

концепцию биметаллического активного центра и не согласуется с представлениями о монометаллическом активном центре стереоспецифической полимеризации.

Таким образом, использование высших алкилалюминиймагниевых соединений в качестве металлоорганической компоненты циглеровского катализатора приводит к значительному повышению выхода стереорегулярного ПС по сравнению с безмагниевыми системами. Указанный эффект не зависит от длины алкильного радикала и проявляется вплоть до содержания MgR_2 в металлоорганической компоненте до 50%; при большем содержании диалкилмагния система, оставаясь высокостереоспецифической, теряет активность.

Синтез алкилалюминиймагниевых соединений регулируемого состава описан в работе [3]. Восстановление $TiCl_4$ металлоорганическим соединением проводили в течение 20 мин при 290 К, при мольном отношении металлоорганическая компонента : $TiCl_4=0,44$, $[TiCl_4]=0,1$ моль/л и порядке введения компонентов $TiCl_4$ – *n*-гептан – металлоорганическая компонента; количество трехвалентного титана определяли обратным титрованием железоаммонийными квасцами с роданидом аммония. Каталитический комплекс для полимеризации стирола получали смешением $TiCl_4$ и металлоорганической компоненты (металлоорганическая компонента : $TiCl_4=3$, [стирол] = 1,7 моль/л, $[TiCl_4]=0,02$ моль/л) при комнатной температуре; полимеризацию проводили в течение $14,4 \cdot 10^3$ с при 340 К с перемешиванием магнитной мешалкой. Фракционирование полимера описано в работе [2], очистка и характеристики $TiCl_4$ и *n*-гептана – в работе [4]. Стирол очищали обычными методами с последующей осушкой CaH_2 и перегонкой в вакууме (т. кип. 312 К/2 кПа; n_D^{293} 1,5466).

ЛИТЕРАТУРА

1. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1654.
2. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 52.
3. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гапоник П. Н. А. с. 691455 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1979, № 38, с. 78.
4. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В., Листратова Г. В. Вестник БГУ. Сер. II, 1978, № 2, с. 14.
5. Malpass D., Fannin L. J. Organometal. Chem., 1975, v. 93, № 1, p. 1.
6. Чирков Н. М., Матковский Л. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 79.
7. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 181.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Белорусского
государственного университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
14.XI.1981

УДК 541.64:547.759.32

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ 9-АЛКЕНИЛКАРБАЗОЛОВ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Филимонов В. Д., Шведов С. П., Максютин Ю. К.,
Иллова Н. Я.

Хорошо известно, что 9-винилкарбазол (ВК) – один из самых активных мономеров в катионной полимеризации [1]. Наличие одной β -метильной группы при связи C=C ВК приводит к резкому снижению реакционности *транс*- и *цис*-9-пропенилкарбазолов (ПК) в катионной сополимеризации с винилбутиловым эфиrom [2, 3]. Кроме того, *транс*-ПК в катионной гомополимеризации образует преимущественно димерный продукт

в результате внутримолекулярного алкилирования (положения 1) ядра карбазола растущим димерным катионом [3]. С целью дальнейшего исследования влияния электронных и стерических эффектов заместителей при связи C=C ВК на реакционную способность в катионной полимеризации и с целью получения новых фоточувствительных полимеров на основе карбазола изучали катионную полимеризацию стерически затрудненных мономеров — 9-изобутенилкарбазола (ИБК) и *цис*-9-(2-фенилвинил)-карбазола (ФВК).

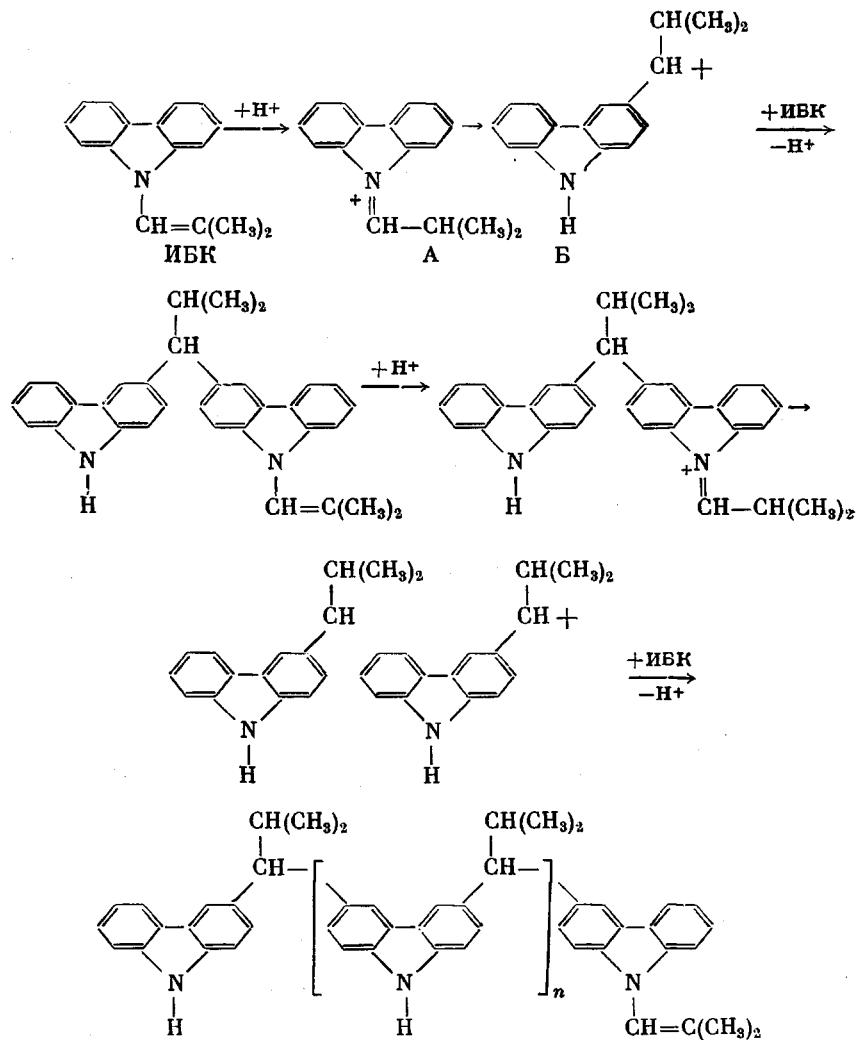
Условия и выходы продуктов олигомеризации ИБК, ФВК и ЭИБК

Мономер	[M], моль/л	Катализатор	Катализатор, моль/л	Растворитель	T°	Время, ч	Выход, %
ИБК	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,39	C ₆ H ₅ CH ₃	20	53	28
	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,78	C ₆ H ₅ CH ₃	20	48	32
	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	1,17	C ₆ H ₅ CH ₃	20	48	54
	0,18	CF ₃ COOH	2,6	C ₆ H ₅ CH ₃	20	19	53
	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,78	CH ₂ Cl ₂	20	23	53
	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	1,17	CH ₂ Cl ₂	20	23	60
	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,78	CH ₂ Cl ₂	0	3	42
	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	1,17	CH ₂ Cl ₂	0	3	53
	0,43	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,78	CH ₃ NO ₂	0	51	21
	0,43	SnCl ₄	0,40	CH ₃ NO ₂	0	72	76
ФВК	0,34	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,74	CH ₂ Cl ₂	20	2	50
	0,34	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,74	CH ₂ Cl ₂	0	2	66
ЭИБК	0,23	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,78	CH ₂ Cl ₂	20	0,004	40
	0,23	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	0,25	CH ₂ Cl ₂	-5	0,5	30

Исходные мономеры — ИБК, ФВК и 9-(1-этоксизобутил)карбазол (ЭИБК) синтезировали по методам работ [4–6]. Все мономеры после очистки были хроматографически чистыми и имели т. пл., соответствующие литературным данным. Растворители и инициаторы очищали и сушили стандартными методами. Продукты полимеризации выделяли следующим образом: реакционный раствор фильтровали и фильтрат переносили в этанольный раствор KOH, отфильтровывали выпавший осадок олигомера, промывали его спиртом и сушили при 50°. В ряде случаев в олигомерах, полученных с большими количествами катализаторов, обнаруживали водорастворимые остатки неорганических продуктов их разложения. Для освобождения от них олигомер растворяли в ацетоне, фильтровали и из фильтрата выделяли олигомер, высаживая его водой. В экспериментах с добавками 9-метилкарбазола из реакционного раствора выкристаллизовывался карбазол, перед выделением олигомера карбазол отфильтровывали, промывали ССl₄, водой, высушивали и взвешивали. Спектры ПМР записывали на приборе BS-487C (80 мГц) в растворах дейтерохлороформа с гексаметилдисилоксаном в качестве внешнего стандарта. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в таблетках КBr, УФ-спектры — на спектрофотометре «Specord UV-VIS». ММ продуктов определяли збулиоскопически на збулиометре ЭП-68; растворителями служили бензол и дихлорэтан.

Установлено, что ИБК в условиях олигомеризации ПК [3] практически инертен и только увеличение концентрации инициаторов более чем на два порядка приводит к образованию полимерных продуктов. ФВК — несколько более активный мономер, чем ИБК (таблица). Не было отмечено влияния кислорода на скорость реакции и состав продуктов: проведение экспериментов в атмосфере очищенного аргона и воздуха дало одинаковые результаты. ИК-спектр (рис. 1) продукта полимеризации ИБК под действием эфирата трехфтористого бора в CH₂Cl₂ показывает наличие свободной группы N—H карбазолильного ядра (3400 см⁻¹) и полос поглощения при 750, 810 и 890 см⁻¹, указывающих на замещение кольца карбазола (положения 3 и 6). Почти исчезает полоса поглощения связи C=C исходного мономера. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют, что продукт полимеризации не является поли-9-изобутилкарбазолом. Можно предположить, что замещение по карбазолильным ядрам есть результат сшивания их метиленовыми мостиками под действием хлористого метилена и эфирата трехфтористого бора, как это было

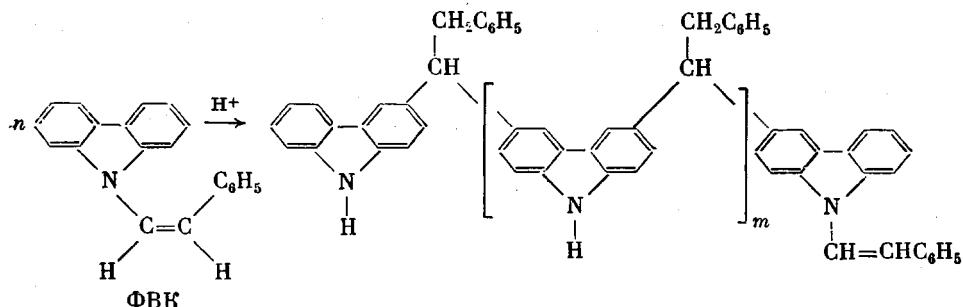
обнаружено ранее для поли-9-винилкарбазола [7]. Однако практически одинаковые ИК-спектры продуктов, полученных в хлористом метилене, толуоле и нитрометане, заставляют отвергнуть это предположение. Кроме того, спшивание карбазолильных ядер само по себе не объясняет появления свободной группы N—H в продуктах. Представленный ИК-спектр согласуется со структурой, в которой карбазолильные кольца связаны углеводородными мостиками (положения 3 и 6). На этом основании процесс образования поли-ИБК мы можем представить следующей вероятной схемой:



Спектр ПМР продукта показывает наличие неразрешенных уширивших сигналов, характерных для полимеров, и подтверждает предложенную структуру: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 1,3(6Н), CH_3I (1Н) и 4,0(1Н), ароматические протоны при 7,5 и 8,3 м.д. (6,5Н) (интегральные интенсивности сигналов приведены в расчете на одно мономерное звено), очень слабые сигналы метильных протонов оставшейся концевой изобутильной группы при 1,8 и 2,3 м.д.

Спектры ИК- и ПМР- продукта полимеризации ФВК указывают на сходную с поли-ИБК структуру. Так, в ИК-спектре поли-ФВК есть полоса, соответствующая свободной группе NH и полосы поглощения 3,6-дизамещенных карбазолильных ядер; полоса при 705 см^{-1} указывает на наличие монозамещенного бензольного кольца. Спектр ПМР: CH 4,8 (1Н),

CH_2 4,0 (2H), ароматические протоны дают два широких сигнала при 7,5 и 8,3 м.д. (13H).



Измеренные ММ поли-ИБК и поли-ФВК близки и лежат в пределах 1200–1800, т. е. число мономерных звеньев составляет 5–7.

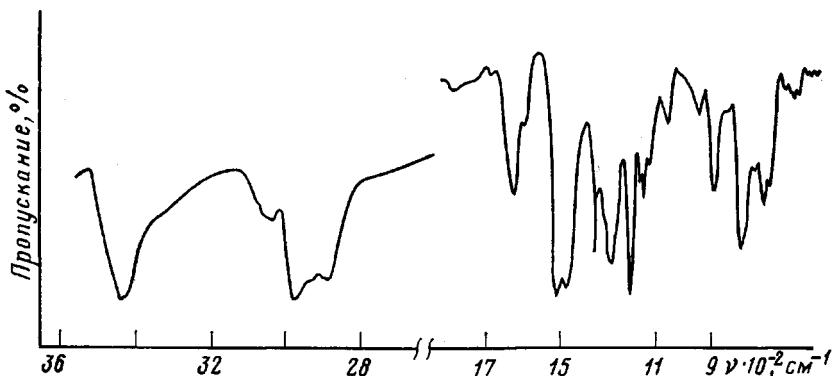


Рис. 1. ИК-спектр продукта полимеризации ИБК

Таким образом, изучаемые реакции не являются классическими реакциями полимеризации, хотя и связаны с раскрытием связей $\text{C}=\text{C}$. Эти реакции включают в себя, по всей видимости, повторяющиеся стадии перегруппировки карбокатионов и электрофильное замещение карбазолильных ядер. В подтверждение предложенной схемы можно привести ряд доводов. Реакционная масса после прибавления катализаторов интенсивно окрашивается, и в области 600–700 нм (для ИБК) появляются несколько максимумов поглощения, меняющих свою интенсивность во времени, которые можно отнести к ионам типа А и Б и (или) к их макромолекулярным аналогам. Так, известно, что карбений-иммониевые ионы, образующиеся при полимеризации ВК под действием хлорной кислоты в CH_2Cl_2 поглощают при 764 нм [8]. Карбокатион, сходный с ионом Б, образуется при катионной полимеризации 9-этил-3-винилкарбазола и поглощает при 708 нм [9]. Известно также, что карбазол и его производные, являясь π -избыточными гетероциклическими, весьма активны в реакциях электрофильного замещения, прежде всего в положениях 3 и 6 ядра [10]. Присоединение катионов А или Б к связи $\text{C}=\text{C}$ ИБК и ФВК (что вызвало бы нормальный рост цепи), видимо, невозможно из-за электронных и стericических факторов. Ранее было показано, что связи $\text{C}=\text{C}$ ФВК и ИБК весьма инертны в реакциях кислотного гидролиза, протекающего с первоначальным протонированием концевого винильного атома [5, 11]. В этом случае их пониженная активность обусловлена некoplanарностью карбазолильного ядра и связи $\text{C}=\text{C}$, что вызывает снижение эффекта p - π -сопряжения и, следовательно, уменьшение электронной плотности на концевом винильном атоме. Эти данные хорошо объясняют необходимость высоких

концентраций инициаторов для полимеризации ИБК и ФВК. С другой стороны, атаке ионов А и Б на связь C=C ИБК и ФВК препятствует и стерическое экранирование последней громоздкими заместителями, как и в случае катионной полимеризации большинства ди- и тризамещенных олефинов [12]. Для подтверждения предложенной схемы был поставлен ряд экспериментов.

Ранее показано, что в кислотном гидролизе 9-(1-алкоксиалкил)карбазолов после протонирования атома кислорода и разрыва связи C—O образуются промежуточные частицы, родственные иону А [13]. Следовательно,

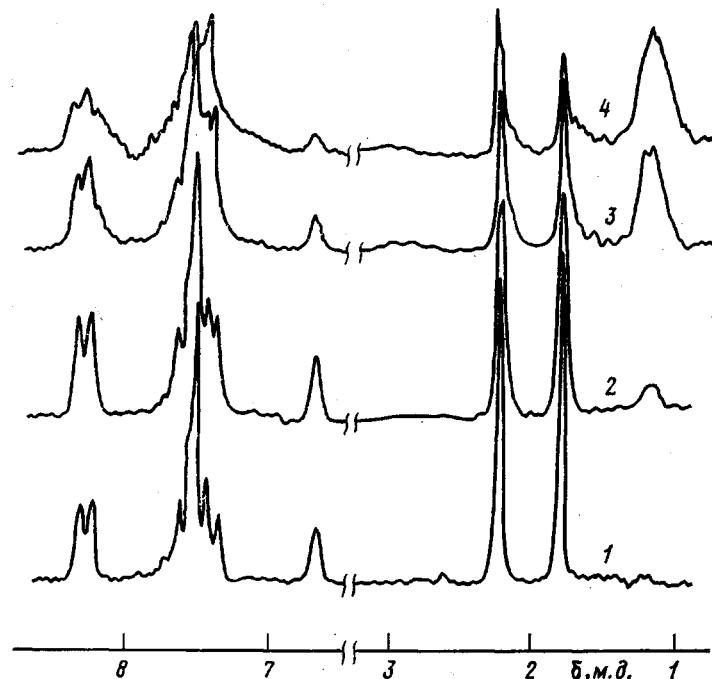
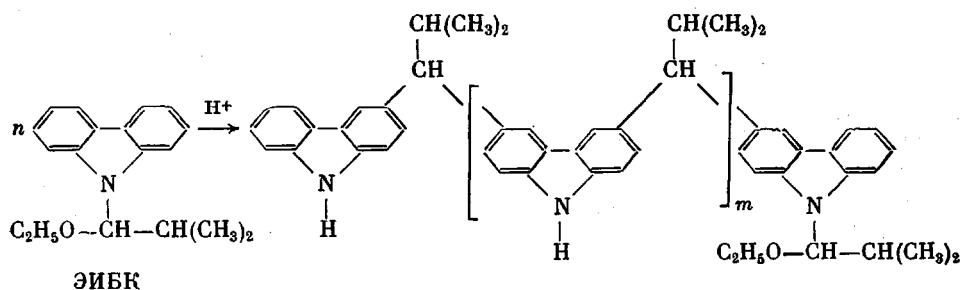


Рис. 2. Спектры ПМР раствора ИБК и трифторуксусной кислоты в CdCl_3 при 25° через 5 (1), 15 (2), 45 (3) и 65 мин (4) протекания реакции

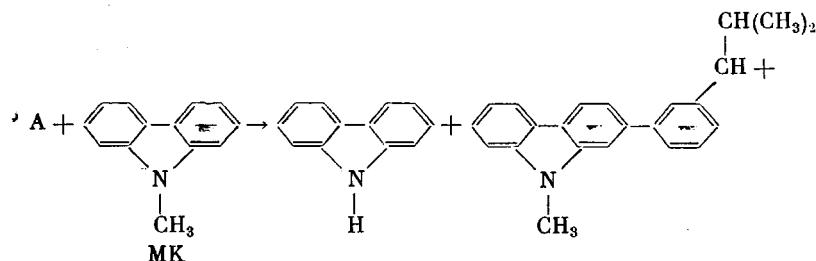
если вышеприведенная схема верна, то из ЭИБК можно ожидать образования продуктов со структурой, сходной с поли-ИБК



Действительно, спектры ИК и ПМР данного олигомера аналогичны обсуждавшимся спектрам поли-ИБК, кроме наличия слабых сигналов, соответствующих оставшейся концевой этоксизобутильной группы. Этот олигомер имеет $M=1450$. Из данных таблицы следует, что ЭИБК существенно более активен, чем ИБК, что хорошо согласуется с повышенной активностью 9-(1-алкоксиалкил)карбазолов по сравнению с 9-алкенилкарбазолами в кислотном гидролизе [11, 13].

Реакция полимеризации ИБК и ФВК протекает под действием избыточных концентраций инициаторов, в связи с чем можно было ожидать полного или по крайней мере заметного протонирования мономеров с преобладанием в растворе ионных частиц типа А и Б. Однако оказалось, что это не так. При обрыве реакции полимеризации метилатом натрия в метаноле с последующим анализом реакционной массы методом ПМР не было зарегистрировано ощутимых количеств групп CH_3O 9-(1-метоксизобутил)карбазола и 3-(1-метоксизобутил)карбазола (или их макромолекулярных аналогов), образующихся при реакции ионов А и Б с метиланионом (реакция обрыва цепи). На рис. 2 приведен спектр ПМР раствора ИБК с трифтторуксусной кислотой в CDCl_3 , записанный в различные промежутки времени. Хорошо видно, что паряду с резонансными сигналами образующегося поли-ИБК имеются сигналы исходного мономера и не регистрируются сигналы катионов А и Б.

Для экспериментального доказательства стадии электрофильного замещения карбазолильного кольца ионом Б была проведена реакция с ИБК, ФВК и ЭИБК в присутствии 9-метилкарбазола (МК). Оказалось, что фрагменты МК входят в состав олигомерных цепей и это четко фиксируется по появлению узкого сигнала группы $\text{N}-\text{CH}_3$ в спектрах ПМР продуктов при 4,0 м.д. (на фоне широких сигналов групп CH и CH_2). При увеличении количества МК до 5–8-кратного мольного избытка относительно мономеров образуются олигомеры, аналогичные по структуре вышеприведенным, но состоящие только из МК. Это доказывается общим сходством ИК-спектров и ПМР-продуктов с вышеописанными, но в ИК-спектрах полностью отсутствуют полосы свободных групп $\text{N}-\text{H}$, а ПМР-спектры отличаются от ранее приведенных лишь наличием узкого сигнала метильных групп при 4,0 м.д. Кроме того, в ходе реакций изученных мономеров с большим избытком МК из реакционной смеси выкристаллизовывается карбазол в количествах, близких к использованным концентрациям мономеров. Эти результаты подтверждают предложенную выше схему реакции и детализируют ее, указывая на межмолекулярную природу перегруппировки катиона А в Б, протекающую, по всей видимости, как реакция электрофильного замещения



По сути дела, МК обрывает растущую цепь и при этом происходит ощутимое снижение ММ продуктов ($n=2-3$).

Полученные олигомеры представляют собой белые или с синеватым отливом высокоплавкие порошки (температура размягчения выше 250°), растворимые в ароматических и галоидсодержащих углеводородах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнин Е. С. Успехи химии, 1969, т. 38, № 5, с. 892.
2. Филимонов В. Д., Горбачев С. Г., Сироткина Е. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2726.
3. Горбачев С. Г., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 125.
4. Филимонов В. Д., Анфиногенов В. А., Сироткина Е. Е. Химия гетероциклич. соед., 1979, № 4, с. 497.
5. Филимонов В. Д. Химия гетероциклич. соед., 1981, № 2, с. 207.

6. Анфиногенов В. А., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 8, с. 1723.
7. Ledwith A., North A. M., Whitelock E. Europ. Polymer J., 1968, v. 4, № 2, p. 133.
8. Gandini A., Plesh P. H. J. Chem. Soc. B, 1966, № 1, p. 7.
9. DeMola A. H., Ledwith A., Yanus J. E., Limburg W. W., Pearson N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 4, p. 761.
10. Пожарский А. Ф. Химия гетероциклич. соед., 1977, № 6, с. 723.
11. Филимонов В. Д., Анфиногенов В. А., Сироткина Е. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 12, с. 2550.
12. Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966, с. 263.
13. Анфиногенов В. А., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 8, с. 1687.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22.XI.1981

УДК 541.64:536.4

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Каймин И. Ф., Озолина Г. А., Зезин А. Б.

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) представляют собой продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов [4, 2]. В настоящее время достаточно подробно изучены реакции между полиэлектролитами в разбавленных водных растворах, а также свойства растворов ПЭК [2, 3]. В то же время свойства ПЭК в твердом состоянии и температурные характеристики ПЭК, которые в существенной мере определяются строением исходных полиэлектролитов, изучены сравнительно мало. Температурные переходы T_g полимеров являются следствием изменения подвижности структурных элементов [4]. Изучение этих переходов в ПЭК позволяет судить об их структуре и о свойствах, а также об изменении структуры и свойств ПЭК под действием различных факторов.

Цель работы — изучение температурных характеристик безводных

Температуры переходов полиэлектролитов

Полимер	$T_{\text{п}_1}$, К	$T_{\text{п}_2}$, К	$T_{\text{п}_3}$, К
Хитозан	250	328	378
Пектин	288	348	—
ПАК	253	363	—
ПМАК	233	—	—
ПЭИ	238	—	—
КМЦ	263–268	383–393	—

ПЭК и ПЭИ, пластифицированных водой, а также исследование влияния состава ПЭК, т. е. соотношения в них полиэлектролитов, на T_g полиэлектролитных комплексов. Объектами исследования в данной работе служили поликислоты: пектин, гепарин, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поликарболовая (ПАК) и полиметакарболовая (ПМАК) кислоты, а также полимерные основания: хитозан и разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ).

ПЭК получали, смешивая 1%-ные водные растворы поликислот с соответствующими количествами растворов полиоснований той же концентрации. ПЭК высушивали при 378 К, и полученные пластины исследовали методами линейной дилатометрии, термомеханики и рентгеноструктурного анализа. Использованные методы и методики описаны в работах [5–7]. Содержание воды в образцах регулировали, выдерживая их в эксикаторах при комнатной температуре над насыщенными растворами солей, создающими определенную относительную влажность.