

УДК 541(15+127+64)

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛПИРИДАЗОНОВ

*Гридчин С. А., Шаталов Г. В., Мастерова М. Н.,
Михантьев Б. И., Зубов В. П.*

Исследована радиационная полимеризация новых аллиловых мономеров пиридазонового ряда. Показано, что они полимеризуются с низкими скоростями, образуя низкомолекулярные продукты. При введении фосфорной кислоты возрастают скорость и степень полимеризации аллилпиридазонов. Это связано, во-первых, с подавлением деградационной передачи цепи и, во-вторых, с увеличением вероятности присоединения аллильного радикала к двойной связи мономера.

Полимеризация непредельных производных пиридазонов привлекает внимание исследователей в связи с высокой термостойкостью, накрашиваемостью и другими полезными свойствами получаемых полимеров [1]. Гипотензивное действие некоторых мономеров этого класса [2] служит предпосылкой для создания на их основе полимеров, обладающих физиологической активностью. При этом следует отметить, что из непредельных производных соединений пиридазонового ряда наиболее доступны аллиловые мономеры. Однако известно [3], что они полимеризуются с низкой скоростью, образуя олигомерные продукты из-за деградационной передачи цепи на мономер. Между тем было показано, что для простейших аллиловых мономеров наблюдается сильное влияние функциональной группы на их полимеризуемость. При этом константы передачи цепи коррелируют с нуклеофильностью и полярным влиянием заместителей.

В данной работе изучали радикальную полимеризацию новых аллиловых мономеров пиридазонового ряда: 2-аллил-6-метил-4,5-дигидро-3-пиридазона (АМГ), 2-аллил-6-метил-3-пиридазона (АМП), 2-аллил-6-фенил-4,5-дигидро-3-пиридазона (АФГ), 2-аллил-6-фенил-3-пиридазона (АФП), 2-аллил-6-метил-4,5-бенз-3-пиридазона (АБП), 2-аллил-6-аллилокси-3-пиридазона (ААП).

Олигомерные продукты, образующиеся в результате полимеризации аллиловых мономеров (в отличие от виниловых), можно рассматривать как потенциальные физиологически активные вещества, которые могут быть легко выведены из организма.

Синтез мономеров проводили способом, основанном на конденсации калиевой или натриевой солей пиридазонов с бромистым аллилом по методике, описанной ниже на примере АМГ. К 8,4 г (0,15 молей) гидроксида калия, растворенного при нагревании в 40 мл изопропанола, добавляли 11,2 г (0,10 молей) 6-метил-4,5-дигидро-пиридазона. Смесь кипятили 1 ч, охлаждали до 40° и медленно прибавляли к ней 24,2 г (0,2 молей) бромистого аллила. После этого кипятили 4 ч, растворитель отгоняли, а целевой продукт экстрагировали ацетоном. Полученный раствор пропускали через хроматографическую колонку с силикагелем ЛС 5/40 μ. После отгонки растворителя продукт фракционировали в вакууме. Получено 10,4 г (68%) АМГ.

Результаты анализов и некоторые константы мономеров приведены в табл. 1.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически под воздействием γ-излучения ^{60}Co при 20°.

Мономеры и полимеры идентифицировали с помощью ИК- и ПМР-спектров.

ИК-спектры мономеров и полимеров в виде таблеток с КВг или пленок получали на приборе UR-20, ПМР-спектры — на спектрометре Tesla (80 Мгц) в трифтогоруксусной кислоте с внутренним стандартом ГМДС при 60°. В спектрах мономеров имеются характеристические сигналы протонов аллильного радикала: дублет $\text{N}-\text{CH}_2$ -группы (4,30–4,60 м.д.), мультиплет метинового протона (5,40–6,45 м.д.), дублеты $\text{H}_{\text{рас}}^{\text{ис}}$ (4,70–5,00 м.д.) и $\text{H}_{\text{транс}}$ (4,95–5,30 м.д.) концевой метиленовой группы. В спектрах полимеров идентифицированы сигналы протонов основной цепи (0,4–3,2 м.д.) и остаточных олефиновых протонов (4,0–6,5 м.д.).

Таблица 1

Аллильные производные пиридазонов

Соединение	$T^\circ \text{ кп}$	$T^\circ \text{ кип, (} p \cdot 10^{-2}, \text{ Па)}$	d_4^{20}	n_D^{20}	рК	Найдено		Брутто-формула	Вычислено		Время, ч	Выход, %
						N, %	M		N, %	M		
АМГ	—	72–73(1,1)	1,028	1,5048	1,77	18,51	149,9	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	18,42	152,2	4	68
АМП	—	73–74(0,9)	1,085	1,5248	1,42	18,71	146,3	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	18,65	150,2	4	82
АФГ	—	138–139(1,1)	1,128	1,5951	1,46	12,79	209,9	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	13,06	214,3	4	86
АФП	—	143–144(0,8)	1,150	1,6120	1,40	13,33	206,2	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	13,20	212,3	4	66
АМБ	50–51*	—	1,131	—	1,78	13,95	191,6	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	13,99	200,2	5	62
АЛН	—	126–127(0,9)	1,105	1,5275	—	14,62	185,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	14,58	192,2	10	60

* Из гексана.

Таблица 2

Полимеризация аллилпиридазонов

Мономер	Условия полимеризации		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{P}_n	Конверсия, %	Мономер	Условия полимеризации		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{P}_n	Конверсия, %	Мономер	Условия полимеризации		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{P}_n	Конверсия, %						
	[M], мол/л	I, рентг./с					[M], мол/л	I, рентг./с					[M], мол/л	I, рентг./с									
АМГ	4,7	H_3PO_4	615	2,00	1,70	11,2	19,5	АМП	4,9	H_3PO_4	615	1,60	1,90	12,7	18,1	АБП	1,4	H_3PO_4	615	1,60	2,30	11,5	17,2
	3,6	»	615	2,40	2,00	13,4	23,2		3,7	»	615	2,10	2,50	16,6	15,7		1,5	Бензол	615	0,30	0,50	2,5	13,7
	2,9	»	615	2,70	2,10	13,8	22,7		3,0	»	615	2,70	2,70	18,0	16,3								
	2,4	»	615	3,00	2,20	14,5	19,0		2,5	»	615	3,20	2,90	19,3	17,6	ААП	2,3	H_3PO_4	615	4,00	н. р	—	23,6
	2,9	»	305	1,60	2,70	17,8	10,9		2,5	»	240	2,90	5,20	34,5	80,0		4,2	»	615	4,70	н. р	—	25,9
	2,9	»	615	2,90	2,10	13,8	16,5		1,5	Бензол	615	0,38	0,50	3,4	14,5		1,5	Бензол	210	0,16	1,30	6,8	9,8
	2,9	»	830	3,60	2,00	13,1	13,4		7,2	В массе	240	0,41	0,75	5,0	12,1		1,5	»	240	0,20	1,30	6,8	12,2
	2,9	»	1360	6,50	1,80	11,8	18,1									1,5	»	555	0,50	1,10	5,7	13,1	
	3,0	Бензоль	615	0,51	0,73	4,8	14,3	АФГ	2,2	H_3PO_4	615	2,00	2,90	13,5	16,3		1,5	»	926	0,70	0,80	4,4	11,4
	5,0	»	615	0,44	0,60	4,0	16,1		1,5	Бензол	615	0,37	0,60	2,8	14,2		1,5	»	1666	1,2	0,60	3,1	17,1
	1,5	»	1666	1,10	0,45	3,0	13,9	АФП	1,4	H_3PO_4	615	0,76	1,20	5,7	15,0								
	1,5	»	926	0,62	0,50	3,3	12,4		1,5	Бензол	615	0,24	0,40	2,9	12,1								
	1,5	»	540	0,40	0,69	4,5	13,0																
	1,5	»	210	0,16	1,20	7,9	11,3																

* н. р — нерастворим.

Выделенные полимеры в зависимости от P_n являются смолоподобными или твердыми веществами. Они растворимы в хлороформе, ДМФ, ДМСО, диоксане, кислотах.

Плотность мономеров и полимеров определяли пикнометрически в хлороформе и рассчитывали по формуле

$$\rho = \rho_0 + (1 - V\rho_0)c,$$

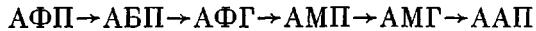
где ρ — плотность раствора мономера или полимера, г/мл; ρ_0 — плотность растворителя, г/мл; c — концентрация растворенного вещества, г/мл; $V = 1/\rho_x$ — парциальный удельный объем мономера или полимера в растворе, мл/г; ρ_x — плотность растворенного вещества, г/мл.

Среднечисленные молекулярные массы полимеров измеряли на эбулиографе ЭП-75 в хлороформе. Константы основности pK мономеров определяли по методике [3].

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, следует, что скорость полимеризации аллилпиридазонов чрезвычайно низка: ниже, чем у аллиловых мономеров алифатического ряда [4]. В результате реакции образуются олигомерные продукты.

Нулевой порядок реакции полимеризации по мономеру (рис. 1) и близкий к единице порядок реакции по мощности дозы γ -излучения (рис. 2) соответствуют кинетической схеме аллильной полимеризации [5], где определяющей стадией является деградационная передача цепи на мономер.

Скорость полимеризации несколько возрастает в ряду



Аналогичная зависимость наблюдается и для среднечисленной степени полимеризации. Поскольку величины pK у мономеров близки (табл. 1), наблюдаемое различие в скорости и степени полимеризации для мономеров с различными заместителями в гетероцикле можно, по-видимому, связать со стерическими эффектами заместителей.

Была сделана попытка увеличить скорость и степень полимеризации аллилпиридазонов введением модификатора (ортофосфорной кислоты),

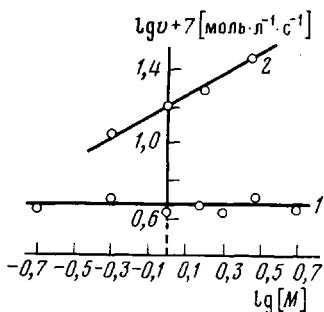


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации АМГ от концентрации мономера в отсутствие (1) и в присутствии H_3PO_4 (2) при мольном соотношении $H_3PO_4 : AMG = 3 : 1$ (инертный разбавитель пиридин)

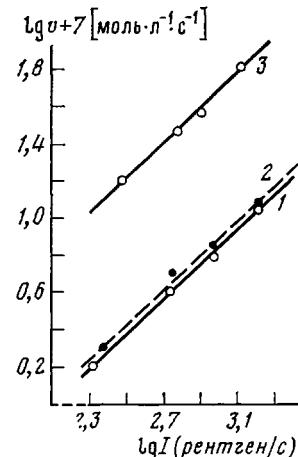


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации аллилпиридазонов от мощности дозы γ -излучения в отсутствие (1, 2) и в присутствии H_3PO_4 (3) при мольном соотношении $H_3PO_4 : AMG = 3 : 1$ (1, 3 — АМГ, 2 — ААП)

так как известно, что она влияет на полимеризуемость аллиловых мономеров алифатического ряда [5]. Было показано, что взаимодействие мономера с фосфорной кислотой уменьшает константу скорости передачи цепи k_p и увеличивает вероятность присоединения аллильного радикала передачи цепи к двойной связи мономера Φ , что описывается уравнением

$$v = \frac{k_p \cdot v_{\pi}}{k_{\pi}(1-\Phi)} = \bar{P}_n \frac{v_{\pi}}{1-\Phi}, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости роста, v_i — скорость инициирования, k_{π} — константа скорости деградационной передачи цепи.

Оказалось, что введение фосфорной кислоты действительно способствует увеличению скорости и степени полимеризации аллилпиридинов, но эффект относительно невелик (в 3–6 раз). Эти данные представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Для дальнейшего выяснения механизма влияния H_3PO_4 на кинетику полимеризации были определены порядки реакций по мощности дозы γ -излучения и по мономеру. Показано, что порядок скорости полимеризации по мощности дозы γ -излучения I в присутствии фосфорной кислоты практически не изменяется (рис. 2), а порядок скорости по мономеру становится

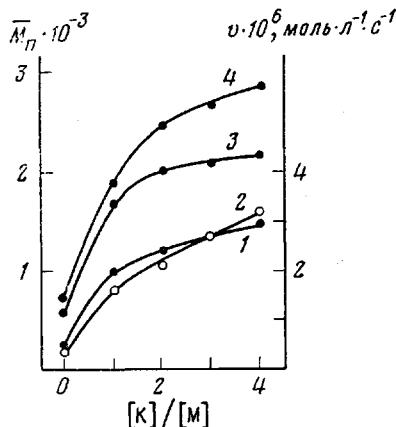


Рис. 3

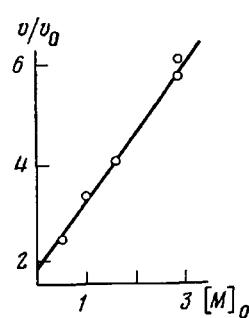


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости среднечисленной молекулярной массы продуктов ПАМГ (1) и ПАМП (2) и скорости полимеризации АМГ (3) и АМП (4) от мольного отношения кислота : мономер (20° , γ -облучение, $I=615$ рентген/с)

Рис. 4. Зависимость относительной скорости полимеризации АМГ в присутствии H_3PO_4 от концентрации мономера при мольном соотношении $H_3PO_4 : AMG = 3 : 1$ (инертный разбавитель пиридин)

ся отличным от нуля (рис. 1,4), что характерно для уже изученных систем аллиловый мономер — кислота [3,5]. Это указывает на то, что возрастание скорости полимеризации в присутствии H_3PO_4 связано с изменениями в механизме элементарной стадии обрыва цепи, т. е. с переходом деградационной передачи цепи в эффективную.

Предполагая, что скорость реакции инициирования при введении модификатора не изменяется, из уравнения (1) можно получить выражение

$$\frac{v}{v_0} = \frac{k_{\pi}}{k_{\pi}'} \cdot \frac{k_{\pi}'}{k_0''} [M]_0 + \frac{k_{\pi}}{k_{\pi}'}, \quad (2)$$

где k_{π} — константа скорости деградационной передачи цепи; k_{π}' — константа скорости деградационной передачи цепи в присутствии H_3PO_4 ; k_{π}' — константа скорости инициирования аллильным радикалом, k_0'' — константа скорости обрыва цепи в присутствии H_3PO_4 .

Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (2) для системы АМГ — H_3PO_4 позволяет определить фактор $\varphi \approx 0,7$ и отношение $k_{\pi}/k_{\pi}' \approx 2$. Отношение констант передачи можно получить независимо в той же системе из сравнения среднечисленных степеней полимеризации продуктов, полученных как в присутствии кислоты, так и без нее.

$$\bar{P}_n = \bar{P}_n' \frac{k_{\pi}}{k_{\pi}'},$$

где \bar{P}_n и \bar{P}'_n — среднечисленные степени полимеризации аллилпиридацов в отсутствие и в присутствии H_3PO_4 соответственно. В этом случае $k_p/k'_p \approx 2,8$, что близко к значению k_p/k'_p , определенному выше из кинетических данных в предположении о слабой зависимости скорости инициирования от количества введенной H_3PO_4 .

Можно полагать, что выявленные на примере АМГ закономерности аналогичны для других аллилпиридацов.

Если сравнить фактор ϕ и отношение констант передачи с величинами, найденными для аллиламина ($\phi \approx 0,85$, а $k_p/k'_p \approx 100$), то для АМГ эти параметры значительно ниже, что является следствием относительно низких скоростей и степеней полимеризации при введении кислоты по сравнению с аллиламином и другими описанными в работах [3,5] аллиловыми мономерами. По-видимому, это связано с меньшей основностью функциональной группы, а также с делокализацией положительного заряда, что приводит к меньшему суммарному полярному влиянию заместителя на аллильную группу по сравнению с NH_2 -группой аллиламина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tosuhisa Maeda, Masakuni Iosuhara, Taiso Maeybara.* Пат. 47-119100 (Япония).—Опубл. в РЖХим, 1977, т. № 11, № 11C292П, с. 47.
2. *Mikhail'ev B. I., Shatalov G. V., Gridtchin S. A.* Химия и химич. технол., 1977, т. 20, № 3, с. 419.
3. *Zubov V. P., Kumar Vijaya M., Masterova M. N., Kabanov V. A.* J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 1, p. 111.
4. *Aleksandrov B. B., Sivivak L. L.* Кислотность неводных растворов. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1973, с. 202; *Al'bert A., Serdžent E.* Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1964, с. 21.
5. *Zubov V. P., Garina E. S., Kor尼льева B. Ф., Masterova M. N., Kabanov V. A., Polak L. С.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 100.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6.VIII.1980

KINETICS OF RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF ALLYL PYRIDAZONES

*Gridtchin S. A., Shatalov G. V., Masterova M. N.,
Mikhail'ev B. I., Zubov V. P.*

Summary

The radiation-induced polymerization of new allyl monomers of pyridazone type has been studied. The polymerization proceeds with low rate resulting in the formation of low-molecular products. Introducing of phosphoric acid results in increase of the rate and degree of polymerization of allylpyridazones. This fact is related with depression of the degradation chain transfer and with increase of the probability of addition of an allyl radical to the double bond of the monomer.