06$	$0,015 \pm 0,005$	-0,51	5,1	1,20	0,60
»	Ст	$1,70 \pm 0,04$	$0,090 \pm 0,005$	0,57	3,7	-0,80	1,00

ется таутомерное равновесие, имеющее специфические особенности [8], и оценка содержания енольных форм недостаточно надежна ввиду размытого характера сигналов ПМР в спектрах этих сополимеров.

Учитывая трудности оценки участия различных таутомеров МАЦ в сополимеризации, расчет констант сополимеризации проводили без учета таутомерного равновесия МАЦ. В связи с этим константы сополимеризации, найденные методом Фейнемана — Росса [9], являлись суммарным отражением процессов, происходящих при сополимеризации МАЦ с виниловыми мономерами. В качестве последних были использованы N-винилпирролидон (ВП), акрилонитрил (АН) и стирол (Ст) (табл. 1).

Величины констант сополимеризации r , найденные на основании экспериментальных данных, и полуэмпирические величины активности Q и полярности мономеров e , рассчитанные по уравнениям Алфрея — Прайса [10], приведены в табл. 2.

Величины Q_2 и e_2 для ВП, АН и стирола взяты из литературных данных [11]. Различные значения Q_1 и e_1 для МАЦ, полученные при расчете, в первом приближении свидетельствовали об участии в сополимеризации различных таутомерных форм МАЦ. Так, величины меры резонансной энергии стабилизации радикала Q_1 МАЦ имели существенное различие при сополимеризации МАЦ с сомономерами различной природы, что свидетельствовало о различной степени делокализации электрона на двойной связи метакрилоилацетона. Величина e_1 для МАЦ изменяла свой знак, что сви-

Таблица 3

Некоторые характеристики таутомеров МАЦ

Конформация таутомера МАЦ	Полная энергия молекул, ккал/моль	Дипольный момент, дебаи	Заряды на атомах углерода винильной группы МАЦ		Мольная доля в равновесной смеси при 65°
			C_1	C_2	
	-59024,133	4,212	-0,005	-0,010	0,512
	-59020,880	4,307	-0,004	-0,022	0,300
	-59020,834	4,094	-0,012	-0,008	
	-59008,676	4,704	-0,004	-0,023	0,188

детельствовало о существенном различии донорно-акцепторных свойств β -дикарбонильной группы у различных таутомеров МАЦ.

Анализ полученных данных позволил предположить, что с сомономерами, имеющими электронодонорные заместители при двойной связи (стирол, N-винилпирролидон), сополимеризуется таутомер МАЦ с электроноакцепторным заместителем, а с акрилонитрилом сополимеризуется таутомер с электронодонорным заместителем.

С целью получения ответа на вопрос о преимущественном участии того или иного таутомера МАЦ в сополимеризации с определенным винильным мономером был проведен квантово-химический расчет таутомеров МАЦ методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП). Такой расчет енольных таутомеров МАЦ был проведен ранее [6]. При анализе молекулярных диаграмм конформеров енольного таутомера E_1 было обнаружено, что взаимное расположение карбонильной и винильной групп в пространстве очень сильно влияет на распределение электронной

плотности на двойной связи этого таутомера МАЦ. Так, конформер с винильной группой, находящейся в *цис*-положении относительно карбонильной группы, имел дефицит электронов на двойной связи винильной группы по сравнению с конформером, у которого винильная и карбонильная группы находились в *транс*-положении по отношению друг к другу.

В настоящей работе был рассчитан таутомер МАЦ дикетонного типа, причем рассматривались его возможные стереоизомеры, получаемые при вращении ацетильной и метакрилоильной групп вокруг углерод-углерод-

Таблица 4

Параметры сополимеризации метакролеина и метилизопропенилкетона

M ₁	M ₂	τ_1	τ_2	e_1	Q_1	Ссылка
МИК (модель E_1 - <i>цис</i>)	ВП	4,39	0,01	—	—	*
	Ст	0,66	0,32	+0,53	1,49	[11]
	АН	0,70±0,14	0,36±0,08	—	—	[11]
МА (модель E_2 , K, E_1 - <i>транс</i>)	ВП	12,7	0,27	—	—	*
	Ст	0,88±0,02	0,22±0,02	-0,01	1,76	[12]
	АН	2,0	0,06	—	—	[10]

* Величины τ_1 и τ_2 рассчитаны по значениям e и Q сомономеров.

ной связи. Оказалось, что из нескольких конформеров таутомера дикетонного типа наиболее энергетически выгодным является конформер с *транс*-расположением карбонильных групп относительно углеродной цепочки. Квантово-химический расчет таутомеров МАЦ позволил установить наиболее энергетически выгодные конформации таутомеров, некоторые характеристики которых представлены в табл. 3, из которой видно, что устойчивость таутомеров МАЦ, оцененная по полной энергии, согласуется с ранее приведенной температурной зависимостью состава равновесной смеси. Анализ распределения электронной плотности на двойной связи изопропенильной группы МАЦ показывает, что таутомеры K, E_1 -*транс*- и E_2 имеют направление поляризации электронов, характерное для мономеров с электронодонорными заместителями при двойной связи. Электроноакцепторные свойства β -дикарбонильной группы слабы и проявляются лишь у таутомера E_1 -*цис*, что, по-видимому, объясняется стерическими факторами, приводящими к более сильному взаимодействию карбонильной группы хелатного цикла с двойной связью винильной группы. Следует отметить, что квантово-химический расчет *цис*- и *транс*-конфигураций таутомера K не выявил различия в направлении поляризации двойной связи изопропенильной группы.

Энергетическое различие, как видно из табл. 3, между наиболее энергетически выгодной формой E_2 и K составляет 15 ккал/моль, а между внутрихелатными таутомерами E_1 и E_2 — ~3 ккал/моль. Несмотря на незначительное энергетическое различие между таутомерами E_1 и E_2 , кинетическое различие этих форм в реакциях сополимеризации может быть существенным ввиду того, что их электронное строение различно. Это положение согласуется с данными по сополимеризации МАЦ с сомономерами различной природы. Сопоставление этих данных и результатов квантово-химического расчета дает все основания предположить, что с ВП и стиролом сополимеризуется главным образом таутомер E_1 -*цис*, а с АН — таутомеры E_2, E_1 -*транс* и K . У таутомера, реагирующего с АН, очень высокая степень делокализации электрона ($Q_1=5,1$); имея в виду, что у таутомера E_2 наиболее длинная цепь сопряжения из трех последних таутомеров, резонно предположить его преимущественное участие в сополимеризации с АН.

Для понимания поведения различных таутомеров МАЦ в сополимеризации представлялось целесообразным сопоставить параметры сополимеризации МАЦ с ВП, Ст и АН с параметрами ряда монокарбонильных виниловых мономеров, имеющих структуру, близкую к структуре фрагмента при двойной связи МАЦ.

В качестве таких мономеров были выбраны метилизопропенилкетон (МИК) и метакролеин (МА), которые в первом приближении моделируют соответствующие таутомеры E_1 -*цик* и E_2 (а также K и E_1 -*транс*).

Величины констант сополимеризации и модельных мономеров с N-винилпирролидоном, стиролом и акрилонитрилом представлены в табл. 4.

Сопоставление параметров сополимеризации МАЦ, а также модельных мономеров с ВП, Ст и АН указывает на определенное соответствие между их кинетическим поведением и электронным строением.

Так, поведение МАЦ в сополимеризации с АН моделируется лишь поведением МА — модели таутомеров МАЦ с электронодонорными заместителями. И наоборот, поведение МАЦ в сополимеризации с сомономерами, имеющими электронодонорные заместители, наиболее ярко моделируется при сополимеризации МИК с ВП, а не МА с ВП.

Рассмотрение параметров сополимеризации МАЦ с рядом винильных мономеров позволяет предположить одновременное участие в сополимеризации различных таутомеров МАЦ, однако в зависимости от распределения электронов на двойной связи сомономера-партнера имеет место преимущественное участие в реакции того или иного таутомера МАЦ.

Таким образом, способность МАЦ к таутомерным превращениям определяет его поведение в процессе радикальной полимеризации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Панарин, В. В. Копейкин, Авт. свид. 465407, Бюлл. изобретений, 1975, № 12.
2. A. Despic, D. Kosanovic, Makromolek. Chem., 29, 151, 1959.
3. G. Stork, R. N. Guthikonda, Tetrahedron Letters, 27, 2755, 1972.
4. J. Ponticello, P. L. Furman, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 985, 1974.
5. P. Teyssie, G. Smets, Makromolek. Chem., 26, 245, 1958.
6. А. И. Кольцов, В. В. Копейкин, В. М. Денисов, И. С. Милевская, Е. Ф. Панарин, В. А. Зубков, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, № 3.
7. А. И. Кольцов, Ю. А. Игнатьев, В. В. Копейкин, Е. Ф. Панарин, Ж. органич. химии, 12, 2036, 1976.
8. Е. Ф. Панарин, В. В. Копейкин, В. М. Денисов, А. И. Кольцов, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 551.
9. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
10. T. Jr. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
11. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
12. W. E. Smit, G. E. Ham, H. D. Anspor, S. E. Gebura, D. W. Alwani, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2001, 1968.