

УДК 541.64:547.79

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ

*Татарова Л. А., Морозова И. С., Ермакова Т. Г.,
Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С.*

Исследована сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с метилметакрилатом (ММА) и стиролом. Из данных по составу сополимеров и смеси мономеров по методике Файнемана – Ресса и Келена – Тюдоша найдены значения относительных констант сополимеризации. Для системы ВТ – MMA получены значения $r_1=0,62\pm 0,02$ и $r_2=1,43\pm 0,08$; для ВТ – стирол $r_1=0,32\pm 0,08$, $r_2=1,4\pm 0,1$. По данным ПМР оценено значение константы Тафта σ_R для ВТ. Пониженная активность ВТ в сополимеризации по сравнению с MMA и стиролом объясняется поляризацией винильной связи под влиянием 1,2,4-триазолильного радикала.

Несмотря на большой интерес к исследованию полимеризации N-винилазолов, полимеризация 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) изучена недостаточно [1–3]. Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации ВТ с метилметакрилатом (ММА) и стиролом.

ВТ, полученный по методу [4], очищали выдергиванием над металлическим Na и многократной фракционной перегонкой в вакууме. Чистоту мономера контролировали хроматографически. Использовали ВТ с содержанием основного вещества выше 99,7 %. MMA, стирол очищали стандартными методами.

Для оценки влияния 1,2,4-триазолильной группы при двойной связи исследовали ПМР-спектры ВТ в растворах диоксана и D₂O, которые снимали на ЯМР-спектрометре «Tesla» при 25° на частоте 80 МГц. Внешний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Сополимеризацию проводили в вакууме в заглаженных ампулах при 60°. В качестве инициатора использовали ДАК ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Соотношение сомономеров варьировали в пределах 0,2–0,8 мол. долей. Полимеризацию прерывали при глубине превращения не более 20 %. Полимеры выделяли и очищали переосаждением в эфир из раствора в ДМФ. Состав сополимера определяли по данным элементного анализа. Образование сополимеров ВТ с MMA и стиролом подтверждено одинаковым составом нескольких фракций полимера. Расчет констант относительной активности мономеров в сополимеризации проводили по методам Файнемана – Ресса [5] и Келена – Тюдоша [6].

Известно, что N-азолильные радикалы, содержащие два или более атомов азота, по многим химическим свойствам напоминают галоген (принцип Кауфмана) [7]. Константы Гаммета для 1,2,4-триазолильной группы 1,2,4-триазола ($\sigma_R=0,365\pm 0,004$) также близка к таковой для галогенов [8].

В молекуле ВТ неподеленная пара электронов в положении 1 находится в сопряжении с π-электронами кольца, что приводит к появлению избыточного положительного заряда на этом атоме азота (рис. 1). Подобное распределение электронной плотности характерно и для других N-винилазолов, причем величина положительного заряда на атоме азота в положении 1 возрастает с увеличением числа атомов азота в цикле [9].

Наличие избыточного положительного заряда на атоме азота в положении 1 приводит к тому, что триазолильный радикал может давать индуктивный эффект как электроноакцепторная группировка; с другой стороны, по эффекту сопряжения триазолильный радикал может вести себя как донор электронов и вызывать поляризацию винильной связи.

Для оценки влияния 1,2,4-триазолильного радикала на реакционную способность винильной группы была рассчитана величина σ_R -константа Тафта, характеризующая вклад эффекта сопряжения в σ-константу Гаммета. Расчет проведен по методу работы [10], в которой установлена линейная корреляция между константой σ_R и параметром химических

сдвигов протонов Δ_1 в спектре ПМР

$$\Delta_2 = \tau_c - \frac{1}{2}(\tau_b + \tau_a),$$

где τ_a , τ_b , τ_c — химические сдвиги протонов H_A , H_B и H_C (рис. 1). Анализ ПМР-спектров ВТ (рис. 1) показал, что сигналы при 8,01 и 8,53 м.д. соответствуют протонам триазольного кольца в положении 3 и 5. Это согласуется с литературными данными по исследованию ПМР-спектров 1-алкилтриазолов [11]. Как и следовало ожидать, замена алкильного заместителя на винильную группу почти не сказывается на положении сигналов протонов при С-3, но сдвигает сигнал протона при С-5 в слабое

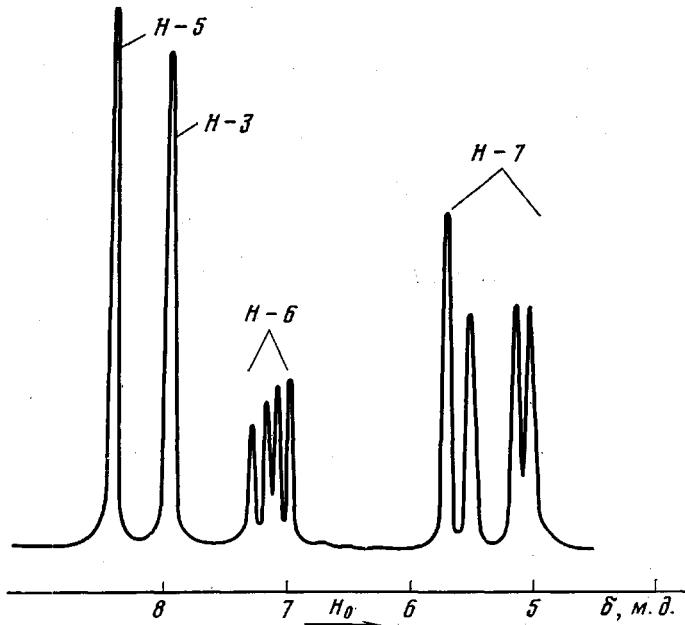
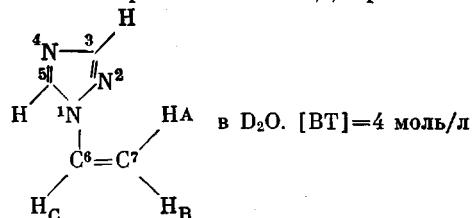


Рис. 1. Спектр ПМР 1-ванил-1,2,4-триазола



поле. Протоны винильной группы представляют собой систему АВС. Поэтому сигнал от протона при С-6 расщепляется в несимметричный квартет с центром при 7,14 м.д., а протоны при С-7 дают два дублета с центрами при 5,62 и 5,08 м.д. Величина Δ_2 рассчитана по ПМР-спектру для 7%-ного раствора ВТ в CCl_4 и равна $-1,71$. На основании этих данных по методу работы [8] оценена резонансная константа для 1,2,4-триазолильного радикала $\sigma_R = -0,43$. Эта величина близка к значению константы σ_R для галогенов [12].

Таким образом, можно ожидать, что в процессах сополимеризации влияние 1,2,4-триазолильного радикала будет подобно влиянию атома галогена. Известно, что для винилгалогенидов характерна пониженная активность в сополимеризации со стиролом и MMA. Так, для системы хлористый винил — стирол найдены значения $r_1 = 0,02$ и $r_2 = 17 \pm 3$ при 60° [13]; для системы хлористый винил — MMA $r_1 = 0,1$, $r_2 = 10$ при 68° [14].

На рис. 2 приведена зависимость состава сополимеров ВТ с MMA и стиролом от состава смеси мономеров. По данным рис. 2 оценены кон-

Константы сополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (M_1)
с метилметакрилатом и стиролом при 60°

M_2	r_1	r_2	Метод расчета
ММА	$0,62 \pm 0,02$	$1,48 \pm 0,08$	[5]
	$0,70 \pm 0,04$	$1,65 \pm 0,07$	[6]
Стирол	$0,32 \pm 0,08$	$1,43 \pm 0,1$	[5]
	$0,37 \pm 0,07$	$1,56 \pm 0,08$	[6]

станты относительной активности мономеров в сополимеризации (таблица), которые действительно подтверждают предположение о меньшей активности ВТ в сополимеризации по сравнению с MMA и стиролом. На основании констант сополимеризации оценены значения параметров Алфрея — Прайса. Для стирола использованы значения $e=-0,8$ и $Q=1$ [15]. Для ВТ получено $e=0,08$ и $Q=0,35$.

Относительно низкая реакционная способность в сополимеризации со стиролом наблюдается также и у других N-венилазолов. Так, для системы N-венилимида — стирол в работе [16] получены значения $r_1=0,1 \pm 0,02$

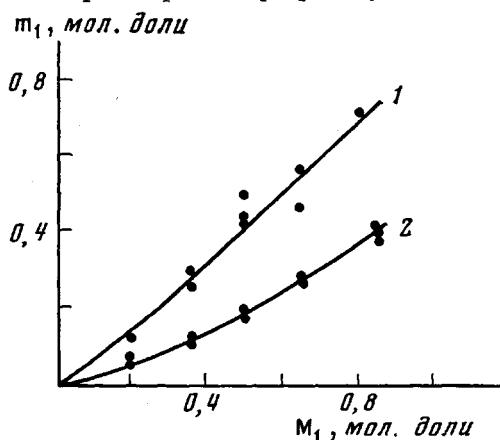


Рис. 2. Зависимость состава сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с метилметакрилатом (1) и стиролом (2) от состава смеси мономеров. m_1 и M_1 — мольная доля ВТ в сополимере и в исходной смеси мономеров

и $r_2=10 \pm 0,2$. Следовательно, пониженная реакционная способность в сополимеризации с указанными мономерами характерна для N-венилазолов, в частности для ВТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Разводский Е. Ф., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. А. с. 647310 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1979, № 6, с. 85.
2. Pat. 1389.363 (France).— Printed in Chem. Abstrs, 1965, v. 62, p. 13270g.
3. Hopff H., Lippay M. Makromolek. Chem., 1963, v. 66, № 1, p. 157.
4. Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнина Е. С., Татарова Л. А., Скворцова Г. Г., Лопырев В. А. А. с. 464584 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1975, № 11, с. 66.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 136.
6. Kelen T., Tüdös F. React. Kinet. Katal. Letters, 1974, № 1, p. 487.
7. Kauffmann T. Angew. Chemie, 1971, v. 83, № 20, p. 798.
8. Bouchet P. H. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1974, № 5, p. 449.
9. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978, с. 204.
10. Ehrenson S., Brownlee R. T. S., Taft R. W. Progr. Phys. Organ. Chem., 1973, № 10, p. 4.
11. Brügel W., Ankel Th., Kruegeberg F. Electrochim., 1960, v. 64, № 7, p. 1121.
12. Эмели Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 2. М.: Мир, 1963, с. 53.

13. Doak K. W. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 4, p. 1525.
14. Agron P., Alfrei T. J., Bohrer J., Haas H., Wechsler H. J. Polymer Sci., 1953, v. 3, № 2, p. 157.
15. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 610.
16. Willey J. Polymer Letters, 1978, v. 16, № 8, p. 393.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.VI.1984

Институт органической химии СО АН СССР

COPOLYMERIZATION OF 1-VINYL-1,2,4-TRIAZOL WITH METHYL METHACRYLATE AND STYRENE

*Tatarova L. A., Morozova I. S., Yermakova T. G.,
Lopyrev V. A., Kedrina N. F., Yenikolopyan N. S.*

Summary

The copolymerization of 1-vinyl-1,2,4-triazol (VT) with MMA and styrene has been studied. Values of relative reactivity ratios were found following Feinman - Ross and Kelen - Tüdesh techniques. For VT - MMA system the values $r_1=0.62\pm 0.02$ and $r_2=1.48\pm 0.08$ were found, while for VT - styrene system $r_1=0.32\pm 0.08$ and $r_2=1.4\pm 0.1$. According to proton magnetic resonance data the value of the Taft constant σ_R for VT was evaluated. The lower activity of VT in the copolymerization comparing with MMA and styrene was explained by the polarization of vinyl bond due to the action of 1,2,4-triazol substituent.