

4. И. А. Тугорский, И. С. Юровская, Б. С. Гришин, Высокомолек. соед., 521, 25, 1979.
 5. Г. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
 6. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, И. С. Юровская, Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по релаксационным явлениям в полимерах, Ереван, 1975.
 7. H. Fikentsher, H. Mark, Kautschuk, 6, 2, 1930.
 8. K. Mack, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2757, 1930.
 9. В. А. Шершев, В. В. Глушко, Б. А. Догадкин, А. И. Курмеева, Каучук и резина, 1972, № 4, 20.
-

УДК 541.64:547.759

КАТИОННАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ 9-АЛКЕНИЛКАРБАЗОЛОВ

Горбачев С. Г., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е.

Поли-9-винилкарбазол (ПВК) и некоторые его замещенные в ядре производные изучены достаточно хорошо. Стимулом для их исследования явились известные фоточувствительные свойства данного ряда полимеров. Полимеры же 9-алкенилкарбазолов практически не исследованы, однако они могут представлять значительный теоретический и практический интерес. Как известно, фоточувствительные свойства ПВК во многом определяются спиралеобразной конформацией, которая обеспечивает возможность перекрывания π-электронных облаков карбазольных ядер [1]. Введение же заместителей в алифатическую цепь макромолекулы ПВК может существенным образом изменить ее конформацию. Тем самым в перспективе открываются новые возможности для модификации свойств ПВК.

Объектами изучения в настоящей работе являлись *транс*- и *цис*-9-пропенилкарбазолы (*транс*- и *цис*-ПК), 3,6-дихлор-*транс*-9-пропенилкарбазол (Cl-ПК), а также *транс*-9-бутиенилкарбазол (БК).

Все *транс*-изомеры синтезировали путем пиролиза соответствующих 9-(1-изопропилоксиалик) карбазолов [2], *цис*-ПК получали изомеризацией 9-аллилкарбазола действием трет-БuOK в ДМСО [2]. Мономеры, очищенные вакуумперегонкой и двукратной кристаллизацией из метанола, имели следующие т. пл.: *транс*-ПК 53–54°, *цис*-ПК

Таблица 1

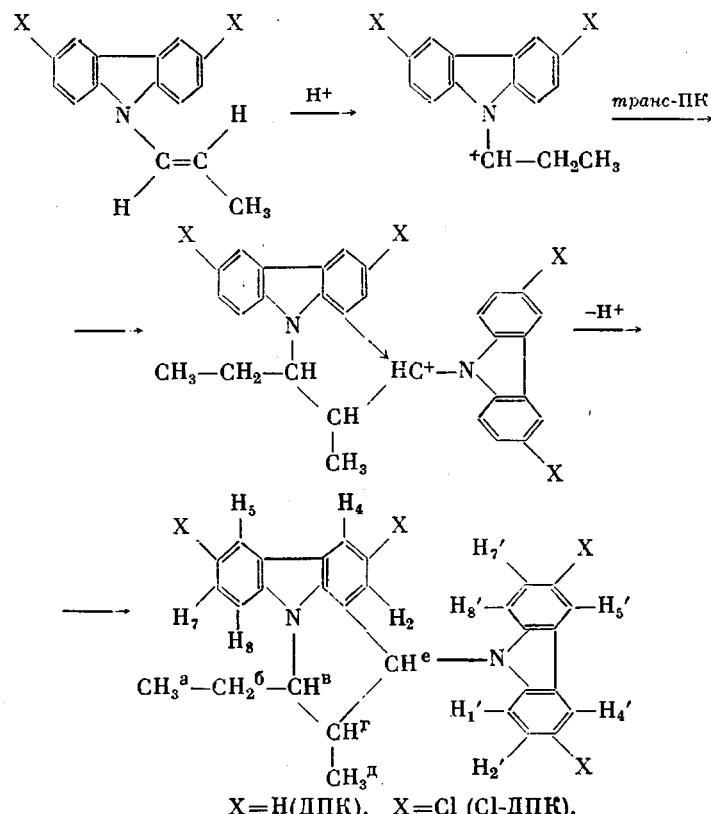
Условия димеризации и олигомеризации 9-алкенилкарбазолов
(Концентрация мономеров 0,5 моль/л, катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
растворитель – нитрометан *)

Опыт №	Мономер	Катализатор $c \cdot 10^{-3}$, моль/л	Тетрацян-этilen $c \cdot 10^{-4}$, моль/л	T, °C	Время, мин.	Конверсия, %
1	транс-ПК	3	—	0	60	61
2		9	—	0	5	81
3		3	—	10	180	60
4		3	1,5	0	5	87
5		3	3	0	5	80
6		3	9	0	5	89
7		3	—	-25	5	82
8	БК	3	—	0	40	90
9		3	—	10	240	88
10		3	1,5	0	40	93
11		3	3	0	40	94
12		3	9	0	40	92

* Опыты 3 и 9 — бензол.

36,5–37,5°, БК 30–30,5°, Cl-ПК 138–139°. *Транс*-9-пропен- β -D-карбазол получен двукратным последовательным присоединением C_2H_5OD к *транс*-ПК с последующим пиролизом образующегося 9-(1-этокси- β -D-пропил)карбазола. Степень обмена Н на D в *транс*-ПК по данным ПМР составила более 95%. Растворители – бензол и нитрометан – очищали и сушили по обычным методикам. Очистка катализаторов и используемая для проведения полимеризации аппаратура описаны ранее [3]. Спектры ПМР сняты на приборе BS-487C на частоте 80 МГц, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Все синтезированные мономеры подобно большинству 1,2-дизамещенных олефинов не полимеризуются действием радикальных инициаторов. Полимеризация *транс*-ПК в бензole под действием эфирата трехфтористого бора (табл. 1) привела при высаджении в спирт к получению кристаллического продукта (после очистки т.пл. 225–226°), который, согласно величине молекулярной массы и элементного анализа, является димером (ДПК). Аналогичные результаты получены и с другими катализаторами – $SnCl_4$, H_2SO_4 . Полученный ДПК по своим спектральным и физическим свойствам отличен от известного димера *транс*-ПК – 1,2-дикарбазолил-3,4-диметилцикlobутана [4], ИК- и ПМР-спектры показывают отсутствие связи C=C в ДПК, следовательно, он не может быть продуктом элиминирования протона из растущего димерного карбокатиона. Известно о сравнительно высокой электронной плотности на карбазольных ядрах и о высокой активности первого положения карбазола в реакциях электрофильного замещения [5]. Это делает весьма реальным внутримолекулярное алкилирование ядра растущим димерным катионом по приведенной схеме



Спектр ПМР (рис. 1) подтверждает предложенную структуру ДПК; правильность отнесения сигналов была доказана спектром ПМР димера, полученного из *транс*-9-пропен- β -D-карбазола.

Интересно отметить, что дублет мультиплетов при 6,25 м.д. (4Н) не изменился в спектре дейтерированного аналога ДПК и является, вероятно,

аномально экранированным ароматическим протоном. Неэквивалентность двух карбазольных ядер можно проследить и в спектре ДПК — мультиплеты в слабых полях, однако особенно отчетливо она проявляется в спектре ПМР димерного продукта, полученного в аналогичных условиях из Cl-ПК (т.п. 277–278°) — в области 7,9 м.д. содержится два сигнала с соотношением интенсивностей 3 : 1, больший сигнал относится к протонам 5, 4' и 5', а меньший — к протону 4 [6, 7]. В спектре ПМР Cl-ДПК также наблюдается сигнал одного аномально экранированного ароматического протона — дублет при 6,25 м.д., исчезновение дальних спин-спиновых взаимодействий и молекулярные модели свидетельствуют о том, что с наибольшей вероятностью этот сигнал относится к протону 8', поскольку последний

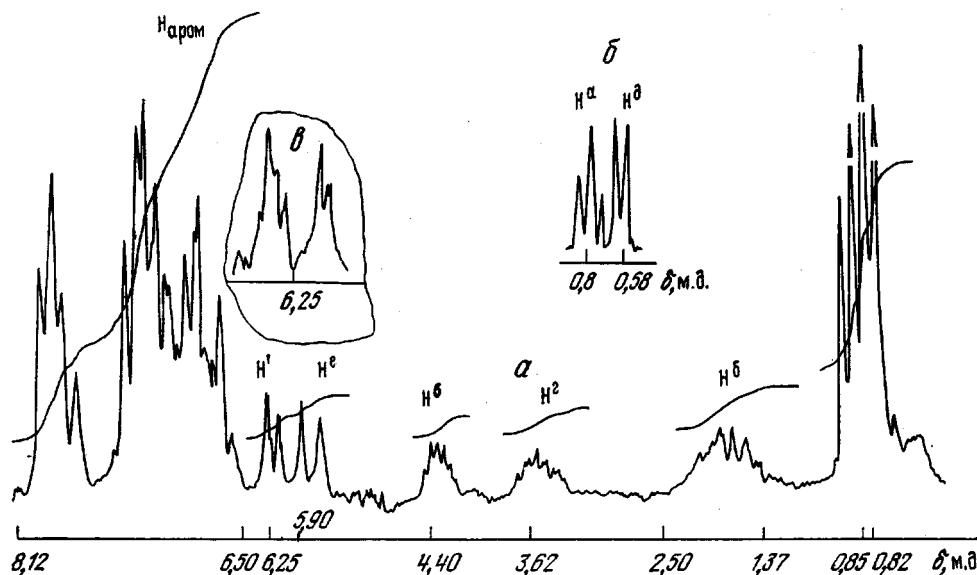


Рис. 1. Спектры ПМР ДПК в растворе CCl_4 (а) и в растворе бензола (б), в — фрагмент спектра а на 250 Гц

находится над плоскостью второго карбазольного ядра и попадает в конус его магнитной анизотропии (рис. 2). Известно, что в спектрах ПМР ПВК также наблюдается аномально экранированный сигнал одного ароматического протона [8]; в свете полученных результатов этот сигнал может быть приписан протону 8 положения карбазольного кольца ПВК, в котором положение двух соседних ядер [1] сходно с конфигурацией ДПК.

Замена бензола на более полярный нитрометан привела к образованию наряду с ДПК гаммы олигомерных продуктов с брутто-молекулярной массой 550–750 (табл. 1). Добавки сильного электроноакцептора — тетрацианэтилена, а также понижение температуры до -25° не оказали существенного эффекта на молекулярную массу продуктов олигомеризации транс-ПК в отличие от полимеризации β -метилстиролов [9]. Образец олигомерного продукта с $M_n=735$ (опыт 2, табл. 1) подвергали хроматографическому фракционированию на колонке с силикагелем (табл. 2), контроль за фракциями осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках «силифол». Фракция 1 представляет собой чистый кристаллический ДПК, остальные фракции являются олигомерными полипропенилкарбазолами (ППК) со степенью полимеризации $n=3-5$, обладающими пленкообразующими свойствами и дающими в спектрах ПМР характерные для полимеров уширенные сигналы. Отсутствие в ИК-спектрах фракций ППК связей $\text{C}=\text{C}$ и наличие в спектрах ПМР в области

Таблица 2
Результаты фракционирования продуктов олигомеризации *транс*-ПК

Фракция, №	\bar{M}_n	Содержание фракции, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
1	414	20	225–226
2	614	43	190–226
3	950	23	227–232
4	1050	14	230–240

Таблица 3

**Сополимеризация *цикло*- и *транс*-ПК (M_1) с бутилвиниловым эфиrom
($\text{CH}_2\text{Cl}_2, 20^\circ, [\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\sum [M_i] = 0,5$ моль/л,
мольная доля M_1 в исходной смеси 0,5)**

Мономер	Время, часы	Выход сополимера, %	Мольная доля M_1 в сополимере
<i>Транс</i> -ПК	1,25	25	0,14
<i>Цикло</i> -ПК	20	12	0,05

0,8 м.д. сигналов нескольких CH_3 -групп дают основание полагать, что обрыв цепи при олигомеризации происходит таким же образом, как при образовании ДПК.

Известно, что 1,2-дизамещенные олефины часто полимеризуются по катионному механизму со значительными трудностями; так, полимеризация β -алкилстиролов приводит к образованию димерных продуктов [9, 10]. С другой стороны, показано, что донорные заместители в ряду β -метил-

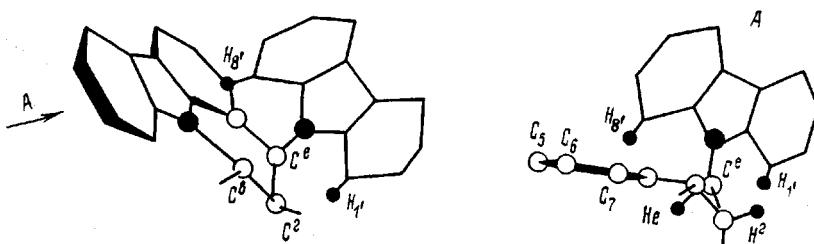


Рис. 2. Пространственное строение ДПК

стиролов, увеличивая электронную плотность на винильном атоме C_β , приводят к росту степени полимеризации [9]. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C свидетельствуют о большем экранировании атома C_β в ряду 9-алкенилкарбазолов по сравнению с β -алкилстиролами; так, химический сдвиг C_β атома *транс*-ПК равен 117,04 м.д. (относительно ТМС) [11], т. е. лежит в существенно более сильных полях, чем сигнал C_β атома *транс*- β -метил-*(n*-метокси)стирола 122,5 м.д. [12] или тем более *транс*- β -метилстирола (127,7 м.д. [13]). Следовательно, электронная плотность на атоме C_β β -алкилстиролов должна быть ниже, чем у β -алкил-9-винилкарбазолов, и с чисто электронных позиций [9] последние должны легче образовывать высокомолекулярные продукты при катионной полимеризации. Однако группа $\beta\text{-CH}_3$ *транс*-ПК стерически препятствует атаке молекулой мономера растущего карбокатиона. И тот факт, что БК образует не олигомерные продукты, а исключительно димер (т.пл. 278–279°) даже в полярном растворителе свидетельствует в пользу преобладания стерического ингибирования роста цепи β -алкильной группой перед индуктивным эффектом, уменьшающим поляризацию связи $\text{C}=\text{C}$.

Оказалось, что в условиях, в которых *транс*-ПК легко образует ДПК, *цикло*-ПК инертен. Увеличение концентрации катализатора в 5 раз по сравнению с указанной в табл. 1 за несколько часов приводит к образованию из *цикло*-ПК лишь следовых количеств ДПК, регистрируемых хроматографически. Результаты сополимеризации *цикло*- и *транс*-ПК (M_1) с бутилвиниловым эфиром (табл. 3) также указывают на существенно меньшую активность *цикло*-ПК. Это является результатом уменьшения эффекта p - π -сопряжения p -электронов азота с π -электронами связи $C=C$ из-за некoplanарности карбазольного ядра и плоскости связи $C=C$ [11].

Наконец, предварительно установлено, что фоточувствительность пленок олигомерного ППК несколько выше (на 15–40%), чем также олигомерного ПВК, полученного по методу [14]. Причем более высокая фоточувствительность проявляется и в несенсибилизированных и сенсибилизованных 2,4,7-триниитрофлуоренонон пленках.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Klöpffer, Kunststoffe, 61, 533, 1971.
2. В. Д. Филимонов, В. А. Анфиногенов, С. Г. Горбачев, Е. Е. Сироткина, II Всесоюзный симпозиум по органическому синтезу, Москва, 1976, стр. 25.
3. В. Д. Филимонов, С. Г. Горбачев, Е. Е. Сироткина, Высокомолек. соед., A20, 2726, 1978.
4. C. E. H. Wain, A. Ledwith, Yang Shin-lin, Chem. Ind. (London), 1965, 769.
5. A. Ф. Пожарский, Химия гетероциклич. соед., 1977, 723.
6. J. Pielichowski, J. Kyziol, Monatsh. Chem., 105, 1306, 1974.
7. F. Balkan, M. L. Heffernan, Austr. J. Chem., 26, 1501, 1973.
8. D. J. Williams, Macromolecules, 3, 602, 1970.
9. G. Heublein, E. Schütz, Z. Polymerforsch., 27, 122, 1976.
10. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
11. В. Д. Филимонов, В. А. Анфиногенов, Е. Е. Сироткина, Ж. органич. химии, 14, 2607, 1978.
12. T. Higashimura, K. Kawamura, T. Masuda, J. Polymer Sci., 10, A-1, 85, 1972.
13. T. Masuda, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2713, 1973.
14. Е. Е. Сироткина, В. Д. Филимонов, Н. А. Цехановская, Л. С. Сизова, Авт. свид 514853, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 19; пат. США 3987011, 1976.

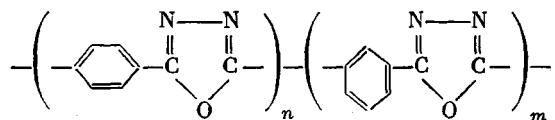
УДК 541.64:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ СОПОЛИМЕРА ПОЛИФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

Литовченко Г. Д., Комогорова Т. Н., Окромчедлидзе Н. П.
Раскина А. Б., Семенова А. С., Волохина А. В.,
Шаблыгин М. В.

Синтез, структуру и свойства различных полифенилен-1,3,4-оксадиазолов изучали в работах [1–7]. Проведенными исследованиями установлена зависимость структуры и свойств полимеров от их химического строения.

В этой связи представляют интерес исследования структурных изменений волокнообразующего сополимера, элементарное звено которого содержит остатки терефталевой (ТФК) и изофталевой (ИФК) кислот



где $n+m=100$ вес. %.

При соотношении *пара*- и *мета*-звеньев 70:30 имеет место увеличение сегментальной подвижности по сравнению с гомополимером на основе ТФК, что следует из данных по изменению величины сегмента Кона при