

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
2. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 10. С. 1713.
3. Schulz G. O., Milkovich R. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 4773.
4. Арзипович Г. Н., Сосновски Ст., Сломковски Ст., Пенчек Ст., Казанский К. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1119.
5. Sosnowski S., Słomkowski S., Penczek S., Arkhipovich G. N., Kazanski K. S. // Makromol. Chem. 1987. V. 188. № 6. P. 1344.
6. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 464.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1982.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
9. Boyd R. H. // Polymer. 1985. V. 26. № 3. P. 323.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Н. Карпова, Москва  
 Институт химической физики им. Н. Н. Семенова  
 Российской академии наук, Москва  
 Центр молекулярных и макромолекулярных исследований Польской Академии наук, Лодзь

Поступила в редакцию 11.11.91

УДК 541(64+127) : 542.952

© 1992 г. Н. У. АЛИЕВ, О. Ш. КУРМАНАЛИЕВ, Е. М. ШАЙХУТДИНОВ

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4

Изучена радикальная полимеризация индивидуальных геометрических изомеров 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 в метаноле и ДМФА: определены порядки реакции по мономеру и инициатору, основные кинетические и энергетические параметры данного процесса. Пространственная ориентация реакционноспособного центра и природа реакционной среды существенно влияет на реакционную активность молекул мономера; установлено возрастание общей скорости полимеризации независимо от природы среды и температуры в ряду  $\alpha$ -изомер <  $\gamma$ -изомер <  $\beta$ -изомер.

Известно [1], что 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4 (I) представляет собой смесь индивидуальных геометрических изомеров. Данные элементного анализа и физико-химические характеристики стереоизомеров I приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные элементного анализа и физико-химические характеристики стереоизомеров I и их гидрохлоридов

Изомер	Выход*, %	$R_f^{**}$	Тпл., К	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Дипольный момент, Д***	С			Н			N			Гидрохлориды	
						Вычислено, %			Найдено, %			Тпл., К	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>			
$\alpha$	55,4	0,59	355-350	1,0183	0,729	74,56	9,90	7,24	74,55	9,89	7,21	514-515	1,0642			
$\beta$	31,9	0,27	369-370	1,0214	2,059	74,56	9,90	7,24	74,58	9,88	7,22	443-445	1,0827			
$\gamma$	6,25	0,43	385-380	1,0091	1,125	74,56	9,90	7,24	74,60	9,91	7,18	466-468	1,0724			

\* Кроме того, получают ~6,5% неразделенной смеси [5].

\*\* Найдена на пластинке «Silufol UV-254», элюент хлороформ, насыщенный аммиаком; метанол при соотношении 9,5 : 0,5 (по объему); проявитель вод.

\*\*\* Определены с помощью квантовохимических расчетов методом ССП МО ЛКАО в приближении МЧПДЦ/3 на ЭВМ ЕС-1061.

Ранее было показано [2-4], что на реакционную способность геометрических изомеров I в реакциях гомо- и сополимеризации значительное влияние оказывает пространственная ориентация реакционноактивного центра.

В настоящей работе для определения основных кинетических и энергетических параметров в зависимости от пространственного строения изомеров I и природы реакционной среды проведена радикальная полимеризация  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров в растворе в метаноле и в ДМФА.

Соединение I синтезировали и очищали по методике [1]. Выделение индивидуальных геометрических изомеров из их смесей проводили по способу [5]. Индивидуальность и стереогомогенность контролировали ТСХ, постоянством их точек плавления, получением гидрохлоридов и данными ИК- и КР-спектроскопии.

Использованные растворители и ДАК очищали по известным методикам. Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим методом в соответствии с работами [2, 4].

Продукты полимеризации высаждали диэтиловым эфиром, пересаждали и промывали, сушили до постоянной массы в вакууме при 40°.

Таблица 2

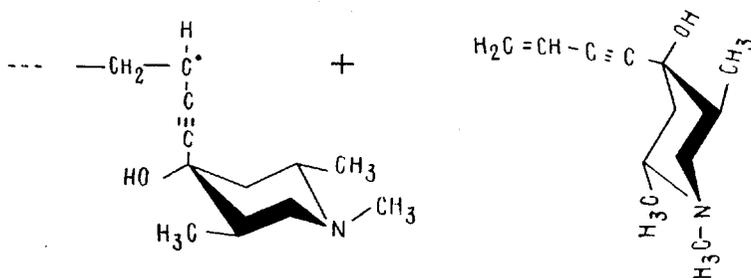
Кинетические и энергетические параметры полимеризации стереоизомеров I в растворе  
[M]=1700 моль/м<sup>3</sup>; [ДАК]=4 моль/м<sup>3</sup>

Сtereo-изомер	Т, К	$v_p \cdot 10^2$	$v_i \cdot 10^3$	$k \cdot 10^6$	$k_p/k_t^{0.5} \cdot 10^3$	$E_a$	$E_p - E_o$	$E_{ii}$	$A \cdot 10^{-10}$	$[\eta], \text{ м}^3/\text{кг}$	Порядок реакции	
		моль/м <sup>3</sup> ·с				кДж/моль					по кин-плато	по номеру
В метаноле												
$\alpha$	323	0,56	0,72	0,32	1,23					1,9		
	328	0,94		0,72						1,6		
	333	1,61	2,66	1,42	1,88	103,07	42,4	121,74	1,81	1,3	0,61	1,17
	338	2,85		2,19						1,1		
	343	4,76	8,33	3,19	3,06					1,0		
$\beta$	323	1,72	1,37	1,50	2,72					3,9		
	328	2,93		2,97						3,4		
	333	5,33	4,90	5,07	4,51	102,25	41,7	121,10	5,78	2,8	0,57	1,13
	338	8,68		8,81						2,4		
	343	15,48	18,52	18,32	6,67					2,2		
$\gamma$	323	1,13	1,15	1,14	1,97					3,1		
	328	1,91		2,03						2,6		
	333	3,43	4,36	4,49	3,10	101,76	41,2	121,12	3,69	2,4	0,59	1,10
	338	5,89		6,26						2,1		
	343	10,04	14,81	13,16	4,82					1,9		
В ДМФА												
$\alpha$	323	0,74	0,69	0,93	1,66					2,7		
	333	2,08	2,24	3,15	2,57	98,21	38,69	119,04	0,77	1,8	0,55	1,08
	343	5,31	7,68	8,05	3,57					1,1		
$\beta$	323	2,32	1,18	2,28	3,97					4,9		
	333	7,87	4,39	7,64	6,98	95,61	36,71	117,8	1,69	3,9	0,54	1,13
	343	21,70	17,91	19,35	10,58					3,1		
$\gamma$	333	3,81								3,0		

ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» и UR-20, используя методику с применением таблеток (1 мг образца на 250 мг KBr) и раствора в CCl<sub>4</sub> (концентрация образцов  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Раман-спектры записывали на спектрофотометре «Ramanog-28» (Франция) при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовали излучение аргонового лазера с  $\lambda=514,5$  нм, мощность излучения 200 МВт. Спектральная ширина цели  $5 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 2 приведены некоторые кинетические и энергетические параметры радикальной полимеризации стереоизомеров I при степенях превращения 5–8%. Полученные результаты полностью подтверждают выводы работ [2–4] и показывают, что общая скорость процесса в значительной степени зависит от пространственной ориентации реакционноактивной группы молекулы изомера. Независимо от природы реакционной среды и температуры процесса  $\beta$ -изомер с акваториально ориентированной винилэтинильной (ВЭ) группой обладает значительно высокой относительной активностью по сравнению с  $\alpha$ -изомером, у которого ВЭ-группа занимает аксиальное положение, и с одной стороны экранируется шестичленным кольцом с объемными заместителями. Ниже показано присоединение молекулы  $\alpha$ -изомера к растущему макрорадикалу со стереоориентированными боковыми этинилпериодольными фрагментами.



В обоих растворителях для стереоизомеров I наблюдается порядок скорости полимеризации по концентрации инициатора, близкий к 0,5, и практически первый порядок по концентрации мономера, свидетельствующие о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей и указывающие на отсутствие существенного вклада деградиционной передачи цепи на мономер. Порядки реакции по инициатору и мономеру позволяют записать уравнения скорости полимеризации для начальной стадии процесса в метаноле в следующем виде:

$$v = k \cdot [I]^{0,61} \cdot [M]^{1,17} \quad (\alpha\text{-изомер})$$

$$v = k \cdot [I]^{0,57} \cdot [M]^{1,13} \quad (\beta\text{-изомер})$$

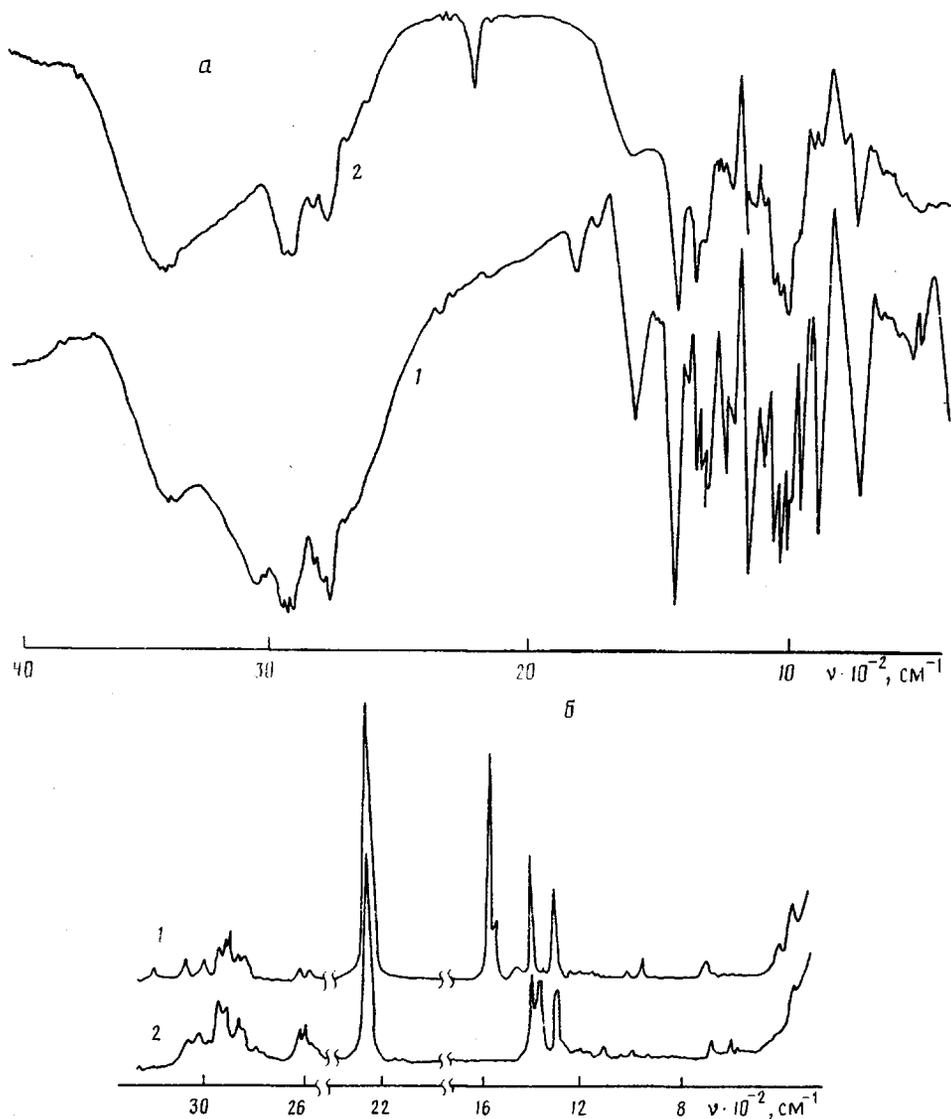
$$v = k \cdot [I]^{0,59} \cdot [M]^{1,10} \quad (\gamma\text{-изомер})$$

Температурная зависимость эффективной константы скорости хорошо подчиняется уравнению Аррениуса [6]  $k = A \cdot e^{-E/RT}$  и для реакции в метаноле имеют вид

$$k = 1,81 \cdot 10^{10} \cdot \exp - (103\,070 \pm 5200)/(RT) \quad (\alpha\text{-изомер})$$

$$k = 5,78 \cdot 10^{10} \cdot \exp - (102\,250 \pm 5310)/(RT) \quad (\beta\text{-изомер})$$

$$k = 3,69 \cdot 10^{10} \cdot \exp - (101\,760 \pm 6180)/(RT) \quad (\gamma\text{-изомер})$$



ИК- (а) и КР-спектры (б)  $\beta$ -изомера 1 (1) и его полимера (2)

Изменение предэкспоненциального множителя в ряду  $\alpha$ -I <  $\gamma$ -I <  $\beta$ -I количественно подтверждает вывод о существенном влиянии конформационного фактора на кинетику процесса.

Величины  $E_a$ ,  $E_n$  и  $E_p - E_o^{0,5}$  как в метаноле, так и в ДМФА очень близки (табл. 2). Следовательно, заметные различия в реакционной способности стереоизомеров I не зависят от стереоэлектронного фактора, а обусловлены в основном только стереофактором.

Как следует из табл. 2, скорость полимеризации, отношение  $k_p/k_o^{0,5}$  и значение  $[\eta]$  образующихся полимеров увеличиваются при проведении процесса в ДМФА.

По-видимому, наблюдаемое влияние природы растворителя на кинетические параметры полимеризации обусловлено межмолекулярным взаимодействием молекул стереоизомеров I друг о другом, а также с молекулами растворителя. В случае метанола, возможно, образуются комплексы между молекулами растворителя и стереоизомеров I, благодаря малой

подвижности и реакционной способности [7] которых  $v_p$  и  $[\eta]$  в этом растворителе минимальны.

Что касается повышения кинетических параметров в случае ДМФА, то, очевидно, это связано с сольватирующей активностью ДМФА [8].

Так как стереоизомеры I обладают полярными свойствами (табл. 1), сольватация их радикалов способствует увеличению  $k_p$  [9].

Тенденция к уменьшению  $E_a$  в ДМФА, вероятно, обусловлена увеличением общей константы скорости и определенным вкладом предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

Итак, кинетические закономерности полимеризации стереоизомеров I зависят от диэлектрической проницаемости растворителя и его способности к образованию водородной связи. И при этом, как видно из табл. 2, эффективность влияния природы растворителя на кинетические параметры полимеризации находится во взаимосвязи с пространственным строением стереоизомеров I. Отношение  $k_p/k_0^{0.5}$  при переходе от метанола к ДМФА для  $\alpha$ -изомера возрастает в  $\sim 1,2$  раза, в то же время для  $\beta$ -изомера в  $\sim 1,5$  раза. Эту разницу, по-видимому, можно объяснить влиянием только лишь пространственного фактора. Сольватирующая способность ДМФА проявляется сильнее по отношению к более полярному  $\beta$ -изомеру.

Кроме того, на более высокую  $v_p$   $\beta$ -изомера по сравнению с  $\gamma$ - и  $\alpha$ -изомерами, вероятно, наряду с пространственной ориентацией реакционно-способной ВЭ-группы мономера заметное влияние оказывает конформация бокового этилпириридольного фрагмента растущего макрорадикала, который создает определенные пространственные затруднения при подходе к нему следующей молекулы мономера.

Предположение о том, что боковые фрагменты макромолекулы сохраняют пространственную ориентацию по отношению к макроцепи, подтверждается спектральными исследованиями. Так, отличие ИК- и КР-спектров состоит лишь в том, что полосы поглощения, отнесенные в мономерах к колебаниям винильной группы, полностью отсутствуют в полимерах. В то же время полосы, характерные для функциональных групп изомеров, четко проявляются и сохраняют свое положение и форму в спектрах образующихся полимеров (рисунок).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаров И. И., Райсбергская В. Я., Руденко В. А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1949. № 5. С. 504.
2. Курманалиев О. Ш., Алиев Н. У., Буркеев М. Ж., Шайхутдинов Е. М. // Изв. АН БазССР. Сер. хим. 1989. № 5. С. 75.
3. Алиев Н. У., Курманалиев О. Ш., Шайхутдинов Е. М. // Изв. вузов СССР. Сер. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 7. С. 89.
4. Шайхутдинов Е. М., Курманалиев О. Ш., Алиев Н. У. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 185.
5. Шайхутдинов Е. М., Алиев Н. У., Курманалиев О. Ш., Ермаганбетов М. Е., Буркеев М. Ж. // Докл. АН СССР. 1990. № 20.
6. Денисов Е. Т. // Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. 367 с.
7. Громов А. Ф., Матвеева А. В., Хомиковский П. М., Митрофанов Е. М. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 2. С. 374.
8. Георгиева В. Р., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 2. С. 98.
9. Суттон В. // Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971. 220 с.

Туркестанский государственный университет

Поступила в редакцию  
29.11.91