

В. М. Сутягин, В. П. Лопатинский, А. А. Ляпков,
О. Ф. Сычев

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВИНИЛКАРБАЗОЛА В КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассчитаны энергии локализации карбениевых ионов винилкарбазолов и винилазолов, установлена линейная связь между индексами реакционной способности и хим. сдвигами в ЯМР-спектрах винильных мономеров. Обнаружено аномальное поведение винилкарбазола при его сополимеризации с простыми виниловыми эфирами под действием диэтилалюминийхлорида и показано, что его реакционная способность непосредственно не связана с распределением электронной плотности в молекуле.

Известно, что энергии локализации довольно успешно применяются для корреляции реакционной способности олефинов [1–3]. Например, ряд активности виниловых мономеров в катионной полимеризации [4] (виниловые эфиры > изобутилен > стирол > бутадиен-1,3) качественно совпадает с уменьшением энергии локализации карбанионов (L_β^- , в единицах интеграла β) соответствующих алканов [5]. Данное обстоятельство позволяет прогнозировать поведение других ненасыщенных соединений в катионной полимеризации по индексам реакционной способности. В связи с этим мы попытались оценить реакционную способность N-виниловых мономеров в катионной полимеризации по величинам энергий локализации, так как для них отсутствуют кинетические данные по реакционности. Были рассчитаны электрофильная L_β^+ и нуклеофильная L_β^- энергии локализации винилкарбазолов и винилазолов по методу Фуено [5].

В табл. 1 представлены соответствующие значения L_β^+ и L_β^- ряда N-виниламинов. Видно, что величина L_β^- уменьшается, а L_β^+ соответственно увеличивается в ряду винилкарбазол, винилиндол, винилпиррол.

Таблица 1

Энергии локализации в единицах интеграла β карбениевых катионов и анионов винилкарбазолов и винилазолов

Мономер	L_β^+	L_β^-
Винилиндол	1,5220	1,9520
Винилпиррол	1,7290	1,9010
Винилпиразол	1,6640	1,7820
Винилтриазол	1,7920	1,6480
Винилтетразол	1,8220	1,6360
Винилкарбазол	1,4450	2,0210
3-Винил-9-метилкарбазол	1,7360	1,6670
3-Хлор-9-винилкарбазол	1,4300	2,0270
3-Метил-9-винилкарбазол	1,4360	2,0260

Таблица 2

Константы сополимеризации винилкарбазола (M_1) с простыми виниловыми эфирами (M_2) под действием разных катализитических систем

Сомономер	r_1	r_2
<i>n</i> -Винилбутиловый эфир	14,0±1,50	3,7±0,50
2-Хлорэтилвиниловый эфир	12,30±0,90	2,20±0,20
<i>n</i> -Винилбутиловый эфир CCl_4 [12]	1,60±0,05	0,03±0,01

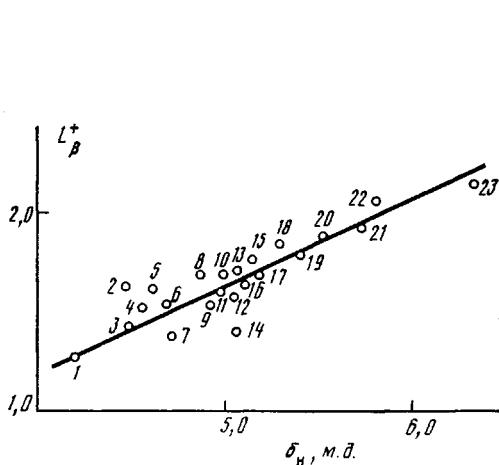


Рис. 1

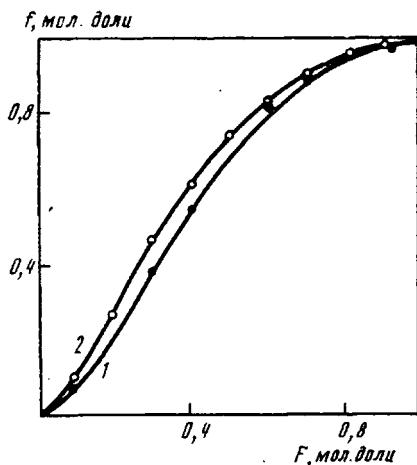


Рис. 2

Рис. 1. Связь энергий локализации карбкатионов L_{β}^+ (в единицах интеграла β) с химическими сдвигами ^1H в спектрах ЯМР виниловых соединений: 1 – этилвиниловый эфир, 2 – N-венилпиррол, 3 – N-венилиндол, 4 – винилацетат, 5 – N-венилпирацол, 6 – изобутилен, 7 – 3-метил-N-венилкарбазол, 8 – пропилен, 9 – N-венилкарбазол, 10 – N-венил-1,2,4-триазол, 11 – N-метоксистирол, 12 – n-метилстирол, 13 – N-венилтриазол, 14 – 3,6-дихлор-N-венилкарбазол, 15 – 3-венил-N-метилкарбазол, 16 – стирол, 17 – 2-метил-венилпирацдин, 18 – этилен, 19 – N-венилтетразол, 20 – метилметакрилат, 21 – метакрилонитрил, 22 – акрилонитрил, 23 – метакрилат

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров f от состава исходной смеси мономеров F : 1 – N-венилбутиловый эфир, 2 – 2-хлорэтилвиниловый эфир; растворитель толуол, $[\text{Et}_2\text{AlCl}] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20°

Этот вывод следует из сопоставления L_{β}^- и величин электронной плотности на β -атоме углерода q_{β} двойной связи [6]. Как и следовало ожидать, в указанном ряду мономеров величины L_{β}^- и q_{β} уменьшаются симбатно.

Следует заметить, что значения L_{β}^- и L_{β}^+ зависят от числа атомов азота в молекулах винилацетолов. В частности, с увеличением числа атомов азота в цикле названных мономеров величина L_{β}^- уменьшается от венилпирацола к венилтетразолу. В этом же направлении убывает величина q_{β} тех же мономеров. Данный факт, а также упомянутая выше корреляция L_{β}^- с q_{β} в ряду мономеров венилпиррол, венилиндол и венилкарбазол приводят к выводу о линейной связи L_{β}^- с q_{β} N-вениловых соединений. Действительно, статистическая обработка результатов дает следующее корреляционное уравнение:

$$L_{\beta}^- = 10,58 \cdot q_{\beta} + 1,49; r=0,932 \text{ и } s=0,01,$$

где r и s – коэффициент корреляции и ошибка соответственно.

Воспользовавшись значениями L_{β}^+ и L_{β}^- других олефиновых соединений [5], мы установили линейную связь между L_{β}^+ (L_{β}^-) и хим. сдвигами ^1H и ^{13}C в ЯМР-спектрах олефинов, сводка которых указана в работах [7–9].

В качестве примера обнаруженных корреляций на рис. 1 приведена зависимость между L_{β}^+ и хим. сдвигами протона, находящегося в транс-положении по отношению к заместителю при двойной связи, в ЯМР-спектрах алканов. Уравнение регрессии при этом имеет вид

$$L_{\beta}^+ = 0,391 \cdot \delta_{\text{H}} - 0,247; r=0,915 \text{ и } s=0,095$$

Для аналогичной величины L_{β}^+ и хим. сдвига ^{13}C в ЯМР-спектрах тех же мономеров получено соотношение

$$L_{\beta}^+ = 0,0088 \cdot \delta_{\text{C}} + 0,800; r=0,925 \text{ и } s=0,035$$

Соответствующее уравнение нами получено для связи L_{β^-} с δ_{H}

$$L_{\beta^-} = 5,574 - 0,755 \cdot \delta_{\text{H}}; r=0,957 \text{ и } s=0,032$$

Из рис. 1 видно, что чем более экранирован протон в алкенах, тем ниже величина L_{β^+} (соответственно выше L_{β^-}) и, следовательно, тем выше реакционная способность их карбениевых ионов (низкие значения L_{β^+}). По индексу L_{β^+} винилкарбазолы стоят правее этилвинилового эфира, и их реакционная способность в катионной полимеризации должна быть ниже, чем простых виниловых эфиров. Однако известно, что винилкарбазол является самым реакционноспособным мономером в катионной полимеризации. По данным работы [10], скорость его полимеризации под действием $C_2H_5SbCl_6$ в 100 раз выше скорости полимеризации винилбутилового эфира.

На основании этих данных можно полагать, что винилкарбазол не укладывается в общую закономерность, которая показывает увеличение активности виниловых эфиров с ростом электронодонорного эффекта заместителей, и его повышенную активность в катионной полимеризации следует считать аномальной. Известно также, что винилкарбазол труднее подвергается гидролизу [6]. Из сказанного очевидно, что необходимы дальнейшие исследования реакционной способности этого мономера в катионной полимеризации. Тем более, что отсутствуют данные о его поведении в сополимеризации со стиролом и простыми виниловыми эфирами в присутствии диэтилалюминийхлорида в качестве катализатора. Для восполнения пробела в этом вопросе нами исследована сополимеризация винилкарбазола с простыми виниловыми эфирами и стиролом в присутствии Et_2AlCl .

На рис. 2 показана зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси. Видно, что сополимеры обогащены звеньями винилкарбазола, что является также аномальным в данном процессе.

Методом Келена и Тюдеша [11] определены константы сополимеризации r_1 и r_2 , численные значения которых приведены в табл. 2. Там же указаны значения r_1 и r_2 для других катализитических систем. Данные табл. 2 свидетельствуют об аномально высокой реакционной способности винилкарбазола в сополимеризации его с простыми виниловыми эфирами, не определяемая в явной форме основным электронным состоянием названного мономера.

Обращает на себя внимание тот факт, что повышенная активность винилкарбазола проявляется и в сополимеризации его с винилбутиловым эфиром под действием CCl_4 . Справедливость сказанного подтверждают величины r_1 и r_2 для системы винилкарбазол — винилбутиловый эфир — CCl_4 . Ранее было показано [12], что винилкарбазол полимеризуется в присутствии CCl_4 по радикалкатионному механизму путем образования комплекса с переносом заряда между мономером и CCl_4 , являющимся слабым электроноакцептором. Последнее обстоятельство служит дополнительным доказательством протекания однотипной по механизму реакции (катионной), как при использовании в сополимеризации CCl_4 , так и Et_2AlCl .

С учетом приведенных данных аномальная реакционная способность винилкарбазола, по-видимому, проявляется при гомо- и сополимеризации под действием любых инициирующих систем, образующих активные катионные частицы. Это может быть связано с дополнительным сольватационным эффектом, обусловленным образованием комплекса с переносом заряда между мономером и инициатором. Нами показано, что полярность такого комплекса выше, чем полярность компонентов системы. Поэтому в дополнительной поляризации винилкарбазола в поле сильного диполя, каким является такой комплекс, и заключается причина повышенной активности указанного мономера по сравнению с простыми виниловыми эфирами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базилевский В. М. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 39. № 5. С. 1418.
2. Сугагин В. М., Лопатинский В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 775.
3. Макаров К. А., Николаев А. Х., Ткачук И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 15. № 9. С. 706.
4. Дувакина Н. И., Чуднова В. М., Белогородская К. В., Шульгина Э. С. Химия и физика высокомолекулярных соединений. Л., 1984. 284 с.
5. Fueno T., Tsuruta T., Furukawa J. // J. Polymer Sci. 1959. V. 40. N 4. P. 499.
6. Шестаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнин Е. С. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 5. С. 892.
7. Сугагин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1968.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Т. 2. 1969. С. 46.
9. Сугагин В. М., Лопатинский В. П. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 49. № 1. С. 204.
10. Bowyer P. M., Ledwith A., Sherrington D. // Polymer. 1971. V. 12. № 8. P. 509.
11. Tüdös F., Kellen T., Földes-Bereznich F., Turcsanyi B. // J. Macromolec. Sci. A. 1976. V. 10. № 8. P. 1513.
12. Рогарь О. В., Сугагин В. М., Лопатинский В. П. Черкассы, 1986. 4 с.—Деп. в ОНИИТЭХИМ 20.05.86. № 60-ХП-86Д.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
24.11.88