

но не вызывает застуднения. Введение солей в растворы ПАН в плохом растворителе ДМФ может настолько ухудшить качество растворителя, что растворы застудняют, т. е. образуется система с незавершенным расслоением.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
22 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kesting, J. Appl. Polymer Sci., 9, 663, 1965.
2. S. Saito, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1789, 1969.
3. А. А. Тагер, Б. И. Лироева, Н. С. Васянина, Высокомолек. соед., A19, 2506, 1977.
4. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.
5. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1963, № 10, 59.
6. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ю. А. Сериков, Т. В. Сураева, Высокомолек. соед., A18, 1889, 1976.
7. И. С. Перелыгин, С. В. Изосимова, Ю. М. Кесслер, Ж. структ. химии, 9, 390, 1968.
8. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, Л. П. Никонорова, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A9, 927, 1967.
9. Р. А. Полатовская, А. Б. Пакшвер, Э. А. Пакшвер, В сб. Синтетические волокна, «Химия», 1968, стр. 86.
10. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
11. А. Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей, «Высшая школа», 1971.
12. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.
13. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
14. J. Bufalini, K. H. Stern, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4362, 1961.

УДК 541.64:547.74

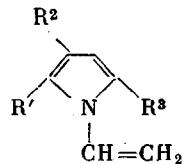
РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А.,
Михалева А. И., Коростова С. Е.

N-винильные производные пиррольного ряда открывают пути к получению различных потенциально полезных полимеров, в том числе и биологически активных [1]. Известно, например, что N-винилкарбазол, который можно рассматривать как тетрагамещенный N-винилпиррол, образует фоточувствительные электропроводные полимеры [2—5], нашедшие широкое применение в электрофотографии [6].

Несмотря на все возрастающий интерес к полимеризации N-винильных мономеров [7, 8], в литературе отсутствуют сведения о получении полимеров из замещенных N-винилпирролов, мономеров, ставших в последнее время доступными благодаря открытию их прямого синтеза из кетоксимов и ацетилена [9—11].

Цель данного исследования — качественная оценка полимеризационной способности следующей серии N-винилипирролов:



R¹=CH₃, R²=R³=H (I); R¹=R²=CH₃, R³=H (II); R¹=R²=(CH₂)₄, R³=H (III); R¹=C₆H₅, R²=R³=H (IV); R¹=C₆H₅, R²=H, R³=COCF₃ (V). Физико-химические константы мономеров приведены в табл. 1.

Гомополимеризацию проводили в блоке, под влиянием ДАК. Полимер выделяли высаживанием из бензольного раствора в гексан. ММ определяли изопиестическим методом в бензоле. Получены полимеры, представляющие собой белые порошки. Полимер 1-винил-2-метилпиррола (I) растворим в большинстве органических растворителей. Полимеры N-ванилпирролов (II—V) растворимы в бензоле, диоксане, нерастворимы в спирте, воде, диметилформамиде.

Течение полимеризации по двойной связи N-ванильной группы подтверждено методами ИК, ЯМР-спектроскопии и турбидиметрического титрования.

В ИК-спектрах поливанилпирролов исчезают полосы $N-\text{CH}=\text{CH}_2$ -групп: 582, 859, 946, 1582, 1640 cm^{-1} , но сохраняются полосы пиррольного цикла [12]: 708, 1300, 1380, 1490, 1540 cm^{-1} .

Таблица 1
Физико-химические константы N-ванилпирролов

Мономер	Соединение	Т. кип., °C давление, т _{ор}	n_D^{20}	d_4^{20}
I	1-винил-2-метилпиррол	70/40	1,5230	0,9308
II	1-винил-2,3-диметилпиррол	71/20	1,5270	0,9297
III	1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол	85/3	1,5575	1,0011
IV	1-винил-2-фенилпиррол	94/1	1,6190	1,0443
V	1-винил-2-фенил-5-трифторацетилпиррол	121/1	1,5880	1,2582

В ПМР-спектрах полученных полимеров остаются неизменными сигналы пиррольных протонов, но отсутствуют сигналы, характерные для протонов N-ванильной группы [13].

Плавный ход и отсутствие площадок на кривых турбидиметрического титрования в различных системах растворитель — осадитель свидетельствуют об образовании однородного полимера.

Для нахождения области оптимальных условий полимеризации изучено влияние концентрации инициатора, температуры и продолжительности процесса, а также строения мономера на выход и молекулярную массу полимеров.

Данные, представленные в табл. 2, показывают, что изменение концентрации инициатора от 0,5 до 2,0 вес.% приводит к закономерному повышению выхода полимеров: максимальный выход поли-I — 90%, поли-III — 75%, поли-IV — 28%. Для дальнейших исследований использовали концентрацию ДАК 1,5 вес.%.

Повышение температуры на 20° приводит к существенному (особенно для N-ванилпирролов I и III) увеличению выхода полимера (табл. 2).

Заметно влияет на степень превращения мономеров и продолжительность полимеризации. Так, увеличение времени реакции в интервале 1–7 час. вызывает значительное повышение выхода поли-I и поли-III. Для 1-винил-2-фенилпиррола (IV) нарастание степени превращения замедлено (табл. 2).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о весьма различной полимеризационной способности N-ванилпирролов (I—V) и по убывающей активности расположить их в следующий ряд:



В ряду N-ванилпирролов доказано наличие сопряжения между пиррольным кольцом и ванильной группой методами ИК-[12], УФ-[14] и ЯМР-спектроскопии [13, 15], а также при изучении относительной основности [16].

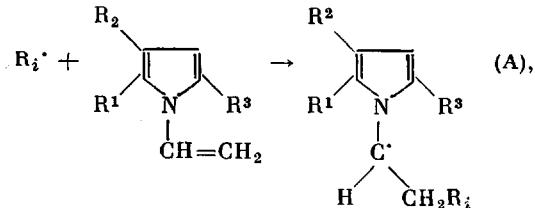
По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C [13, 15], интенсивность p - π -сопряжения в N-ванильной группе (электронная плотность на двойной связи)

Таблица 2
Полимеризация N-винилпирролов

Мономер	ДАК, вес. %	Время, час.	T, °C	Выход, %	ММ	$[\eta]$ бензол $T=20^\circ$ дл/г	Элементный состав					
							вычислено, %			найдено, %		
							C	H	N	C	H	N
I	1,5	5	60	30,1	8400	0,27	78,50	8,41	13,09	78,45	8,45	13,12
	1,5	5	70	60,5								
	1,5	5	80	85,2								
	0,5	5	80	40,2								
	1,0	5	80	60,3								
	2,0	5	80	90,1								
	1,5	1	80	40,7								
	1,5	2	80	75,1								
II	1,5	2	80	10,2	2000	0,14	79,34	9,09	11,57	79,25	9,00	11,62
	1,5	5	80	19,5								
	1,5	10	80	35,1								
III	1,5	5	60	25,3	2300	0,06	81,63	8,84	9,53	81,59	8,80	9,58
	1,5	5	70	40,4								
	1,5	5	80	63,4								
	0,5	5	80	25,5								
	1,0	5	80	50,6								
	2,0	5	80	80,2								
	1,5	2	80	40,1								
	1,5	3	80	52,1								
IV	1,5	7	80	72,0	4200	0,13	85,20	6,51	8,29	85,16	6,46	8,35
	1,5	40	60	10,3								
	1,5	40	70	18,0								
	1,5	40	80	22,2								
	1,0	40	80	18,1								
	2,0	40	80	29,1								
	1,5	2	80	3,0								
V	1,5	5	80	5,0	2000	0,04	63,40	3,77	6,04	63,43	3,70	5,25
	1,5	10	80	8,3								

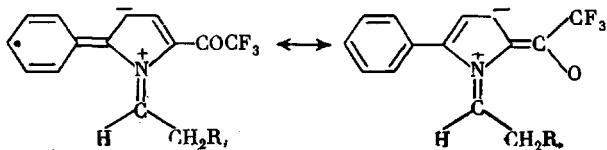
для основного состояния соединений изученного ряда снижается в последовательности: III>II>I>IV>V. Следовательно, наблюдаемый порядок активности мономеров I–V в гомолитической полимеризации не связан прямо с эффектом сопряжения в N-винильной группе. По-видимому, важную роль на стадии роста цепи играют пространственные (энтропийные) факторы: для менее компактных мономеров (II, IV, V) меньше и вероятность соударения с растущим макрорадикалом, в котором, к тому же, и сам активный радикальный центр должен быть стерически более заблокирован (из-за разветвленности исходного мономера, из которого строится растущая цепь).

Другим важным фактором, влияющим на результат полимеризации, должна быть относительная активность радикала (A), ответственного за рост цепи



где R_i^{\cdot} – инициирующий радикал.

Стабилизация (а стало быть, потеря активности) радикала А за счет взаимодействия с соседней гетероароматической системой будет тем значительнее, чем больше электронодонорных или способных к сопряжению заместителей находится в кольце, что и наблюдается в действительности. Так, в I-винил-2-фенил-5-трифторацетилпирроле (V) возможно эффективное распределение неспаренного электрона по механизму сопряжения с участием обоих заместителей. Например (приводится две из большого числа возможных канонических структур):



Таким образом, соединения IV и V должны быть склонны к образованию наиболее стабильных, а стало быть, и наименее реакционноспособных радикалов, чем и объясняется их низкая активность в радикальной полимеризации.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
23 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Джоуль, Г. Смит, Основы химии гетероциклических соединений, «Мир», 1975.
- K. Tanikawa, T. Enomoto, M. Hatanaka, K. Motegi, Z. Okuno, Makromolec. Chem., 176, 3025, 1976.
- R. Блюмбергас, В. Гайдялис, Р. Кавалюнас, В сб. Применение полимерных материалов в народном хозяйстве, вып. 1, «Минтис», 1975, 103.
- K. Okamoto, N. Oda, A. Itaya, S. Kusabayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1415, 1976.
- D. M. Chang, S. Gromelski, R. Rupp, J. E. Mulvaney, Amer. Chem. Soc., 17, 627, 1976.
- В. Г. Усс, С. Н. Усс, И. Б. Сидарович, Литовский физический сборник, 16, 747, 1976.
- Э. Г. Дарбинян, Т. А. Элизаян, Т. Г. Абрамян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 27, 796, 1974.
- M. Biswas, J. Makromolec. Sci., 14, 1, 1976.
- B. A. Trofimov, A. S. Atavin, A. I. Mikhaleva, J. A. Kalabin, E. J. Chebotareva, Brit. Pat. 1463228, 1977.
- Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, А. И. Михалева, Г. А. Калабин, Е. Г. Чеботарева, Ж. органич. химии, 1973, № 10, 2205.
- Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Л. Н. Балабанова, А. И. Михалева, А. Н. Васильев, Химия гетероциклич. соед., 1978, № 3, 347.
- Б. А. Трофимов, Н. И. Голованова, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, А. Н. Васильев, Л. Н. Балабанова, Химия гетероциклич. соед., 1977, 7, 910.
- Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, А. Н. Васильев, М. В. Сигалов, Химия гетероциклич. соед., 1978, № 1, 54.
- Б. А. Трофимов, Н. И. Голованова, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, А. С. Атавин, Химия гетероциклич. соед., 1975, № 9, 1225.
- Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, А. С. Атавин, А. И. Михалева, Е. Г. Чеботарева, Химия гетероциклич. соед., 1975, № 3, 360.
- Б. А. Трофимов, Н. И. Голованова, А. И. Михалева, С. Е. Коростова, А. Н. Васильев, Л. Н. Балабанова, Химия гетероциклич. соед., 1977, № 7, 915.