

УДК 541.64:547.313.3

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С- И N-ИЗОПРОПЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА

© 1998 г. В. Н. Кижняев, Г. В. Ратовский, Д. Н. Баженов,  
А. И. Смирнов

Иркутский государственный университет  
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 11.02.98 г.

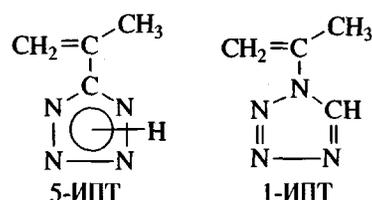
Принята в печать 30.03.98 г.

Изучена радикальная полимеризация С- и N-изопрпенильных производных тетразола. Установлено, что введение метильного заместителя непосредственно в виниловую группу N-винилтетразола приводит к более существенному падению полимеризационной активности мономера, чем в случае С-винилового производного. Обсуждается влияние метильного заместителя на параметры электронного строения и реакционной способности мономеров и соответствующих радикалов в зависимости от расположения винилового фрагмента в тетразольном цикле.

Виниловые производные тетразола уже не относятся к экзотическим мономерам, поскольку их синтез и полимеризация изучены достаточно хорошо [1–5]. Установлена зависимость полимеризационной активности винилтетразолов от местоположения виниловой группы (при С- или N-атомах), положения и природы заместителей в цикле. В частности, отмечено, что введение в пятое положение гетероцикла молекулы 1-винилтетразола (**1-ВТ**) и во второе положение молекулы 5-винилтетразола (**5-ВТ**) метильного заместителя снижает активность винилтетразолов в радикальной полимеризации в ~2 раза [5]. Однако возможно введение метильного фрагмента непосредственно в виниловую группу, что в соответствии с теоретическими представлениями должно приводить к еще большему снижению активности мономеров. Полимеризация изопрпенильных производных тетразола в литературе не описана. Более того, если для пары 5-ВТ и 5-изопрпенилтетразол (**5-ИПТ**) можно приблизительно предсказать изменение полимеризационной способности, исходя из анализа литературных данных по полимеризации для пар С-винил- и С-изопрпенильных производных (например, стирол– $\alpha$ -метилстирол; метилакрилат–метилметакрилат и т.д. [6]), то для пары 1-ВТ–1-изопрпе-

ниттетразол (**1-ИПТ**) это сделать невозможно. Сравнительная оценка полимеризационной способности соединений, молекулы которых содержат фрагменты  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}<$  и  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}<$ , в литературе отсутствует.

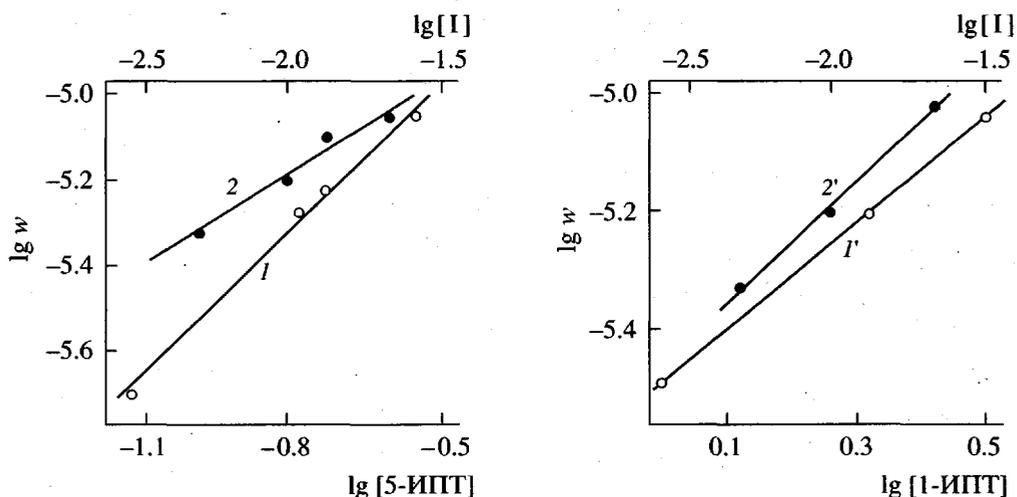
Цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей радикальной полимеризации С- и N-изопрпенилтетразолов



и оценка влияния метильного заместителя на параметры электронного строения и реакционной активности мономеров и соответствующих радикалов в зависимости от расположения непредельного фрагмента в тетразольном цикле.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации 5-ИПТ ( $T_{\text{пл}} = 442 \text{ К}$ ) и 1-ИПТ ( $T_{\text{кип}} = 358 \text{ К}/133 \text{ Па}$ ) изучали описанным ранее спектрофотометрическим методом [3]. За концентрацией мономеров в процессе реакции следили по изменению интенсивности полосы поглощения в точке максимума при  $\nu = 44\,960 \text{ см}^{-1}$



Зависимости скорости полимеризации 5-ИПТ в воде (1, 2) и 1-ИПТ в ацетонитриле (1', 2') от концентрации мономера (1, 1') и инициатора (2, 2'). [Персульфат аммония] = [ДАК] =  $10^{-2}$  моль/л (1, 1'), [5-ИПТ] = 0.25 моль/л (2), [1-ИПТ] = 2 моль/л (2').  $T = 333$  К.

( $\epsilon = 8600$  л/моль см) для 5-ИПТ в воде и  $\nu = 43000$  см $^{-1}$  ( $\epsilon = 5000$  л/моль см) для 1-ИПТ в ацетонитриле. Полимеры изопропенилтетразолов в данной спектральной области не поглощают. Скорость иницирования определяли методом ингибирования иминоксильным радикалом 2,2,6,6-тетрамилпиперидил-1-оксидом.

Квантово-химические расчеты распределения электронной плотности в молекулах и радикалах рассматриваемых мономеров проводили полуэмпирическими методами INDO и CNDO/S с использованием геометрии, полученной в результате полной оптимизации по расширенному варианту AM1 [7] и неэмпирическим методом в базисе 6-31G\*/MP2 [8]. Для расчетов электронного строения радикалов использовали соответствующие варианты неограниченных квантово-химических методов для открытых оболочек. Радикалы моделировали путем присоединения метильной группы к  $\beta$ -углеродному атому виниловой группы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация изопропенильных производных тетразола 1-ИПТ и 5-ИПТ протекает на начальных степенях превращения как стационарный процесс без индукционного периода и в соответствии с найденными зависимостями скоростей реакции от концентрации мономеров и инициато-

ров (рисунок) описывается кинетическим уравнением

$$w = K[M][I]^{0.5},$$

свидетельствующим о бимолекулярном механизме обрыва цепей.

Эффективные константы скорости полимеризации составляют  $0.32 \times 10^{-4}$  (333 К),  $0.78 \times 10^{-4}$  (343 К),  $1.98 \times 10^{-4}$  (353 К) для 1-ИПТ и  $3.4 \times 10^{-4}$  (333 К),  $7.6 \times 10^{-4}$  (343 К),  $13.3 \times 10^{-4}$  (348 К),  $20.1 \times 10^{-4}$  (л/моль) $^{0.5}$  с $^{-1}$  (353 К) для 5-ИПТ.

Найденные методом ингибирования константы скорости иницирования полимеризации 1-ИПТ в среде ацетонитрила под действием ДАК и 5-ИПТ в воде под действием персульфата аммония при 333 К равны соответственно  $1.30 \times 10^{-5}$  и  $0.35 \times 10^{-5}$  с $^{-1}$ .

Рассчитанные с использованием определенных стационарных скоростей полимеризации и скоростей иницирования значения параметров  $k_p/k_o^{0.5}$  и найденные из температурных зависимостей эффективных констант скорости значения энергий активации полимеризации 1-ИПТ и 5-ИПТ представлены в табл. 1. Сопоставление с аналогичными параметрами полимеризации виниловых производных тетразола 1-ВТ и 5-ВТ (табл. 1) свидетельствует о том, что полимеризация как С-, так и N-изопропенилтетразолов требует больших энергетических затрат, чем полимеризация соответствующих виниловых мономеров.

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры полимеризации винил- и изопропенилтетразолов

Мономер	Растворитель	Инициатор	$E_{эф}$ , кДж/моль	$k_p/k_o^{0.5} \times 10^2$ (л/моль с) <sup>0.5</sup> (333 К)	$\alpha^*$
1-ВТ [5]	Ацетонитрил	ДАК	80.4	34.0	37.8
1-ИПТ	»	»	84.3	0.9	
5-ВТ [5]	Вода	Персульфат аммония	65.8	182.0	10.1
5-ИПТ	»	»	85.6	18.0	

\* Отношение параметров  $k_p/k_o^{0.5}$  винилового и изопропенильного производных тетразола.

Таблица 2. Величины  $k_p/k_o^{0.5}$  для винил- и изопропенильных мономеров [6]

Мономер	T, К	$k_p/k_o^{0.5} \times 10^2$ , (л/моль с) <sup>0.5</sup>	$\alpha$
Стирол	323	1.88	9.4
$\alpha$ -Метилстирол	323	0.20	
Метилакрилат	333	67.0	7.8
Метилметакрилат	333	8.6	
Акрилонитрил	333	8.5	5.7
Метакрилонитрил	333	1.5	
Акриламид	298	470	23.5
Метакриламид	298	20	

Значения параметров  $k_p/k_o^{0.5}$  указывают на существенное снижение активности винилтетразолов в радикальной полимеризации при введении метильного радикала непосредственно в виниловую группу. Причем 10-кратное изменение полимеризационной активности (отношение параметров  $k_p/k_o^{0.5}$  виниловых и изопропенильных производных) для пары 5-ВТ–5-ИПТ, в целом, типично при переходе от С-виниловых к С-изопропенильным соединениям (табл. 2). Изменение активности в полимеризации N-замещенных (пара 1-ВТ–1-ИПТ) более существенно (табл. 1).

Для выяснения причин различного изменения полимеризационной способности С- и N-винилтетразолов при введении в виниловую группу метильного заместителя было проведено сопоставление параметров электронного строения

как тетразолсодержащих мономеров, так и пар хорошо известных С-виниловых и соответствующих  $\alpha$ -метилзамещенных мономеров, а также их радикалов (табл. 3 и 4). В качестве экспериментального параметра реакционной способности соединений в радикальной полимеризации была выбрана величина  $k_p/k_o^{0.5}$ . При этом принимали допущение, что влияние стерического фактора при введении группы  $\text{CH}_3$  на уменьшение активности  $\alpha$ -метилзамещенных мономеров для всех рассмотренных пар приблизительно одинаково.

Согласно расчетам полуэмпирическим методом АМ1, оптимизированная геометрия мономеров и соответствующих радикалов является плоской, что также подтверждается расчетами неэмпирическим методом в базисе 6-31G/MP2 для

Таблица 3. Параметры электронного строения виниловых и изопрпенильных мономеров по данным расчетов методом INDO

Мономер	$q_{\beta} \times 10^4$	$q_{\beta} \times 10^4$	$\Delta q_{\beta\alpha} \times 10^4$	$q_{\beta}^{\pi} \times 10^4$	$q_{\alpha}^{\pi} \times 10^4$	$\Delta q_{\beta\alpha}^{\pi} \times 10^4$	$\frac{q_{\beta}^1}{q_{\beta}}$	$\frac{q_{\alpha}^1}{q_{\alpha}}$	$\frac{\Delta q_{\beta\alpha}^1}{\Delta q_{\beta\alpha}}$	$\frac{q_{\beta}^{\pi 1}}{q_{\beta}}$	$\frac{q_{\alpha}^{\pi 1}}{q_{\alpha}}$	$\frac{\Delta q_{\beta\alpha}^{\pi 1}}{\Delta q_{\beta\alpha}}$
Стирол	-539	67	-606	-	-	-	0.828	0.171	0.592	-	-	-
$\alpha$ -Метилстирол	-651	391	-1042	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Метилакрилат	135	-973	1108	733	-351	1084	-3.971	1.915	2.338	1.717	2.25	1.859
Метилметакрилат	35	-508	474	427	-156	583	-	-	-	-	-	-
Акрилонитрил	-339	-136	-203	198	-25	223	0.652	-0.443	0.245	-1.50	-0.146	-0.736
Метакрилонитрил	-520	307	-827	-132	171	-303	-	-	-	-	-	-
Акриламид	91	-983	1074	663	-330	993	-1.978	1.755	2.089	1.637	2.143	1.776
Метакриламид	-46	-560	514	405	-154	559	-	-	-	-	-	-
1-ВТ	-1012	1472	-2484	-849	140	-989	0.918	0.828	0.863	0.818	0.465	0.739
1-ИПТ	-1102	1777	-2879	-1038	301	-1339	-	-	-	-	-	-
5-ВТ	-389	-176	-213	-11	6	-17	0.924	0.789	1.075	1.041	0.025	0.034
5-ИПТ	-421	-223	-198	-268	237	-505	-	-	-	-	-	-

Примечание.  $q_{\alpha}$  и  $q_{\beta}$  – полные электронные заряды на  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах виниловой группы.  $\Delta q = q_{\beta} - q_{\alpha}$ ;  $q_{\alpha}^{\pi}$  и  $q_{\beta}^{\pi}$  –  $\pi$ -электронные заряды.  $\Delta q^{\pi} = q_{\beta}^{\pi} - q_{\alpha}^{\pi}$ ;  $q_{\alpha}^1$  и  $q_{\beta}^1$  – полные зарядовых характеристик винилового мономера к соответствующим характеристикам изопрпенильного.

Таблица 4. Параметры электронного строения радикалов по данным расчетов методом INDO

Радикал	$q_{\beta} \times 10^4$	$q_{\alpha} \times 10^4$	$\Delta q_{\beta\alpha} \times 10^4$	$\rho_{sp}^{\beta} \times 10^4$	$\rho_{sp}^{\alpha} \times 10^4$	$\frac{1}{2} \frac{q_{\beta}}{q_{\alpha}}$	$\frac{1}{2} \frac{q_{\alpha}}{q_{\beta}}$	$\frac{1}{2} \frac{\Delta q_{\beta\alpha}}{\Delta q_{\beta\alpha}}$	$\frac{\rho_{sp}^{\beta 1}}{\rho_{sp}^{\beta 2}}$	$\frac{\rho_{sp}^{\alpha 1}}{\rho_{sp}^{\alpha 2}}$
Стирол	373	-352	725	-1355	7969	1.045	3.955	1.626	1.088	1.055
$\alpha$ -Метилстирол	357	-89	446	-1245	7555	1.113	1.674	1.435	1.215	1.196
Метилакрилат	502	-1018	1520	-1441	8992	1.072	3.679	1.727	1.093	1.086
Метилметакрилат	451	-608	1059	-1186	7516	1.064	1.439	1.285	1.037	1.043
Акрилонитрил	447	-515	962	-1509	8551	1.082	0.519	-0.165	1.526	1.056
Метакрилонитрил	417	-140	557	-1381	7872	1.114	2.733	1.655	1.027	1.018
Акриламид	545	-1056	1601	-1476	8432					
Метакриламид	512	-734	1246	-1423	8086					
1-ВТ	398	348	50	-1477	8689					
1-ИПТ	368	671	-303	-968	8230					
5-ВТ	499	-615	1114	-1144	6687					
5-ИПТ	-421	-225	673	-1114	6568					

Примечание.  $\rho_{sp}^{\beta}$  и  $\rho_{sp}^{\alpha}$  – спиновая плотность на  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах.  $\rho_{sp}^{\beta 1} / \rho_{sp}^{\alpha 2}$  – отношения спиновых плотностей винилового радикала к соответствующей характеристике изопрופןильного радикала.

некоторых молекул. Только для стирола и  $\alpha$ -метилстирола диэдральный угол между виниловым и фенильным фрагментами составил  $19.9^{\circ}$  и  $36.5^{\circ}$  соответственно.

Анализ распределения зарядов, рассчитанного методом INDO, на углеродных атомах связи  $C=C$  виниловой группы показал, что введение  $\alpha$ -метильного заместителя внутри пар однотипных мономеров приводит к увеличению суммарной электронной плотности и ее  $\pi$ -составляющей на  $\beta$ -углеродном атоме и уменьшению на  $\alpha$ -атоме углерода (табл. 3). Однако синхронного изменения электронной плотности на  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах не происходит, поэтому строго направленного изменения полярности связи  $C=C$  и отношения зарядов на атомах углерода в рамках  $\sigma$ ,  $\pi$ - и  $\pi$ -приближения для всего ряда пар однотипных мономеров не наблюдается.

В работе [9] было показано, что реакционная способность винилазолов с увеличением заряда на  $\beta$ -углеродном атоме и полярности виниловой группы (в  $\sigma$ ,  $\pi$ - и  $\pi$ -приближении) растет при взаимодействии с радикалом, проявляющим электроноакцепторные свойства, и падает при взаимодействии с радикалом, обладающим электронодонорными свойствами. Однако, для рассматриваемых пар мономеров не удалось обнаружить какой-либо зависимости между изменениями распределения электронной плотности на виниловой группе и падением активности при переходе от виниловых к изопрופןильным производным. Аналогичная картина получена при анализе результатов расчета зарядовых характеристик методом CNDO/S.

Известно, что активность виниловых соединений в радикальной гомополимеризации во многом определяется реакционной способностью радикала. Расчет параметров электронного строения радикалов рассмотренных соединений позволил

выявить ряд общих закономерностей изменения зарядовых характеристик при введении  $\text{CH}_3$ -фрагмента в  $\alpha$ -положение виниловой группы (табл. 4). В радикалах некоторый избыток электронной плотности сосредоточен на  $\alpha$ -углеродном атоме и существенно понижается при переходе от С-виниловых к С-изопропенильным радикалам (в том числе и для тетразолсодержащих радикалов). Заряд на  $\beta$ -атоме положительный и также уменьшается в изопропенильных радикалах. В совокупности оба эффекта являются причиной снижения полярности связи С-С в радикалах изопропенильных производных. В радикалах N-винил- и N-изопропенилтетразола полные заряды на  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах положительные, но уменьшаются на  $\beta$ - и возрастают на  $\alpha$ -углеродном атоме в случае  $\alpha$ -метилзамещенного радикала. Как следствие, при переходе от радикала 1-ВТ к радикалу 1-ИПТ полярность связи С-С увеличивается.

Важной характеристикой реакционной способности свободных радикалов является спиновая плотность  $\rho_{sp}$  на реакционном центре (т.е. на  $\alpha$ -углеродном атоме виниловой группы), характеризующая степень локализации неспаренного электрона [10]. Расчеты показали, что введение метильного фрагмента в  $\alpha$ -положение виниловой группы приводит к снижению спиновой плотности на радикальном центре, что указывает на увеличение степени делокализации неспаренного электрона и соответственно на снижение активности данного типа радикалов в реакции полимеризации. Следует отметить существенное уменьшение спиновой плотности на  $\beta$ -углеродном атоме при переходе от N-винилового к N-изопропенильному тетразолу.

Сопоставление параметров электронного строения рассматриваемых мономеров и их радикалов с параметрами реакционной способности в реакции полимеризации выявило явно выраженную взаимосвязь между отношением зарядов на  $\alpha$ -углеродном атоме ( $q_\alpha^1/q_\alpha^2$ ), а также отношением разности зарядов ( $\Delta q_{\beta\alpha}^1/\Delta q_{\beta\alpha}^2$ ) С-винил- и С-изопропенильных радикалов и отношением найденных величин  $k_p/k_o^{0.5}$ . Чем меньше значения  $q_\alpha^1/q_\alpha^2$  и

$\Delta q_{\beta\alpha}^1/\Delta q_{\beta\alpha}^2$ , тем резче падение полимеризационной активности при переходе от винилового к изопропенильному производному. Наименьшие значения отношений зарядовых характеристик проявляются для пары 1-ВТ-1-ИПТ, и, как следствие, наблюдается наибольшее различие в активностях этих мономеров в радикальной полимеризации. Возможно, уменьшение заряда на  $\alpha$ -углеродном атоме изопропенильного радикала вызывает эффекты, компенсирующие падение полимеризационной способности, обусловленное стерическим эффектом  $\alpha$ -метильного заместителя, а для радикала N-изопропенилтетразола такой компенсации стерических эффектов не происходит вследствие увеличения положительного заряда.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кригер А.Г., Грачев В.П., Смирнов Б.Р., Фрончек Э.В., Морозов В.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
2. Асатрян Г.Г., Карапетян З.А., Асратян Г.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 537.
3. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2490.
4. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Шиверновская О.А., Ратовский Г.В., Протасова Л.Е., Верещагин Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 10. С. 2234.
5. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
6. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
7. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Heale E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902.
8. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // J. Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 503.
9. Ратовский Г.В., Бирюкова Е.И., Смирнов А.И. // Журн. орган. химии. 1996. Т. 66. № 4. С. 648.
10. Эйзнер Ю.Е., Ерусалимский Б.Л. Электронный аспект реакции полимеризации. Л.: Наука, 1976.

**Polymerization of C- and N-Isopropenyltetrazole Derivatives****V. N. Kizhnyaev, G. V. Ratovskii, D. N. Bazhenov, and A. I. Smirnov***Irkutsk State University,  
ul. Karla Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia*

**Abstract**—The radical polymerization of C and N-isopropenyltetrazole derivatives was studied. It was found that the incorporation of a methyl substituent directly into the vinyl group of N-vinyltetrazole leads to a more significant decrease in the monomer activity during polymerization when compared to the C-vinyl derivative. The effect of methyl substituent on the electronic structure and reactivity of monomers and corresponding radicals is discussed in terms of the position of a vinyl fragment in the tetrazole ring.