

17. Plonka A., Kroh J., Lefik W., Bogus W. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 14. P. 1807.
18. Hamill W. H., Funashi K. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 12. P. 5523.
19. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 6. С. 1395.
20. Багрянский В. А., Соколов А. П., Толкачев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2262.
21. Scher H., Montroll E. W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 16. P. 2455.
22. Багрянский В. А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1429.
23. Лебедев В. П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 127.
24. Привалко В. П. // Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
25. Martin A. J., Brenig W. // Phys. Stat. Solids. B. 1974. V. 64. № 1. P. 163.
26. Spells S. J., Shepherd W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 4. P. 1427.
27. Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P. et al. // Chem. Phys. Letters. 1988. V. 143. № 1. P. 111.
28. Багрянский В. А., Малиновский В. К., Новиков В. Н., Пущаева Я. М., Соколов А. П. // Физика тв. тела. 1988. Т. 30. № 8. С. 2360.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР

Поступила в редакцию
16.01.89

Институт химической физики
АН СССР

Новосибирский государственный
университет

УДК 541.64:542.952

© 1989 Б. А. Трофимов, Л. В. Морозова, Э. И. Бродская,
А. И. Михалева, М. В. Маркова, Д.-С. Д. Торяшинова

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ

На примере 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола показано, что N-винилпирролы полимеризуются под действием металлического натрия и при нагревании. Полимеризация осуществляется по N-винильной группе с вовлечением эндоциклической двойной связи кольца и сопровождается отщеплением тетрагидроиндола с образованием олигомеров ($M=1000-1200$), включающих как указанные фрагменты, так и короткие полиеновые блоки. Разработан ИК-спектральный метод количественной оценки структурного состава олигомеров.

Известно, что N-винилпирролы легко полимеризуются под действием радикальных инициаторов, кислот Бренстеда и Льюиса, но стабильны в присутствии щелочных реагентов [1-3]. Попытки инициировать полимеризацию N-винилкарбазола металлическим натрием или бутиллитием оказались безуспешными [4,5]. Авторы объясняют это высокой электронной плотностью N-винильной группы, делающей невыгодной атаку нуклеофилла.

Систематически изучая полимеризацию 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (ВТИ) в связи с разработкой нового, простого и универсального метода получения мономеров класса N-винилпирролов [6], мы обнаружили как традиционные, так и новые ее маршруты в условиях радикального и катионного инициирования [7,8].

В настоящей работе нами впервые показано, что N-винилпирролы образуют полимеры необычной структуры в присутствии металлического натрия и при нагревании.

ВТИ (т. кип. 358 К/4 гПа; $n_D^{20}=1,5580$; $d_4^{20}=1,001$) очищали вакуумным фракционированием, мономер содержал 99,99% основного вещества (ГЖХ). Полимеризацию проводили, нагревая мономер в присутствии металлического натрия или сухого, измельченного KOH при 190°, в течение 12 ч. KOH обезвоживали, выдерживая при 550° в течение 4 ч.

По окончании реакции натрий отделяли декантацией, нерастворимые продукты отфильтровывали, промывали последовательно диоксаном, этанолом, водой, растворя-

Таблица 1

Олигомеризация 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (190°, 12 ч)

Опыт, №	Инициирование	Выход, %		Элементный состав, %			Структуры, %			
		общий	p	C	H	N	p	нр	p	нр
1	Na, 5%	36,4	19,0	77,2	8,7	9,3	67	65	14	14
2	Na, 5%, Ar	35,9	20,6	77,0	8,8	9,2	69	65	13*	13
3	Na, 5% **	14,1	10,0	78,9	8,7	9,2	84	—	13	—
4	Na, 10%	42,5	34,7	77,0	8,7	9,0	72	43	12	13
		$(M=1050)$								
5	Na, 15%	47,0	26,5	76,6	8,8	9,0	72	58	16	14
6	KOH, 5%	11,7	7,0	74,3	7,1	8,0	60	29	13	14
7	Без инициатора	12,2	12,2	77,1	8,5	9,2	55	—	14	—
8	Без инициатора, Ar	10,0	10,0	79,3	8,2	9,2	54	—	14	—
9	ДАК, 2% ***	80,0	80,0	81,6	8,8	9,5	100	—	—	—
		$(M=3000)$								

* ИК-спектр снимали и в хлороформе, и в таблетках с КВг.

** В присутствии 2% гидрохинона.

*** Температура полимеризации 60°.

Примечание. р и нр — растворимые и нерастворимые фракции соответственно.

римые выделяли переосаждением из диоксана в смесь гексан — этанол (3 : 1). ММ полимеров определяли изоцистическим методом [9]. Фракционирование проводили методом дробного осаждения в диоксане при добавлении системы гексан — этанол (3 : 1).

Спектры ПМР получали на приборе «Tesla BS-567A» (100 МГц).

ИК-спектры записывали на спектрометре «Specord IR-75», навески полимеров составляли 0,002–0,007 г на 0,800 г КВг. УФ-спектры растворов полимеров в диоксане измеряли на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в области 200–400 нм, концентрация растворов 0,09%.

Из табл. 1 следует, что металлический натрий инициирует процесс олигомеризации, выход олигомеров ($M=1000$ –1200) достигает 14–47% и увеличивается с ростом концентрации натрия. Оптимальным следует считать 5%-ное содержание его в реакционной массе.

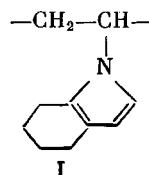
Синтезированные олигомеры практически не содержат щелочи. Найденное количество NaOH при обработке полимера избытком 0,1 н. HCl в течение 24 ч с последующим титрованием (опыт 4) составило 0,2%. Металлический натрий возвращается из реакции, в отдельных случаях количественно.

Олигомеризация ВТГИ идет при 190° и в отсутствие металлического натрия, но при этом выход олигомеров составляет всего 10–12%. Выход в присутствии KOH составляет 11,7%, из чего следует, что щелочь практически не влияет на процесс олигомеризации.

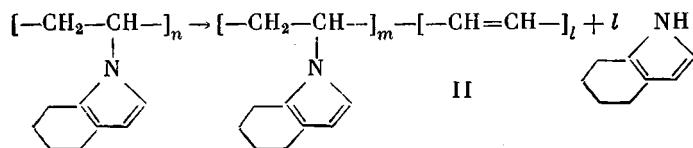
Участие кислорода в реакции можно исключить, поскольку при пропускании аргона через реакционную смесь выход олигомеров не изменяется. Однако реакция резко тормозится при введении в реакционную массу традиционного ингибитора радикальной полимеризации — гидрохинона (табл. 1). Это ингибирование предполагает участие частиц свободнорадикальной природы в процессе формирования макромолекул.

Структура синтезированных олигомеров установлена по данным ЯМР, ИК- и УФ-спектров. В качестве модельных соединений использованы модельный ВТГИ и его гомополимер, полученный в радикальной полимеризации, при инициировании ДАК. Спектры ПМР изучаемых и модельных олигомеров идентичны: они содержат сигналы циклогексанового фрагмента (1,77 и 2,66 м.д.), пиррольного кольца (5,84 и 6,19 м.д.) и широкий сигнал

в области 3,53 м.д., соответствующий резонансу протонов N—CH полимерной цепи. Вследствие ограниченной растворимости олигомеров спектры ПМР не дают информации о минорных структурных единицах полимеров, регистрируя лишь общие с модельным ПВТГИ фрагменты



В ИК-спектрах исследуемых олигомеров (рисунок), как и в мономерном ВТГИ [1], присутствуют полосы тетрагидроиндолевого кольца (695, 705, 1290, 1365, 1480, 1580, 3090 см⁻¹) и винильной группы (3090, 1640, 960, 850 см⁻¹). Кроме того, в спектрах появляется новая широкая полоса в области 1580 см⁻¹, перекрывающая малоинтенсивную узкую полосу, характерную для исходного тетрагидроиндола (ТГИ) [1]. Эта полоса относится к C=C-колебаниям в полиеновой структуре [10, 11], которая в данном случае может образоваться за счет элиминирования молекул ТГИ под действием сильного основания:

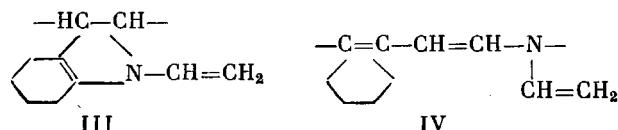


ГЖХ и ТСХ смеси диоксан — гексан — этанол после высаждения полимеров действительно показывает присутствие в ней ТГИ (1,5% от массы непрореагировавшего ВТГИ).

Кроме того, в спектрах олигомеров наблюдается полоса в области 1015–1020 см⁻¹, которая характерна для δ (=CH) в транс-полиеновой структуре [12].

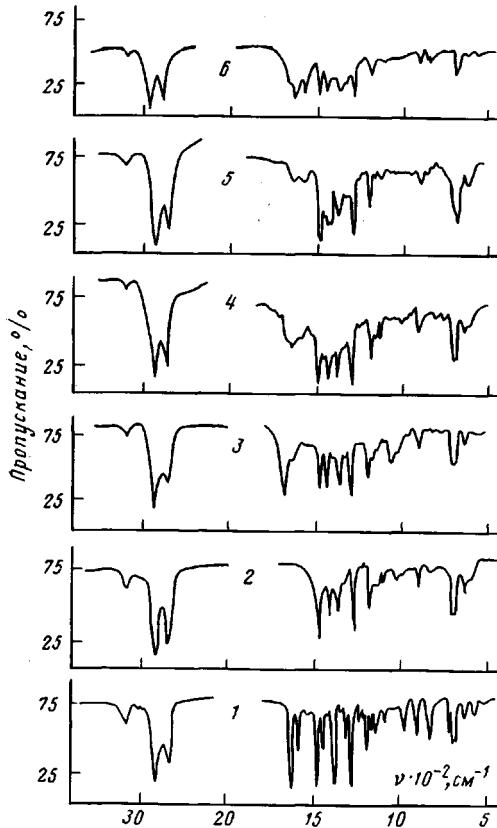
В УФ-спектрах синтезированных олигомеров наблюдается полоса при 208 нм, характерная для алкилзамещенных пирролов [1] и полимера ВТГИ, полученного с ДАК. Слабый максимум в области 247 нм обусловлен структурами со свободными N-винильными группами и длинноволновый спад (до 300 нм) — наличием полиеновой структуры II. Эти олигомеры дают также сигнал ЭПР (концентрация парамагнитных центров 4,8 · 10¹⁶ сП/г, ΔH=9,7 Г), характерный для полимеров с короткой системой сопряжения, хотя он может быть вызван и комплексом с переносом заряда с кислородом.

Полосы N-винильной группы в полученных олигомерах могут быть обусловлены следующими структурами:



Наличие N-винильной группы в полимерах, не содержащих диеновой структуры, позволяет исключить из рассмотрения структуру IV, поскольку она включает одновременно обе эти функциональные группы.

По данным ИК-спектроскопии (широкая полоса в области 1600–1700, фон 400–1800 см⁻¹), следует допустить присутствие в полимерах небольшого количества спиртовых полисопряженных фрагментов, содержащих группы C=C и C=O, как в углях [13]. Наибольшая интенсивность этой полосы найдена в полимерах, полученных с KOH.



ИК-спектры: 1 – ВТГИ; 2 – ПВТГИ (ДАК, 2%, 60°); 3 – ПВТГИ (без катализатора, 190°); 4 – ПВТГИ (5% Na, 2% гидрохинона, 190°); 5 – ПВТГИ (5% Na, 190°, растворимая фракция); 6 – ПВТГИ (5% Na, 190°, нерастворимая фракция). Спектр 1 получен в тонком слое, спектры 2–6 в таблетках с KBr

Таким образом, анализ ИК-спектров доказывает наличие в полимерах трех основных структур – I, II и III. Для оценки их количественного соотношения разработана ИК-методика, основанная на измерении интенсивности в максимуме поглощения стабильной высокочастотной полосы деформационных колебаний C–H пиррольного кольца при 708 см^{-1} и полосы деформационных колебаний $=\text{CH}_2$ при 960 см^{-1} . Эталоны – ПВТГИ, синтезированный с использованием ДАК, и мономерный ВТГИ соответственно.

Содержание структуры типа I или III (A , вес.%) рассчитывали по формуле [14]

$$A = \frac{D_{\text{п}} P_{\text{з}}}{D_{\text{з}} P_{\text{п}}} \cdot 100\%,$$

где D и P – оптическая плотность и навеска эталона и полимера. Относительная ошибка определения составляет ± 5 и $\pm 15\%$ для структур I и III соответственно.

Во всех случаях синтезированные продукты включали растворимую и нерастворимую в органических растворителях фракции (табл. 1), причем растворимость уменьшалась с глубиной окраски. Вероятно, растворимость обусловлена соотношением структурных фрагментов I–III в макромолекулах этих своеобразных сополимеров, поскольку известно, что полимеры с системой сопряженных связей плохо растворимы [11].

Образование сополимеров, а не смеси соответствующих гомополимеров, подтверждается монотонным характером кривых турбидиметрического

Таблица 2

Структурный состав фракций растворимой части олигомера
ВТГИ * (Na, 5%)

Фракция **	Структура I, %	Структура III, %	$M \cdot 10^{-3}$
2	71	13	29
4	78	19	23
6	90	12	18
8	90	13	12

* Получены дробным осаждением в системе диоксан — гексан: этанол (3 : 1).

** Приведены результаты анализа четырех фракций.

титрования, без выраженных площадок, перегибов, свойственных механическим смесям разнотипных полимеров. Это доказывают также данные фракционирования и композиционный анализ фракций (табл. 2). Установлено, что каждая фракция содержит все типы структур, но количественное соотношение их меняется.

В соответствии с ожидаемым в более низкомолекулярных фракциях преобладают линейные структуры I (табл. 2). Независимо от количества использованного натрия доля указанных структур составляет около 70% от общей массы растворимых полимеров. Тогда как полимеры, полученные с ДАК или с натрием, но с добавкой гидрохинона, практически имеют только структуру I. Содержание структур I в нерастворимых полимерах, естественно, значительно меньше и в зависимости от концентрации катализатора составляет 29–65%. При этом для них установлен почти двухкратный избыток сопряженных блоков по сравнению с растворимыми олигомерами. Интенсивность полиеновой полосы, а следовательно, и содержание данных структур в растворимых олигомерах остаются практически одинаковыми.

Отсутствие растворимости у полимеров, обогащенных полиеновыми фрагментами, еще раз доказывает предпочтительность структуры III перед структурой IV, поскольку известно, что при наличии в цепи сопряжения атома азота (как в IV), полимеры сохраняют способность растворяться [11]. В отличие от них олигомер, полученный при термическом инициировании без натрия, не имеет сопряженных структур. Доля структур III, образованных за счет раскрытия эндоциклических двойных связей, во всех случаях остается приблизительно постоянной и составляет 12–18%, следовательно, это чисто термический процесс и на него не влияет ни природа, ни количество использованных щелочных реагентов (табл. 1).

Таким образом, полимеризация ВТГИ в присутствии металлического натрия протекает с участием как N-винильной группы, так и эндоциклической двойной связи и сопровождается образованием блоков полисопряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б. А., Михалева А. И. N-Винилпирролы. Новосибирск, 1984. С. 260.
2. Biswas M. // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem. 1976. V. 14. № 1. P. 1.
3. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 5. С. 892.
4. Rembaum A., Hermann A. M., Haack R. // Polymer Letters. 1967. V. 5. № 5. P. 407.
5. Limburg W. W., Yanus J. F., Williams D. J., Goedde A. O., Pearson J. M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 5. P. 1133.
6. Трофимов Б. А., Михалева А. И. // Химия гетероцикл. соед. 1980. № 10. С. 1299.
7. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Морозова Л. В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 1034.
8. Trofimov B. A., Morozova L. V., Sigalov M. V., Mikhaleva A. I., Markova M. V. // Makromolec. Chem. 1987. B. 188. № 10. S. 2251.

9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М., 1983. С. 104.
10. Попов Е. М., Коган Г. А. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 2. С. 256.
11. Пеньковский В. В. // Успехи химии. 1964. Т. 33. № 10. С. 1232.
12. Матнишян А. А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 656.
13. Фридель Р. А. Прикладная инфракрасная спектроскопия/Под ред. Кендалла Д. М., 1970. С. 172.
14. Рацкес Я. В. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 2. С. 238.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
18.01.89

УДК 541(127+64):542.952

© 1989 Ю. А. Александров, В. Е. Лелеков, Г. И. Макин,
Л. М. Мазанова, Ю. Д. Семчиков, Е. Г. Хабузова

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ФОСФОР — ОРГАНИЧЕСКИЙ ГИДРОПЕРОКСИД

Исследованы кинетические закономерности и механизм инициирования полимеризации метилметакрилата в присутствии системы треххлористый фосфор — органический гидропероксид. Показано, что взаимодействие PCl_3 с гидропероксидами в сложных эфирах протекает по двум параллельным направлениям: I — окисление хлорида гидропероксидом до POCl_3 ; II — замещение хлора на пероксидную группу с образованием фосфорорганического пероксида класса $\text{Cl}_2\text{POOR}'$. Вклад направлений I и II в брутто-процесс составил ~80 и 20%. В условиях, когда мольное соотношение $\text{PCl}_3: \text{R}'\text{OOH} \geq 1:2$, хлорокись фосфора реагирует с избытком гидропероксида с образованием пероксидов класса $\text{OP}(\text{OOR}')_n\text{Cl}_{3-n}$, где $n=1-3$. Инициирование полимеризации происходит в результате гомолитического распада $\text{Cl}_2\text{POOR}'$ и $\text{OP}(\text{OOR}')_n\text{Cl}_{3-n}$.

Органические гидропероксиды $\text{R}'\text{OOH}$ в сочетании с хлоридами фосфора и сурьмы являются эффективными инициирующими системами полимеризации метилметакрилата и других виниловых мономеров в широком температурном диапазоне [1, 2].

Так, если гидропероксиды кумила или трет-бутила инициируют радиальную полимеризацию при температурах, превышающих 373 К, то при введении малых добавок PCl_3 или SbCl_3 появляется возможность полимеризации при комнатной температуре. В настоящей работе расширен круг мономеров, полимеризация которых вызывается системами $\text{PCl}_3 - \text{R}'\text{OOH}$, а также изучен механизм полимеризации.

Анализ гидропероксидов проводили методом ГЖХ (20% динонилфталата на хроматоне N-AW, 2% ОП-10+5% реоплекс-400 на целите-545, 353 К) и иодометрически.

Анализ PCl_3 и POCl_3 проводили методом ГЖХ (15% сквалана на хроматоне N-AW-HMDS, 353 К). Газ-носитель (гелий) очищали от паров воды пропусканием через колонки с P_2O_5 и молекулярными ситами 4 и 5 Å.

ИК-спектры записывали на приборе UR-20 в вакуумной термостатируемой кювете ($20 \pm 0,2^\circ$).

Технические гидропероксиды трет-бутила и кумила очищали переводом в натровые соли, дальнейшим восстановлением в водных растворах двуоксидом углерода, осушкой в эфирных растворах и фракционированием при пониженном давлении. Сохранение основного вещества по данным элементного анализа составляло 99,8–100%.

Технические PCl_3 , POCl_3 и SbCl_3 очищали многократной ректификацией при пониженном давлении. Этилацетат и *n*-нонан — согласно методике [3].

Мономеры очищали вакуумной ректификацией. Чистоту контролировали хроматографически.

Исследование кинетики полимеризации проводили дилатометрически, а кинетику взаимодействия PCl_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ — в стеклянном реакторе в атмосфере сухого очищенного аргона.