

электронодонорными свойствами по сравнению с двойными связями винильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. West R. Hydrogen Bonding of Phenols to Olefins.— J. Amer. Chem. Soc. 1959, v. 81, № 7, p. 1614.
2. Kuhn L. P., Baum R. E. The Hydrogen Bond — VII. The Intermolecular Hydrogen Bond Between Phenol and Olefins.— Spectrochim. acta A, 1967, v. 23, № 1, p. 189.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 328, 393.
4. Эстрий Я. И., Кузнецов А. И., Линде В. А., Афанасьев Н. А., Батурик С. М., Энгелес С. Г. Исследование молекулярно-массового распределения олигобутадиенов методом молекулярно-ситовой хроматографии на колонках с пористыми стеклами.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 585.
5. Huggins C. M., Pimentel C. C. Systematics of the Infrared Spectral Properties of Hydrogen Bonding Systems: Frequency Shift, Half Width and Intensity.— J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 12, p. 1615.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 135.
7. Oki M., Iwamura H. The Intramolecular Interaction Between the OH-group and π -electrons in ω -hydroxy-1-alkenes.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, № 6, p. 567.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.IX.1980

УДК 541.(64+127):547.781

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КООРДИНАЦИОННО-СВЯЗАННЫХ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛОВ

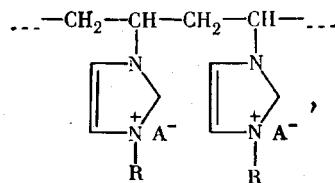
Скушинникова А. И., Домнинна Е. С., Скворцова Г. Г.

Винилимидазолы, имеющие четвертичную аммониевую группу, могут быть использованы для создания новых ионно-обменных смол, хорошо окрашиваемых полимерных материалов и полимерных катализаторов [1, 2]. О закономерностях полимеризации координационно-связанных мономеров в литературе имеются весьма немногочисленные данные.

В настоящей работе впервые изучена кинетика радикальной полимеризации комплексных соединений 1-винилимидазола с хлористым водородом, иодистым метилом, хлоридом марганца. При этом выяснено влияние природы электроноакцептора у атома азота в положении 3 цикла на реакционную способность двойной связи винильной группы мономера.

Гидрохлорид 1-винилимидазола (I) и 1-винил-3-метилимидазолийиодид (II) синтезированы по методике работы [3]. Т. пл. I 373–374 К, т. пл. II 338–339 К. Бис-(1-винилимидазол) марганецдихлорид (III) синтезирован взаимодействием 1-винилимидазола с дихлоридом марганца в среде этилового спирта при 298 К [4]. Состав его определяли по данным элементного анализа. Кинетику радикальной полимеризации мономеров I и II исследовали дилатометрическим методом в растворе водного метанола (концентрация воды в метаноле $2 \cdot 10^3$; $1,4 \cdot 10^4$ моль/м³) под действием ДАК. Для сравнения с незамещенным 1-винилимидазолом кинетические исследования полимеризации мономера III и солей 1-винилимидазолия в абсолютных спиртах проводили гравиметрическим методом в запаянных вакуумированных ампулах. Полимеры выделяли высаживанием в диэтиловый эфир. ДАК, этанол, метанол очищали по общепринятым методикам.

Можно полагать, что полимеры, полученные радикальной полимеризацией исследуемых мономеров I – III, имеют следующее строение:



где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{A}^-=\text{Cl}^-$, I-. Это подтверждается проведенными нами исследованиями физико-химических свойств продуктов полимеризации незамещенного 1-ванилимида и полимерных солей 1-ванилимида, а также согласуется с лит. данными [5].

Кинетический порядок скорости полимеризации азала I по инициатору равен 0,69, порядок скорости по мономеру в интервале его концентраций от $0,5 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^3$ моль/м³ равен 1,66. Эффективная константа скорости полимеризации k равна соответственно $0,70 \cdot 10^{-7}$ (323К); $1,83 \cdot 10^{-7}$ (333К); $6,88 \cdot 10^{-7}$ м³·моль⁻¹·с⁻¹ (343К).

Исследованием зависимости скорости полимеризации мономера II от его концентрации и концентрации инициатора найдено, что уравнение скорости реакции в водном метаноле имеет вид

$$w=k[\text{C}]^{0,62}[\text{M}]^{1,4}$$

k равна соответственно $2,37 \cdot 10^{-7}$ (323К); $4,59 \cdot 10^{-7}$ (333К); $12,47 \cdot 10^{-7}$ м³·моль⁻¹·с⁻¹ (343К). Для радикальной полимеризации 1-ванилимида в водном метаноле уравнение скорости полимеризации представлено выражением

$$w=k[\text{C}]^{0,5}[\text{M}]^{1,5}$$

Завышение порядка реакции по инициатору при полимеризации гидрохлорида и метилиодида I и II, очевидно, обусловлено уменьшением роли бимолекулярного механизма обрыва кинетических цепей вследствие проявления в реакционной системе значительного электростатического эффекта. Так, исследованием полимеризации метилиодида II в средах с различной полярностью, которую изменяли добавками воды различной концентрации, показано, что увеличение концентрации воды в реакционной системе от $1,4 \cdot 10^4$ до $2,2 \cdot 10^4$ моль/м³ приводит к некоторому уменьшению скорости гомополимеризации четвертичной соли II от $9,8 \cdot 10^{-2}$ до $7,9 \cdot 10^{-2}$ моль/м³·с. Это, вероятно, связано с изменением состояния ионной пары данного мономера.

Исследованием полимеризации комплекса 1-ванилимида с дихлоридом марганца(III) в водном метаноле при 333К показано, что скорость

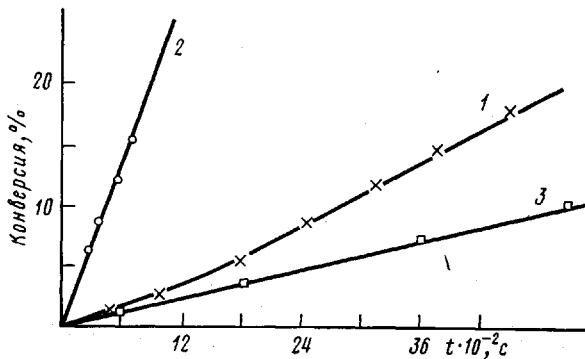
Полимеризация координационно-связанных 1-ванилимидаолов при 333К

Мономер	Растворитель *	[M]	$[\text{ДАК}] \cdot 10^{-1}$	$w/[M] \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_p/k_o^{1/2} \cdot 10^6, \text{м}^{5/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2}$
		МОЛЬ/М ³	МОЛЬ/М ³		
1-Ванилимидал	Водный метанол	2,00	7,81	3,94	3,69
Гидрохлорид 1-ванилимида	То же	2,00	7,81	4,80	–
1-Винил-3-метилиимидаолийодид	»	0,99	7,92	9,92	11,2
Бис-(1-ванилимидаол) марганецди-хлорид	»	0,50	8,00	21,4	–
1-Ванилимидал	Этанол	0,95	5,09	3,32	–
1-Винил-3-метилиимидаолийодид	»	0,95	5,10	15,80	–

* Концентрация H_2O в водном метаноле $2,0 \cdot 10^3$ моль/м³.

полимеризации его значительно выше, чем скорость полимеризации 1-ванилимида зола и продуктов его кватернизации (I и II). Об этом свидетельствует ход кинетических кривых, представленных на рисунке. Полимеризационная система в данных условиях является гетерогенной. Вероятно, это можно объяснить образованием спирального полимера из бифункционального марганецсодержащего мономера III.

Сравнительная количественная характеристика полимеризации исследуемых в данной работе комплексных соединений I—III приведена в таблице. Показано, что при замене гидрохлорида в молекуле 1-ванилимида зола на дихлорид марганца скорость полимеризации увеличивается в 4,5 раза. Наблюдали значительное увеличение отношения $k_p/k_o^{1/2}$. Величина эфек-



Кинетические кривые полимеризации координационно-связанных 1-ванилимида зол в водном метаноле: I — 1-ванилимида зол, $[M] = 2 \cdot 10^3$, $[\text{ДАК}] = 7,8 \cdot 10^3$ моль/м³; 2 — мономер III, $[M] = 0,5 \cdot 10^3$, $[\text{ДАК}] = 8,1 \cdot 10^3$ моль/м³; 3 — мономер I, $[M] = 0,5 \cdot 10^3$, $[\text{ДАК}] = 8,08 \cdot 10^3$ моль/м³

тивной энергии активации полимеризации при переходе от мономера I к мономеру II понижается с $9,67 \cdot 10^4$ до $7,66 \cdot 10^4$ Дж/моль.

Исходя из полученных данных, мы предполагаем, что скорость роста цепи радикальной полимеризации исследуемых мономеров определяется преимущественно реакционной способностью радикала, которая увеличивается под влиянием электроноакцепторов [6]. Вследствие сильного динамического сопряжения π-электронных систем винильной группы и гетероцикла [7] координация 1-ванилимида зола с HCl , CH_3I , MnCl_2 должна приводить к увеличению полярности двойной связи и возрастанию фактора полярности ϵ . Кроме того, увеличение отношения $k_p/k_o^{1/2}$ при полимеризации координационно-связанных 1-ванилимида зол I—III может быть обусловлено уменьшением константы скорости обрыва цепи k_o за счет снижения молекулярной подвижности связанных в комплекс полимерных цепей [8].

ЛИТЕРАТУРА

- Overberger C. G., Pacansky T. I. Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 2, p. 766.
- Machida S., Maekawa E., Kotara K. J. Synth. Organ. Chem. Japan, 1970, v. 28, № 2, p. 223.
- Шостаковский М. Ф., Глазкова Н. П., Домнин Е. С., Белоусова Л. В., Скворцова Г. Г. Химия гетероциклич. соед., 1971, № 7, с. 958.
- Скворцова Г. Г., Домнин Е. С., Ивлев Ю. Н., Чипанина Н. Н. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, вып. 7, с. 1593.
- Salamone J. C., Israel S. C., Taylor P., Snider B. Polymer, 1973, v. 14, № 12, p. 639.
- Спирин Ю. Л. Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 7, с. 1201.
- Фролов Ю. Л., Манцевода В. Б., Модонов В. Б., Еловский С. Н., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Теорет. и эксперим. химия, 1973, т. 9, вып. 2, с. 238.
- Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Symp., 1975, № 50, p. 71.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
23.IX.1980