

УДК 541(64+515):542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-АЛЛЕНИЛПИРРОЛА¹

© 1998 г. Л. В. Морозова, М. В. Маркова, О. А. Тарасова,
А. И. Михалева, Б. А. Трофимов

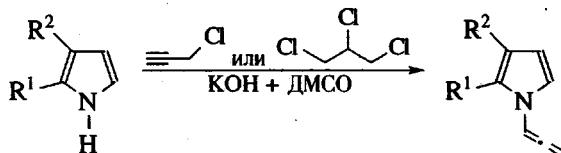
Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 23.02.98 г.
Принята в печать 30.03.98 г.

1-Аленилпиррол полимеризуется в присутствии ДАК, а также термически (60°C) и спонтанно (при комнатной температуре) как по 1,2-, так и по 2,3- положениям аленильной группы. Прототропная изомеризация олефиновых фрагментов приводит к образованию полисопряженных ("полиацетиленовых") блоков. По ИК- и ПМР-спектрам полимеров оценено соотношение блоков различной структуры. Исследована сополимеризация 1-аленилпиррола с 1-винилпирролидоном, оценена относительная активность мономеров, рассчитана структура макромолекул.

Гетероаллены – пока еще немногочисленный и до последнего времени малоизученный тип мономеров. Публикации последних лет, касающиеся полимеризации метокси- и феноксиалленов [1], аленилглицидилового эфира [2, 3], алленовых эфиров олигооксиэтиленов [4], пропадиенилпирролидона [5], подтверждают перспективность этого направления как в теоретическом, так и в прикладном аспекте в связи с возможностью создания на основе указанных мономеров новых типов реакционноспособных полимеров и макромономеров.

1-Аленилпирролы – новый класс алленовых мономеров [6]. Недавно разработаны эффективные методы их получения прямым аленилированием пиррола и его С-алкил(арил)замещенных про-паргилхлоридом или его эквивалентом – 1,2,3-трихлорпропаном в системе КОН-ДМСО [7]



(R¹, R² – алкил, арил, гетероарил).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09303а).

Целью настоящей работы является исследование реакционной способности простейшего представителя ряда аленилпирролов – 1-аленилпиррола (R¹ = R² = H) в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации с 1-винилпирролидоном, синтез новых реакционноспособных полимеров с пиррольными циклами и этиленовыми фрагментами в боковой цепи, перспективными для направленной модификации [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Аленилпиррол получали и очищали по методике [7], выход 63%, $n_D^{20} = 1.5590$, $T_{\text{кип}} = 53^{\circ}\text{C}/2\text{kPa}$.

1-Винилпирролидон, растворители и ДАК очищали по общепринятым методикам, константы мономеров соответствовали литературным данным [7, 9], чистоту контролировали методом ГЖХ.

ММ определяли изопиестическим методом в хлороформе [10].

Полимеризацию проводили в ампулах в атмосфере аргона, при термическом инициировании (температура 60°C) и в присутствии ДАК, в блоке или в бензole. Полимеры очищали переосаждением из бензола в гексан. Условия синтеза полимеров и их характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Радикальная полимеризация 1-алленилпиррола (инициатор ДАК, растворитель бензол, 50 мас. %)

ДАК, мас. %	Время реакции, ч	T, °C	Выход, мас. %	M
Нет*	480	20	52	2900
»	25	60	34	—
0.5	6	60	34	1050
0.5	12	60	43	1250
0.5	19	60	50	2300
0.5	25	60	68	2700
0.5*	19	60	62	2500
0.5**	19	60	24	700
0.2	19	60	49	2250
1.0	19	60	62	2100
2.0	19	60	71	2000
0.5	19	70	57	2050
0.5	19	80	62	1400

* Без растворителя.

** 70 мас. % бензола.

Все синтезированные полимеры – кремовые порошки, хорошо растворимые в бензole, хлорформе, DMSO, не растворимые в алифатических углеводородах.

Состав сополимеров с 1-винилпирролидоном оценивали по ранее разработанному методу с использованием ИК-спектроскопии [11] – по интенсивности характеристической полосы поглощения карбонильной группы при 1690 см⁻¹.

ИК-спектры полимеров записывали на спектрометре "Specord IR-75" в пленках из бензола, спектры ПМР – на приборе "Varian VXP-500S" (рабочая частота 500 МГц) и на приборе "Jeol FX-90Q" (рабочая частота 90 МГц) в CDCl₃ с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

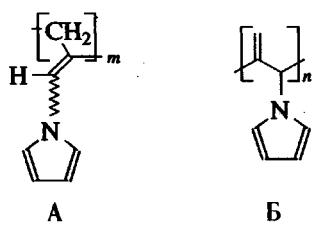
Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о достаточно высокой активности 1-алленилпиррола в полимеризации, инициированной ДАК, а также о способности к термичес-

кой и самопроизвольной полимеризации, максимальный выход достигает 71%, ММ не превышает 2900.

Скорость полимеризации и выход полимеров возрастают с повышением температуры, концентрации мономера и ДАК в реакционной смеси (табл. 1).

Для полимеризации 1-алленилпиррола характерен выраженный эффект самоускорения при глубине превращения около 50% (60°C). При этом увеличивается ММ (до 2700); после достижения конверсии 68–70% реакционная масса застекловывается, процесс прекращается при 30%-ном содержании мономерного 1-алленилпиррола в реакционной массе.

Структура синтезированных полимеров установлена по данным анализа ИК- и ПМР-спектров. Пол-1-алленилпиррол имеет типичные для полимеров уширенные сигналы в ПМР-спектре, причем положение протонов пиррольного кольца в мономере и полимере неизменно 6.6 м.д. (H², H⁵) и 6.2 (H³, H⁴). В ПМР-спектре нет сигналов CH₂-протонов алленовой группы (5.4 м.д., д), но имеются сигналы олефиновых протонов – 4.50 м.д. (CH₂=C) и 6.8 м.д. (NCH=C). Присутствие этих групп подтверждают также ИК-спектры полимеров: N–CH= (1640, 3020 см⁻¹) [8, 12] и C=C–CH₂ – экзометиленовая группа боковой цепи (1655, 3080 см⁻¹) [12]. Полосу при 890–900 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям C–H "экзометиленовой" двойной связи [2, 12]. На основании приведенных данных можно предположить, что в структуру макромолекулы входят блоки



За счет прототропной изомеризации олефиновых фрагментов в блоках А и Б образуются *цик*(Z)- и *транс*(E)-изомеры "полиацетиленовых" полисопряженных фрагментов

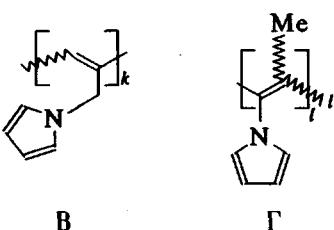


Таблица 2. Зависимость соотношения структурных единиц в макромолекулах от условий синтеза полиалленилпиррола

Структура, %	Инициирование		
	ДАК	термическое*	спонтанная полимеризация**
А	36	31	24
Б	15	26	16
В	27	33	25
Г	22	10	35

* 60°C, 25 ч.

** Комнатная температура, 480 ч.

Таким структурам соответствуют два синглета метильной группы в спектрах ПМР полимеров при 2.06 и 2.03 м.д. (*Z*- и *E*-изомеры структуры Г, соотношение 9 : 1), а также синглет метиленовой группы NCH₂C при 4.4 м.д. и появление двух уширенных сигналов 5.86 и 5.98 с.д. (=CH в полисопряженных блоках В для *Z*- и *E*-конфигураций, соотношение изомеров ~1 : 1). Существование геометрических изомеров возможно также в структуре А, однако, из-за наложения сигналов протонов пиррольного кольца оценить их соотношение не представляется возможным.

Появление мультиплета в области 0.9–1.4 м.д. обусловлено, вероятно, образованием межмолекулярных связей в полисопряженных системах (CH₃—C).

Таблица 3. Сополимеризация 1-алленилпиррола (M₁) с *N*-винилпирролидоном (M₂) (ДАК 2%, бензол 50%, T = 60°C, 24 ч)

Содержание M ₁ , мол. доли в исходной смеси	Выход, сополимера, мас. %	M × 10 ⁻²	Средняя длина блоков	
			m ₁	m ₂
0.10	0.47	13	27.0	1.2
0.25	0.86	25	67.0	2.3
0.50	0.89	47	25.0	3.3
0.75	0.94	69	24.5	7.8
0.90	0.97	73	23.3	21.3

Широкий неразрешенный сигнал в области 1.5–1.65 м.д. связан с наличием в макромолекуле звеньев –CH₂–CH₂– (блок структур А–А – “голова к голове”).

В ЭПР-спектре поли-1-алленилпиррола имеется сигнал, характерный для полисопряженных систем – симметричный синглет, концентрация неспаренных электронов 5.2×10^{16} спин/г, $\Delta H = 0.97$ Э.

Оценка соотношения структур А, Б, В, Г выполнена по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов в ПМР-спектрах (табл. 2). Соотношение структур существенно меняется в зависимости от способа инициирования и температуры процесса, но остается без изменения при варьировании концентрации компонентов.

Присутствие в макромолекулах двойных связей приводит к формированию сетчатых структур и потере растворимости при хранении полимеров.

1-Алленилпиррол легко вступает в сополимеризацию с 1-винилпирролидоном: в присутствии ДАК сополимеры получены с выходом до 73% (табл. 3).

В ИК- и ПМР-спектрах сополимеров сохраняются все перечисленные полосы поли-1-алленилпиррола и появляются уширенные сигналы, обусловленные блоками 1-винилпирролидона: в ИК-спектре – 1690 cm^{-1} (ν C=O); в ПМР-спектре – 3.50 м.д. (NCH₂) и 2.23 м.д. [(CH₂)₂].

Константы сополимеризации *r* (расчет по методу Келена–Тюдеша [13]) составляют 2.26 и 0.80 для 1-алленилпиррола и 1-винилпирролидона соответственно. В рамках схемы *Q*-е найденные величины (*Q*_{АП} = 0.016, *e* = -2.03) для 1-алленилпиррола указывают на большее (по сравнению с

1-винилпирролидоном) сопряжение двойной связи с гетероатомом и более сильные электронодонорные свойства гетероцикла по отношению к алленовой группе.

Расчет микроструктуры молекул, проведенный на основе полученных констант сополимеризации, показывает, что сополимеры состоят из блоков 2–20 звеньев 1-алленилпиррола, разделенных единичными звеньями 1-винилпирролидона (табл. 3), лишь в одном случае длина блока 1-винилпирролидона достигает восьми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yokozava T., Tanaka M., Endo T. // Chem. Soc. Jpn, Chem. Lett. 1987. № 9. P. 1831.
2. Mizuya J., Yokozava T., Endo T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 3119.
3. Mizuya J., Yokozava T., Endo T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 10. P. 2765.
4. Aggour Y.A., Tomita I., Endo T. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 12. S. 3323.
5. Leland J., Boucher J., Anderson K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 11. P. 2785.
6. Морозова Л.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Маркова М.В., Мячина Г.Ф., Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 11. С. 1958.
7. Tarasova O.A., Brandsma L., Trofimov B.A. // Synthesis. 1993. № 6. P. 571.
8. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
9. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
10. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 104.
11. Трофимов Б.А., Минакова Т.Т., Морозова Л.В., Тандура Т.А., Вакульская Т.И., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 803.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
13. Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 505.

Radical Polymerization and Copolymerization of 1-Allenylpyrrole

L. V. Morozova, M. V. Markova, O. A. Tarasova, A. I. Mikhaleva, and B. A. Trofimov

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

Abstract—1-Allenylpyrrole undergoes polymerization in the presence of AIBN as well as thermal (60°C) and spontaneous (at room temperature) polymerizations both at the 1,2- and 2,3-positions of alkenyl groups. Proprietary isomerization of olefinic fragments leads to polyconjugated (polyacetylenic) blocks. The ratio between the blocks of various structures was derived from the IR and NMR spectra of the polymers. The copolymerization of 1-allenylpyrrole with 1-vinylpyrrolidone was studied, the reactivity ratios of the monomers were calculated, and the structure of the macromolecules was calculated.