

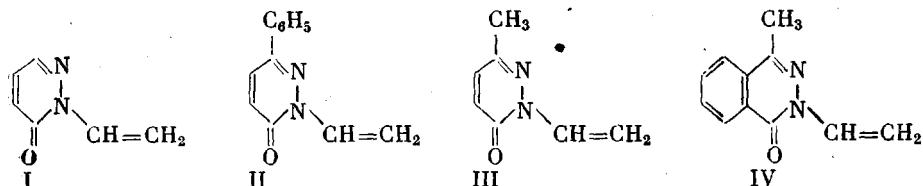
УДК 541.64:542.952

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-ВИНИЛПИРИДАЗОНОВ  
В РАДИКАЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Гридчин С. А., Лачинов М. Б., Кисин А. В.,  
Шаталов Г. В., Зубов В. П.

Исследована радикальная полимеризация новых виниловых мономеров пиридазонового ряда в хлороформе при фото- и термоинициировании. В ряду изученных мономеров константа скорости роста возрастает на порядок при неизменной константе скорости бимолекулярного обрыва цепи. Изучена радикальная сополимеризация винилпиридазонов со стиролом и ММА и определены константы сополимеризации в рамках схемы  $Q-e$ .

Полимеры и сополимеры N-винилпиридазонов отличаются термостойкостью, адгезионными свойствами, хорошей накрашиваемостью [1]. Известно также, что ненасыщенные производные 3-пиридазонов, обладающие биологической активностью [2, 3], могут быть использованы для синтеза полимеров и сополимеров. Однако в литературе практически отсутствуют данные о закономерностях образования карбоцепных полимеров с пиридазоновыми циклами в боковой цепи. Нами синтезированы новые виниловые мономеры пиридазонового ряда: 2-винил-3-пиридазон (I), 2-винил-6-фенил-3-пиридазон (II), 2-винил-6-метил-3-пиридазон (III), 2-винил-6-метил-4,5-бенз-3-пиридазон (IV).

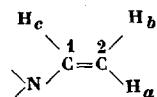


В настоящей работе изучены кинетические закономерности радикальной гомо- и сополимеризации этих мономеров. Синтез, основные константы и доказательства структуры винилпиридазонов, образующих N-изомеры, описаны в работе [4]. Анализ спектров ПМР N-винилпиридазонов (табл. 1) показывает, что сигналы протонов винильной группы I, II и III мономеров близки, а у IV смешены в область сильного поля. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  винилпиридазонов ядра  $^{13}\text{C}$  винильной группы проявляются в виде двух сигналов. Их отнесение сделано на основании спектров монорезонанса  $^{13}\text{C}$ . При этом также были получены значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $I_{\text{C}-\text{H}}$  (табл. 1). Сравнение спектральных параметров изученных соединений показало, что большинство из них практически не зависит от природы заместителей в гетероцикле. Обращает внимание лишь небольшой сдвиг в сильное поле сигнала атома C<sub>1</sub> винильной группы в соединении IV. Единственная КССВ, сколько-нибудь изменяющаяся в ряду изученных мономеров, это  $I_{\text{C}-\text{H}}$ . Ее минимальное значение наблюдается также у мономера IV.

Изучение радикальной полимеризации винилпиридазонов в присутствии ДАК и циклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) показало, что в хлороформе, дихлорэтане, ДМФА, диоксане процесс протекает гомофазно, при этом образуются растворимые продукты. Синтезированные полимеры растворимы также в ДМСО, водных растворах сильных кислот, но

Таблица 1

## Параметры спектров винилпириазонов



Моно- мер	Спектры ПМР			Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$				ИК-спектры, $\text{см}^{-1}$			
	хим. сдвиги $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д.			хим. сдвиги $^{13}\text{C}$ , м. д.		КССВ $I_{\text{CH}}$ , Гц				$v_{\text{C}=\text{C}}$	$v_{\text{C}=\text{O}}$
	$\text{H}_a$	$\text{H}_b$	$\text{H}_c$	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_1\text{H}_c$	$\text{C}_2\text{H}_a^*$	$\text{C}_2\text{H}_b^*$	$\text{C}_2\text{H}_c$		
I	6,34	5,50	8,28	103,1	130,8	181,7	161,1	162,8	3,9	1640	1680
II	6,45	5,55	8,45	103,3	129,5	181,6	161,1	162,9	3,9	1640	1670
III	6,29	5,45	8,34	102,2	130,5	180,7	161,0	162,6	3,9	1640	1670
IV	5,90	5,04	8,38	100,4	128,6	179,7	160,8	162,3	3,8	1645	1670

\* КССВ  $\text{C}_2\text{H}_a$  и  $\text{C}_2\text{H}_b$  допускают альтернативное отнесение.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации N-винилпириазонов  
( $\text{CHCl}_3$ ,  $[M]=1$  моль/л,  $[I]=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $30^\circ$ )

Мономер	$v_p \cdot 10^5$	$v_{\text{II}} \cdot 10^5$	$k_p/k_0^{0,5} \cdot 10^2$ , (л/моль·с) $^{0,5}$	$v_p \cdot 10^5$ , моль/л·с	$\tau$ , с	$k_p/k_0 \cdot 10^6$	$k_p$	$k_0 \cdot 10^{-6}$	$\bar{P}_n$
	МОЛЬ/Л·С								
в присутствии ЦПК				в присутствии ДАК, $\lambda > 300$ нм				Л/МОЛЬ·С	
I	0,21	8,0	0,74	0,89	0,05	0,45	125	2,8	45
II	0,51	5,2	2,20	1,01	0,12	1,21	400	3,3	95
III	0,88	7,2	3,28	1,43	0,14	2,00	535	2,7	120
IV	1,65	5,6	6,90	2,52	0,16	4,03	1200	3,0	160

нерасторимы в воде, эфире, предельных углеводородах. В ИК-спектрах полимеров обнаружены те же полосы поглощения, что и у мономеров (табл. 1), за исключением полос в области  $1635-1640$  см $^{-1}$ , характеризующих валентные колебания связи  $>\text{C}=\text{C}<$  винильной группы. Это указывает на то, что полимеризация протекает за счет раскрытия двойной связи в винильной группе, не затрагивая кратных связей в гетероароматическом цикле. К аналогичному выводу приводят и анализ УФ-спектров. Батохромный сдвиг (на 30–40 нм) полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода за счет сопряжения карбонильной группы с олефиновым хромофором, идентифицированный в спектрах мономеров, у полимеров отсутствует. В спектрах ПМР полимеров исчезают характерные сигналы винильных протонов (табл. 1), однако появляются сигналы «алифатических» протонов в более сильном поле.

Полимеризация в метаноле, ацетоне, бензоле протекает гетерофазно, а получаемые продукты нерастворимы в органических растворителях и ряде минеральных кислот. Последнее обстоятельство, возможно, связано с тем, что гетерофазная полимеризация виниловых мономеров с пириазоновым циклом протекает также за счет раскрытия двойных углерод-углеродных связей кольца [5], о чем сообщалось ранее для соединений пириазонового ряда, не содержащих алкенильной группы [6].

Скорость полимеризации в ряду изученных винилпириазонов закономерно возрастает от I к IV почти на порядок (табл. 2) в зависимости от природы заместителя в пириазоновом цикле.

При гомофазной полимеризации винилпириазонов в хлороформе, диоксане, ДМФА порядки реакции инициирования и по концентрации мономера составили в среднем  $0,5 \pm 0,03$  и  $1,0 \pm 0,1$  при  $30$  и  $60^\circ$ . Таким

образом, скорость полимеризации N-винилпиридазонов при фото- и термоинициировании описывается обычным уравнением радикальной полимеризации  $v_p = k[M][I]^{\frac{1}{2}}$ .

Были определены скорости инициирования виниловых мономеров пиридазонового ряда. На рис. 1 представлена зависимость индукционных периодов от концентрации дифенилпирокрилгидразила (ДФПГ). Линейный характер этой зависимости свидетельствует о том, что ДФПГ — сильный ингибитор, что позволяет по этим данным рассчитать  $v_i$ . Из табл. 2 видно, что скорости инициирования винилпиридазонов близки и не могут объяснить обнаруженного увеличения скорости полимеризации при переходе

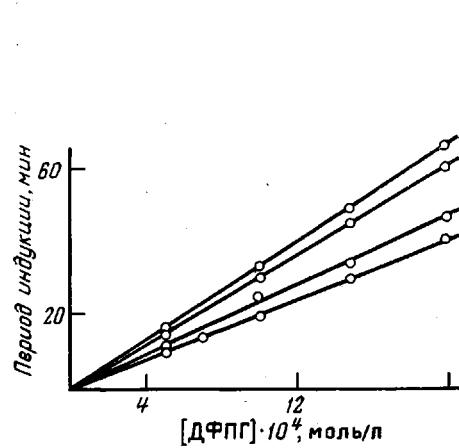


Рис. 1

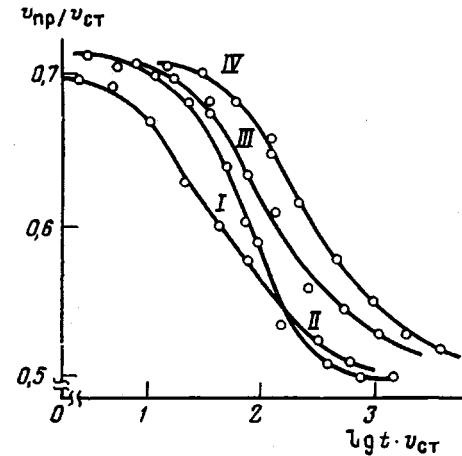


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционного периода полимеризации мономеров I—IV от концентрации ингибитора ДФПГ;  $[M]=1$ ,  $[ЦПК]=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $30^\circ$

Рис. 2. Зависимость отношения скорости полимеризации винилпиридазонов I—IV при прерывистом освещении к стационарной скорости от логарифма приведенного времени;  $[M]=1$ ,  $[ДАК]=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $30^\circ$

от мономера I к мономеру IV. Таким образом, возрастание общей скорости полимеризации зависит не от изменения скорости инициирования, а связано с различием в величинах  $k_p/k_0^{\frac{1}{2}}$  (табл. 2).

Для определения абсолютных значений констант роста и обрыва цепи было измерено среднее время жизни радикалов роста  $\tau$  методом врачающегося сектора. Из уравнения  $v_p = k_p/k_0[M]/\tau$  рассчитаны отношения  $k_p/k_0$ . Зависимость отношения скорости роста при прерывистом освещении к стационарной скорости полимеризации винилпиридазонов от логарифма приведенного времени представлена на рис. 2. Из табл. 2 видно, что в изученном ряду мономеров константа роста возрастает на порядок при переходе от I к IV. Константы обрыва при полимеризации винилпиридазонов близки между собой и по порядку величин соответствуют  $k_0$  при радикальной полимеризации большинства виниловых мономеров.

В этом же ряду происходит увеличение степени полимеризации образующихся поливинилпиридазонов (табл. 2). Оценка длины кинетических цепей и  $\bar{P}_n$  полученных полимеров показывает, что заметной передачи цепи при радикальной гомополимеризации N-винилпиридазонов не происходит.

Определена зависимость скорости полимеризации винилпиридазонов от температуры в интервале  $50-70^\circ$  и рассчитана эффективная энергия активации процесса  $E_{\phi}=1/2E_a+E_p-1/2E_0$ , а затем, используя известное значение  $E_a=123,3$  кДж/моль для ДАК [7], определены разности  $E_p - 1/2E_0$ , которые получены также из данных по фотополимеризации винилпиридазонов в интервале температур  $15-30^\circ$  (табл. 3). Величины  $E_p - 1/2E_0$ , определенные различными способами, практически совпадают. В ряду величин  $E_p - 1/2E_0$  наблюдается тенденция к росту при переходе от соединения III к соединению I. Значения  $k_p$  уменьшаются в том же

Таблица 3

**Энергия активации  $E_{\text{эф}}$  и  $E_p - 1/2 E_0$  полимеризации  
N-винилпириазонов (кДж/моль)**

Мономер	$E_{\text{эф}}$	$E_p - 1/2 E_0$	$E_p - 1/2 E_0$
	при термоинициировании	при фотоинициировании	
I	78,4±0,2	16,7±0,2	16,3±0,1
II	77,5±0,1	15,9±0,1	16,0±0,1
III	77,1±0,1	15,5±0,1	15,8±0,2
IV	79,0±0,3	17,3±0,3	16,6±0,2

Таблица 4

**Константы и параметры сополимеризации винилпириазонов с MMA  
( $Q_2=0,78$ ,  $e_2=0,4$ ) и стиролом ( $Q_2=1,0$ ,  $e_2=-0,8$ )  
([M<sub>1</sub>]<sup>+</sup>+[M<sub>2</sub>]=1 моль/л; CHCl<sub>3</sub>, 60°; [ДАК]=1·10<sup>-2</sup> моль/л)**

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> ·r <sub>2</sub>	1/r <sub>1</sub>	1/r <sub>2</sub>	Q <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>
I	MMA	1,56	0,63	0,98	0,64	1,59	1,18	0,26
	Стирол	0,43	0,53	0,23	2,32	1,89	0,71	0,23
II	MMA	0,49	0,58	0,28	2,04	1,72	0,86	-0,71
	Стирол	1,45	0,51	0,74	0,69	1,96	1,26	-0,25
III	MMA	0,30	0,55	0,16	3,33	1,82	0,82	-0,93
	Стирол	1,20	0,90	1,08	0,83	1,11	1,04	-0,51
IV	MMA	0,27	1,65	0,45	3,70	0,61	0,68	1,30
	Стирол	0,24	0,70	0,17	4,17	1,43	0,49	0,54

ряду мономеров. Для винилпириазона IV величины  $k_p$  и  $E_{\text{эф}}$  оказались несколько выше, чем для мономеров I–III. Следует обратить внимание, что в ряду однотипных мономеров имеет место достаточно сильная зависимость как  $k_p$ , так и  $E_p - 1/2 E_0$  от природы гетероароматического заместителя.

С целью изучения относительной активности новых мономеров и определения свойств сополимеров, содержащих пириазоновые циклы в боковой цепи, исследована совместная полимеризация винилпириазонов с MMA и стиролом, различающимися характером поляризаций двойной связи.

Зависимость состава сополимеров винилпириазонов с MMA и стиролом от состава мономерной смеси представлена на рис. 3. На основании полученных экспериментальных данных вычислены константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , параметры  $Q$  и  $e$  (табл. 4).

Из анализа значений  $r_1$  и  $r_2$  видно, что совместная полимеризация мономеров I с MMA и II со стиролом приближается к идеальной: произведение констант сополимеризации равно соответственно 0,98 и 1,08 (табл. 4). Распределение звеньев в цепи носит статистический характер.

Мономеры II и III с MMA, I и IV со стиролом при сополимеризации проявляют склонность к чередованию. Для этих пар мономеров существуют азеотропные смеси, когда состав сополимера равен составу мономерной смеси (рис. 3). Сополимеризация мономеров I с MMA, II и III со стиролом приводит к обогащению сополимера диазиновыми звеньями. При сополимеризации соединения IV с MMA продукт при любом соотношении мономеров обеднен диазиновыми звеньями.

Величины  $Q$  винилпириазонов типичны для мономеров, содержащих сопряженные связи. По реакционной способности мономеры I, II и III приближаются к стиролу. Характерно, что параметр  $Q$  коррелирует с величинами  $k_p$  в соответствии с представлениями об идеальной реакционной способности. Однако следует отметить, что у мономеров I и IV раз-

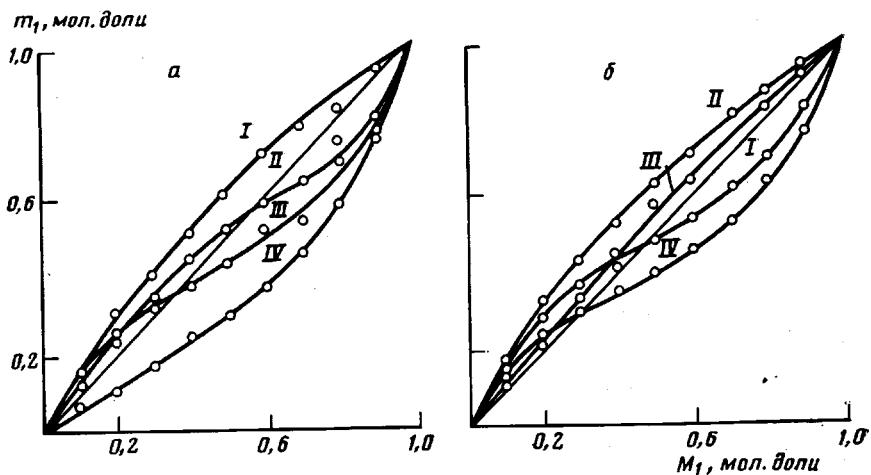


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость состава сополимеров  $m_1$  винилпириазонов  $M_1$  с MMA (a) и стиролом (b) от состава мономерной смеси;  $[M_1] + [M_2] = 1$ ,  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $60^\circ$

Рис. 4. Зависимость приведенных значений  $1/r_2$  от  $e_1$  при сополимеризации винилпириазонов с MMA (1) и стиролом (2) в рамках схемы  $Q-e$

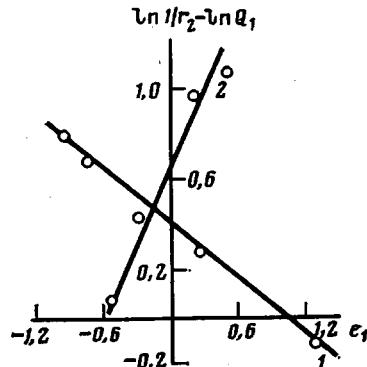


Рис. 4

личные параметры  $e$ . Можно было ожидать, что винилпириазоны обладают электронодонорными свойствами, т. е. для них характерно  $e < 0$ . Это предположение реализуется лишь для II и III, а у I и IV  $e > 0$ , что означает изменение характера поляризации двойной связи.

На рис. 4 представлена полулогарифмическая зависимость приведенных значений  $1/r_2$  от величины  $e_1$  изученных винилпириазонов, показывающая, что при их сополимеризации с MMA и стиролом реакционная способность винилпириазонов адекватно описывается в рамках схемы  $Q-e$ . Изменение угла наклона прямых 1 и 2 (рис. 4) связано с различным характером поляризации двойной связи MMA и стирола.

Обнаруженные закономерности ставят вопрос о связи кинетических параметров со строением мономеров. Сигналы протонов винильной группы мономера IV смещены в область сильного поля по сравнению с сигналами этих же протонов в соединениях I–III (табл. 1). Это означает, что мономер IV менее активен по сравнению с другими мономерами пириазонового ряда, но ему соответствует более активный радикал, что и подтверждают величины  $k_p$  и  $Q$ , вычисленные из данных по гомо- и сополимеризации винилпириазонов (табл. 2 и 4). Наблюдаемые изменения химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР, как уже отмечалось, невелики, поскольку индукционный эффект заместителей в гетероцикле в значительной степени затухает из-за удаленности от атомов углерода винильной группы. Лишь небольшое смещение сигнала атома  $\text{C}_1$  мономера IV в сторону сильного поля и минимальное значение КССВ указанного мономера дают основание предполагать, что наименьшей электроотрицательностью обладает гетероароматический заместитель в соединении IV, что

объясняет наиболее высокое значение параметра  $e$  у этого мономера в ряду изученных винилпириазонов. Однако следует отметить, что данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  не дают однозначного ответа на вопрос о причинах снижения электронной плотности на связи  $>\text{C}=\text{C}<$  винильной группы в ряду виниловых мономеров пириазонового ряда. Ответ на вопрос о причинах неожиданного изменения характера поляризации двойной связи требует дальнейших исследований.

Кинетику гомо- и сополимеризации изучали дилатометрическим методом в растворе  $\text{CHCl}_3$ . Реакционную смесь дегазировали на вакуумной установке при многократном замораживании в жидком азоте до остаточного давления  $10^{-3}$  ГПа. Инициаторы ДАК и ЦПК и ингибитор ДФПГ использовали в виде свежеприготовленных растворов. Продукты реакций гомо- и сополимеризации из хлороформа, диоксана, ДМФА выделяли высаживанием диэтиловым эфиром, после чего их переосаждали для дополнительной очистки.

Время жизни радикалов роста определено методом вращающегося сектора [8]. Полимеризацию инициировали УФ-излучением от лампы ДРШ-250 ( $\lambda > 300$  нм) при  $30^\circ$ . Соотношение времени освещения и затемнения 1 : 1.

Таблица 5

Коэффициенты контракции винилпириазонов  
(Растворитель  $\text{CHCl}_3$ ,  $20^\circ$ )

Соединение	Плотность, г/см <sup>3</sup>		$K_K$ , см <sup>3</sup> /г
	мономер	полимер	
I	1,177	1,407	0,14
II	1,123	1,390	0,17
III	1,065	1,381	0,21
IV	1,102	1,367	0,18

ИК-спектры мономеров, гомо- и сополимеров в виде таблеток их с бромистым калием или пленок регистрировали на приборах ИСК-29 или UR-20, спектры ПМР — на спектрометре «Tesla» (80 МГц) или «Perkin — Elmer» (60 МГц) в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , трифтормасляной кислоте (мономеры при  $20$  и  $60^\circ$ , полимеры при  $50^\circ$  с внутренним или внешним стандартом тексаметилдисилоксаном). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе фирмы «Bruker» (20 МГц) в  $\text{DMSO}-d_6$ .

Плотность мономеров и полимеров определяли пикнометрически в хлороформе при  $20 \pm 0,1^\circ$  и рассчитывали по формуле  $\rho = \rho_0 + (1 - \rho_0/\rho_m) \cdot c$  [9], где  $\rho$  — плотность раствора мономера или полимера, г/мл;  $\rho_0$  — плотность растворителя, г/мл;  $c$  — концентрация растворенного вещества, г/мл. Коэффициенты контракции  $K_K$  вычислены по уравнению:  $K_K = 1/\rho_m - 1/\rho_p$ , где  $\rho_m$  и  $\rho_p$  — плотности мономера и полимера (табл. 5).

ММ мономеров определяли криоскопически в диоксане или бензоле или масс-спектрометрически на приборе MAT-311 фирмы «Varian», а среднечисленные ММ полимеров на эбулиографе ЭП-75 в хлороформе.

Состав сополимеров винилпириазонов с MMA и стиролом определяли спектрофотометрически на приборе «Specord UV-VIS» в хлороформе по характерным для винилпириазонов полосам поглощения в ближней УФ-области спектра. Состав сополимеров контролировали по данным элементного анализа.

Коэффициенты сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали аналитическим методом с использованием ЭВМ ЕС-1022 [10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 5124388 (Япония).— Опубл. в РЖХим, 1977, IIС292II.
2. Шаталов Г. В., Гридчин С. А., Михантьев Б. И. В кн.: III Всесоюз. симпоз. по целенаправленному изысканию новых физиологически активных веществ. Рига: Зинатне, 1979, с. 52.
3. Гридчин С. А., Шаталов Г. В., Михантьев Б. И. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. «Синтез и механизм действия физиологически активных веществ». Одесса: Изд-во Одес. ун-та, 1976, с. 109.
4. Шаталов Г. В., Михантьев Б. И., Гридчин С. А. Химия гетероцикл. соед., 1980, № 3, с. 394.
5. Matsubara Y., Kiyoji K., Yoshihara M., Maeshima T. J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem., 1973, № 10, p. 1992.
6. Matsubara Y., Noguchi M., Yoshihara M., Maeshima T. Chem. Letters, 1973, № 6, p. 601.
7. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 223.

8. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 174.
9. Hopff H., Luppach M. Makromolek. Chem., 1963, B. 66, S. 157.
10. Езрилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
12.III.1985

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

## REACTIVITY OF N-VINYLPYRIDAZONES IN RADICAL HOMO- AND COPOLYMERIZATION

Gridchin S. A., Lachinov M. B., Kisim A. V., Shatalov G. V.,  
Zubov V. P.

### Summary

Radical polymerization of new vinyl monomers of the pyridazone range in the chloroform solvent with photo- and thermoinitiation has been studied. In this range the rate constant of chain propagation is increased up one order, while the rate constant of bimolecular chain termination stays constant. Radical copolymerization of vinylpyridazones with styrene and MMA was studied and copolymerization constants were determined in the framework of the  $Q - e$  scheme.