ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 11, с. 1925–1927

УДК 541.64:542.952:547.538.141

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА СО СТИРОЛОМ

© 1996 г. Е. Н. Даниловцева, В. В. Анненков, Е. С. Домнина, А. И. Михалева

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 19.01.96 г.

Изучена радикальная сополимеризация 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола со стиролом в ДМФА. Определены константы сополимеризации, рассчитаны параметры микроструктуры и факторы активности Алфрея–Прайса. Данные эксперимента сопоставлены с активностью ряда ароматических и гетероциклических мономеров, установлена корреляционная зависимость между полярным фактором Алфрея–Прайса и энергии низшей вакантной молекулярной орбитали мономеров.

Гетероциклические соединения находят разнообразное применение в химии полимеров. Достаточно хорошо изучена активность виниловых производных имидазола, триазола, тетразола в радикальных полимеризационных процессах [1, 2]. В то же время исследования закономерностей полимеризации винилпирролов ограничивались в основном N-винилкарбазолом, несмотря на известную практическую ценность производных пиррола [3, 4]. Работы в данной области сдерживались труднодоступностью N-винилпирролов, однако в настоящий момент эти мономеры могут быть легко синтезированы по реакции Трофимова [4].

Цель настоящего исследования – изучение активности 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (**ВТГИ**) в радикальной сополимеризации со стиролом.

ВТГИ получали в соответствии с работой [4] реакцией циклогексононоксима с ацетиленом в системе КОН–ДМСО. Сополимеризацию проводили в среде ДМФА, в вакууме, в присутствии ДАК при 60°С в течение 48 ч. Концентрация мономеров составляла 1, инициатора – 0.01 моль/л. Сополимеры выделяли осаждением в этанол, промывали осадителем и сушили в вакууме до постоянной массы. Характеристическую вязкость определяли в ДМФА при 20°С методом разбавления.

Состав сополимеров вычисляли по данным элементного анализа на азот. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в таблетках с KBr. Константы сополимеризации рассчитывали по методу [5], модифицированному в соответствии с работой [6] для получения уравнения, симметричного относительно r_1 и r_2. Параметры микроструктуры сополимеров находили на основе констант сополимеризации по методу [7]. Квантово-химические расчеты методом AMI выполняли с помощью программы HyperChem фирмы "AutoDesk" (версия 3.0 для Windows).

При сополимеризации ВТГИ и стирола в ДМФА получены белые порошкообразные продукты, содержащие звенья сомономеров (полосы поглощения пиррольного кольца при 1300, 1380, 1490, 1540 $см^{-1}$, полоса монозамещенного бензольного кольца 710 $см^{-1}$) и не содержащие остаточных двойных связей (отсутствие полос 859, 946, 1585 $см^{-1}$).

Как видно из табл. 1, увеличение содержания ВТГИ в исходной смеси приводит к понижению выхода сополимера, что согласуется с относительно низкими скоростями радикальной полимеризации ВТГИ [8]. Повышение количества ВТГИ в исходной смеси увеличивает вязкость продуктов реакции и температуру их плавления.

Константы сополимеризации мономеров ($r_{ВТГИ} = 0.067 \pm 0.006$, $r_{стирол} = 4.3 \pm 0.7$) указывают на меньшую активность ВТГИ по сравнению со стиролом в данном процессе. По данным расчета параметров микроструктуры (табл. 2), сополимеры состоят как правило из стирольных блоков

Таблица 1. Сополимеризация ВТГИ со стиролом

Состав, мол. доли				Выход, мас. %	[η], дл/г	$T_{пл}$, °С
исходная смесь		сополимер				
ВТГИ	стирол	ВТГИ	стирол			
0.10	0.90	0.027	0.973	23.1	0.289	99–102
0.20	0.80	0.057	0.943	18.9	0.300	98–101
0.30	0.70	0.090	0.910	14.5	0.322	109–111
0.50	0.50	0.148	0.852	4.9	0.354	118–120
0.70	0.30	0.260	0.740	6.1	0.390	130–131
0.80	0.20	0.392	0.608	3.8	0.408	141–143
0.90	0.10	0.535	0.465	2.3	0.440	149–151

Таблица 2. Параметры микроструктуры сополимеров ВТГИ (M_1) со стиролом (M_2)

M_1, мол. доли		Выход, мас. %	Средняя длина последовательностей		Параметр блочности R	Вероятность образования диад		
исходная смесь	сополимер		l_1	l_2		m_1–m_1	m_1–m_2	m_2–m_2
0.10	0.025	0.05	1.0	38.0	5	0.0002	0.0256	0.9485
	0.032	0.50	1.0	30.3	6	0.0003	0.0319	0.9358
0.30	0.085	0.06	1.0	10.5	17	0.0026	0.0868	0.8238
	0.115	0.50	1.0	8.0	22	0.0047	0.1100	0.7752
0.50	0.167	0.05	1.1	5.0	33	0.0118	0.1647	0.6587
	0.234	0.50	1.1	3.7	42	0.0253	0.2091	0.5564
0.70	0.291	0.05	1.2	2.7	52	0.0453	0.2611	0.4324
	0.433	0.50	1.5	1.9	59	0.1401	0.2941	0.2718
0.90	0.547	0.05	1.8	1.4	64	0.2411	0.3188	0.1212
	0.720	0.33	3.2	1.2	45	0.5009	0.2233	0.0525

Таблица 3. Эмпирические факторы активности и результаты квантово-химических расчетов электронной структуры мономеров

Образец, №	Мономер (M_1)	e_1	Q_1	q_α	q_β	q_α^π	q_β^π	$E_{НВМО}$
1	1-ВТГИ	–1.92	0.56	–0.025	–0.272	–0.0046	–0.0685	0.393
2	1-Винилимидазол	–1.03	0.16	–0.028	–0.252	–0.0124	–0.0486	0.079
3	1-Винил-3-метилпиразол	–1.48	0.30	–0.004	–0.273	0.0037	–0.0638	0.180
4	1-Винил-1,2,4-триазол	0.007	0.35	–0.010	–0.260	–0.0040	–0.0478	–0.178
5	1-Винилтетразол	–0.261	0.174	–0.048	–0.197	–0.0570	0.0260	–0.559
6	2-Винилпиридин	–0.20	0.82	–0.141	–0.166	–0.0402	0.056	–0.192
7	4-Винилпиридин	–0.50	1.30	–0.136	–0.191	–0.0176	0.027	–0.267
8	Стирол	–0.8	1.00	–0.124	–0.209	–0.0061	0.004	0.019

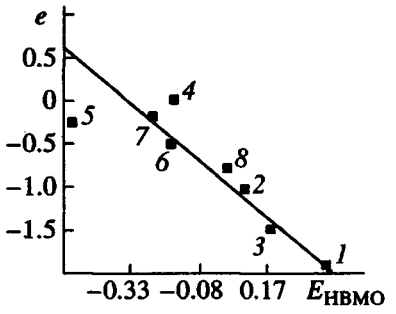
Примечание. Q–e факторы вычислены на основе констант сополимеризации из работ [9] для образца 2, [10] для образца 3, [11] для образца 4, [12] для образца 5 и [13] для образцов 6 и 7; q_α и q_β – полные электронные заряды на α- и β-углеродных атомах виниловой группы, q_α^π и q_β^π – π-электронные заряды, $E_{НВМО}$ – энергия низшей вакантной молекулярной орбитали.

различной длины, разделенных единичными звеньями ВТГИ. Короткие последовательности звеньев ВТГИ появляются только при высоком его содержании в исходной смеси.

На основе полученных констант сополимеризации были рассчитаны полярный и резонансный факторы Q и e для ВТГИ по схеме Алфрея–Прайса. Сопоставление полученных величин с факторами для других мономеров с гетероциклическими и ароматическими заместителями (табл. 3) свидетельствует о более донорном характере заместителя при виниловой группе в ВТГИ по сравнению с мономерами, содержащими несколько электроноакцепторных атомов азота в гетероцикле. Снижение донорных свойств гетероциклических заместителей в данном ряду подтверждается данными квантово-химических расчетов (табл. 3), указывающих на понижение π-электронной плотности на β-углеродном атоме виниловой группы при переходе от ВТГИ к 1-винилтетразолу. Одновременно понижается энергия низшей вакантной молекулярной орбитали, являющейся важной характеристикой донорно-акцепторных свойств [14]. Между величинами e и $E_{НВМО}$ существует корреляционная зависимость (рисунок), описываемая уравнением

$$e = -2.58(\pm 0.21)E_{НВМО} - 0.90(\pm 0.05); \quad r = 0.988$$

Полученному уравнению удовлетворяют как данные для ВТГИ (табл. 3, образец 1) и винилазолов с двумя атомами азота в кольце (образцы 2–4), так и значения для С-винилароматических соединений (образцы 6–8), что свидетельствует об аналогичном характере взаимодействия виниловой группы с заместителем в этих мономерах. Отклонение точек для винилтриазола (образец 4) и особенно для 1-винилтетразола (образец 5) может



Зависимость полярного фактора e Алфрея–Прайса от энергии низшей вакантной молекулярной орбитали. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 3.

быть связано со значительными изменениями свойств π-системы при введении в нее большого количества атомов азота, причем эти изменения могут проявляться на стадии переходного состояния и не могут быть выявлены при квантово-химических расчетах основного состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Консулов В.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1975.
2. *Круглова В.А., Анненков В.В., Ратовский Г.В., Шиверновская О.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 233.
3. *Jones R.A., Bean G.P.* The Chemistry of Pyrroles. London; New York; San Francisco: Acad. Press, 1977.
4. *Трофимов Б.А., Михалева А.И.* N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
5. *Kuo J.F., Chen C.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
6. *Езриелев А.П., Брохина Э.Л., Роскин Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
7. *Зильберман Е.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
8. *Круглова В.А., Изыкенова Г.А., Калабина А.В., Трофимов Б.А., Михалева А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 691.
9. *Petrak K.J.* // Polym. Lett. 1978. V. 16. № 8. P. 393.
10. *Карамзина Л.В., Починок В.Я., Гураш Г.В., Анищенко Г.Н., Муший Р.Я.* // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 2. С. 850.
11. *Татарова Л.А., Морозова И.С., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 14.
12. *Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kovaleva T.B., Andreeva T.N.* // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. № 2. P. 769.
13. *Хэм Д.* Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
14. *Базилевский М.В.* Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969.

Copolymerization of 1-Vinyl-4,5,6,7-Tetrahydroindole with Styrene

E. N. Danilovtseva, V. V. Annenkov, E. S. Domnina, and A. I. Mikhaleva

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

Abstract—Radical copolymerization of 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole with styrene was studied in DMF. Reactivity ratios were determined, parameters characteristic of the microstructure and factors of the Alfrey–Price scheme were calculated. Experimental data were compared with the reactivity of a number of aromatic and heterocyclic monomers; correlation between the polar factor of the Alfrey–Price scheme and the energy of the lowest vacant molecular orbital was established.