

УДК 541.64:542.952:547.791

N-ВИНИЛТРИАЗОЛЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2003 г. Н. А. Цыпина, В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, А. И. Смирнов

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

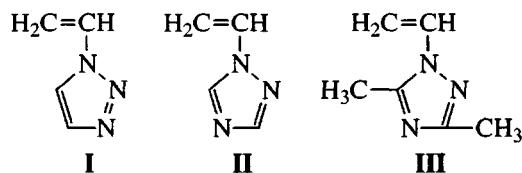
Поступила в редакцию 10.06.2002 г.
Принята в печать 09.09.2002 г.

Изучена радикальная полимеризация N-винилов производных 1,2,3- и 1,2,4-триазолов. Обнаружено, что при полимеризации в аprotонном растворителе значение отношения $k_p/k_o^{0.5}$ для винилового мономера вицинального триазола в ~2 раза выше, чем для производного симметричного триазола. Показано, что определяющим фактором изменения полимеризационной способности во всем ряду N-ванилазолов является не количество атомов азота, а их взаимное расположение в азольном заместителе.

Ванилазолы являются интересными объектами при изучении влияния структурных факторов на активность виниловых мономеров в радикальной полимеризации. Доступность виниловых производных азолов позволяет проследить, как меняется полимеризационная активность этого класса мономеров с изменением числа атомов азота, их взаимным расположением в цикле, и какой из этих факторов оказывает наибольший эффект на изменение реакционности в ряду ванилазолов. Ранее, на примере 1-ванилимидазола [1] и 1-ванилпиразола [2] было отмечено, что при одинаковом количестве атомов азота, но различном их расположении в цикле, активность виниловых производных диазолов в радикальной полимеризации отличается на порядок. Наличие трех атомов азота в цикле также обусловливает существование двух изомерных винилтриазолов – 1-ванил-1,2,3- (I) и 1-ванил-1,2,4-триазола (II), полимеризация которых по сравнению с другими представителями ряда ванилазолов наименее изучена.

В настоящей работе приведены результаты исследования полимеризационной способности виниловых мономеров 1,2,3- и 1,2,4-триазола и его диметильного производного – 1-ванил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (III)

E-mail: kizhnyaev@chemisu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).



в условиях свободнорадикального инициирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации мономеров I ($T_{кип} = 341$ K/266.6 Па), II ($T_{кип} = 314$ K/1.33 кПа) и диметильного производного III ($T_{кип} = 361$ K/1.33 кПа) в ацетонитриле изучали гравиметрическим и ранее описанным спектрофотометрическими методами [3]. За концентрацией непрореагировавшего мономера следили по изменению интенсивности его полосы поглощения в точке максимума $\nu = 42020$ см⁻¹ ($\epsilon = 6720$ л/моль см), 43 290 (14 260) и 41 840 (9800) для соединений I–III соответственно. При гетерогенной полимеризации выделившийся полимер перед регистрацией УФ-спектров удаляли центрифугированием. Скорость инициирования полимеризации определяли методом ингибиравания иминоксильным радикалом – 2,2,6,6-тетраметилперидил-1-оксидом. Во всех случаях полимеризация протекала с четко выраженным индукционным периодом, продолжительность которого линейно зависела от концентрации вводимого ингибитора.

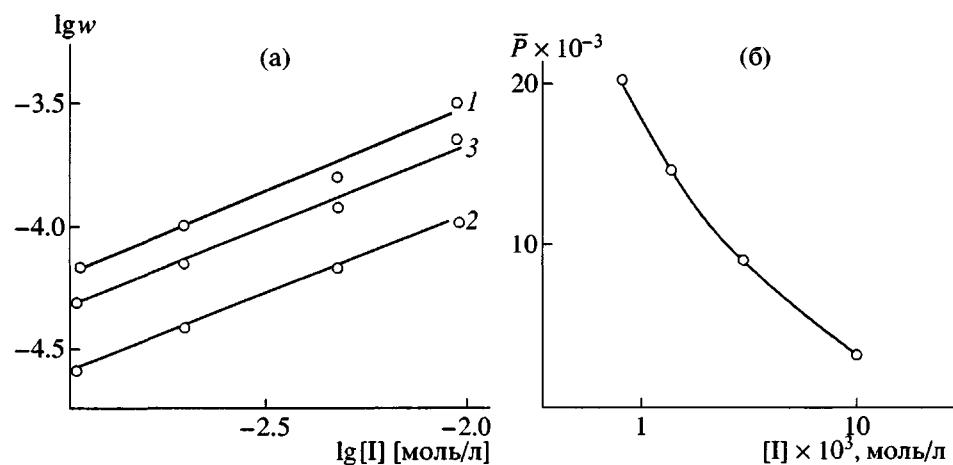


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации мономеров I (1), II (2) и III (3) в ацетонитриле при 333 К (а) и степени полимеризации образующегося поли-1-винил-1,2,4-триазола (б) от концентрации инициатора. Концентрация мономеров в ацетонитриле 1 (1, 2) и 3 моль/л (3).

Зарядовые характеристики атомов углерода виниловой группы рассчитывали методом UHF 3 = $21G^{**}/3 = 21G^*$. Потенциал восстановления виниловой группы соединения III определяли с использованием ртутно-капельного измерительного электрода и каломельного электрода сравнения в 0.1 М растворе тетрабутиламонийперхлората в ДМФА. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре "Varian VXR-500". Вязкость растворов полимеров I в ДМСО, II и III в ДМФА при 293 и 298 К измеряли с помощью вискозиметра типа Уббелоде. Молекулярные массы полимера II рассчитывали из значений найденных характеристических вязкостей при 298 К по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, приведенного в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В аprotонном растворителе ацетонитриле в отсутствие инициатора при исследуемых концентрациях мономеров и температурах полимеризация не имеет места. В присутствии ДАК полимеризация виниловых производных I–III протекает как стационарный процесс без индукционного периода с начальными скоростями, зависящими от концентраций реагентов и температуры. Из приведенных на рис. 1а данных следует, что при полимеризации всех трех мономеров проявляется половинный порядок реакции по концентрации инициатора, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих макрорадикалов. ММ образующегося поли-1-винил-1,2,4-триазола зависит от концентрации инициатора (рис. 1б). Это

отличает процесс полимеризации соединения II в ацетонитриле от его полимеризации в ДМФА, ДМАА и воде, в среде которых авторы работы [5] отмечали повышение порядка реакции по концентрации инициатора и отсутствие зависимости ММ полимеров от концентрации инициатора, объясняемое мономолекулярной гибелью активных центров.

Температурные зависимости эффективных констант скоростей реакций для винилтриазолов подчиняются уравнению Аррениуса

$$k_{\text{эфф}} = 8.33 \times 10^{10} \exp(-10377.7 \pm 712.1/T) \quad (\text{I})$$

$$k_{\text{эфф}} = 2.04 \times 10^{10} \exp(-11805.1 \pm 962.5/T) \quad (\text{II})$$

$$k_{\text{эфф}} = 4.27 \times 10^9 \exp(-10950.7 \pm 818.7/T) \quad (\text{III})$$

Из значений скоростей инициирования, определенных методом ингибирования, и начальных стационарных скоростей полимеризации винилтриазолов вычислены значения отношения $k_p/k_o^{0.5}$ (табл. 1), использованные в качестве критерия реакционной активности мономеров в радикальной полимеризации. Полученные результаты свидетельствуют о более высокой активности винилового производного вицинального триазола, полимеризация которого сопряжена с меньшими энергетическими затратами. Подобное соотношение активностей винилтриазолов с различным расположением атомов азота в гетероцикле согласуется с полярным и резонансным влиянием гетероцикла на двойную связь виниловой группы. Для

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации винилтриазолов при 333 К в ацетонитриле

Мономер	E_a , кДж/моль	$k_{\text{зф}} \times 10^4$, (л/моль) $^{0.5}$ /с	$k_{\text{и}} \times 10^5$, с $^{-1}$	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) $^{0.5}$
I	87.4	18.1	1.12	0.54
II	98.1	9.9	0.95	0.32
III	91.0	4.6	0.95	0.15

Таблица 2. Характеристики винилтриазолов

Мономер	σ [6]	$q_{\beta} \times 10^4$	$\Delta q_{\alpha\beta} \times 10^4$	δC_{β} , м.д.	$\Delta \delta_{\alpha\beta}$	$E_{1/2}$, В [7]
I	0.40	-4501	-5891	106.59	25.05	-2.71
II	0.37	-4540	-5968	104.10	25.64	-2.75
III	-	-	-	102.35	26.64	-2.80*

* Данные настоящей работы.

пары I и II наблюдается типичное возрастание активности мономеров в радикальной полимеризации с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя при виниловой группе, о чем свидетельствуют значения констант Гамметта σ 1,2,3- и 1,2,4-триазолильных фрагментов в табл. 2.

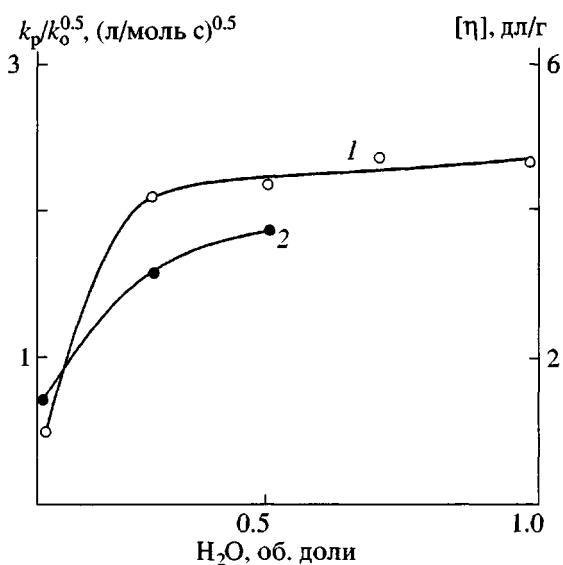


Рис. 2. Зависимость отношения $k_p/k_o^{0.5}$ полимеризации соединения I при 333 К (1) и величины $[\eta]$ поли-1-винил-1,2,3-триазола (2) от состава смешанного растворителя вода-ацетонитрил.

В литературе довольно часто можно встретить использование для оценки полимеризационной способности виниловых мономеров данные по зарядовым характеристикам [8, 9] и хим. сдвигам в спектрах ЯМР ¹³C сигналов атомов углерода виниловой группы [10, 11]. Так, например, смещение хим. сдвига сигнала β -углеродного атома (δC_{β}) виниловой группы в более слабое поле и меньшая разность хим. сдвигов C_{α} и C_{β} ($\Delta \delta_{\alpha\beta}$), отражающих электрононасыщенность (q_{β}) и полярность связи C=C ($\Delta q_{\alpha\beta}$) (табл. 2), для молекулы соединения I соответствуют его более высокой активности в радикальной полимеризации по сравнению с соединением II. Аналогичная закономерность отмечена при сопоставлении значений потенциалов полу волн восстановления $E_{1/2}$ данных винилтриазолов. У более активного в полимеризации соединения I электрохимическое восстановление виниловой группы происходит в менее отрицательной области потенциалов (табл. 2). Аналогичную взаимосвязь между изменением полярографических, ЯМР-спектроскопических характеристик винилтриазолов и параметром реакционной способности мономеров $k_p/k_o^{0.5}$ наблюдали и при введении донорных метильных заместителей в триазольный цикл. При соответствующих величинах $E_{1/2}$, δC_{β} , $\Delta \delta_{\alpha\beta}$ (табл. 2) реакционная способность в полимеризации соединения III в ~2 раза ниже, чем у соединения II (табл. 1). Введение другого электронодонорного заместителя NHCOCH₃ в триазольный цикл приводит к еще большему падению активности мономера при полимеризации: для 1-винил-3-ациламино-1,2,4-триазола значение $k_{\text{зф}}$ при 333 К составляет величину 1.91 (л/моль) $^{0.5}$ /с.

Хорошо известно, что добавление воды оказывает ускоряющее действие на процесс полимеризации водорастворимых мономеров [12–14], в том числе и винилазолов [1, 5, 15]. В смесях ацетонитрил–вода для соединения I отмечено повышение скорости полимеризации при увеличении объемной доли воды Φ , обусловленное ростом величины $k_p/k_o^{0.5}$ (рис. 2), поскольку значения $k_{\text{и}}$ при этом снижаются. Наиболее резко данный параметр возрастает при значениях $\Phi < 0.3$; большее содержание воды в системе практически не сказывается на изменении полимеризационной активности мономера. В водной среде наблюдается четырехкратное увеличение параметра актив-

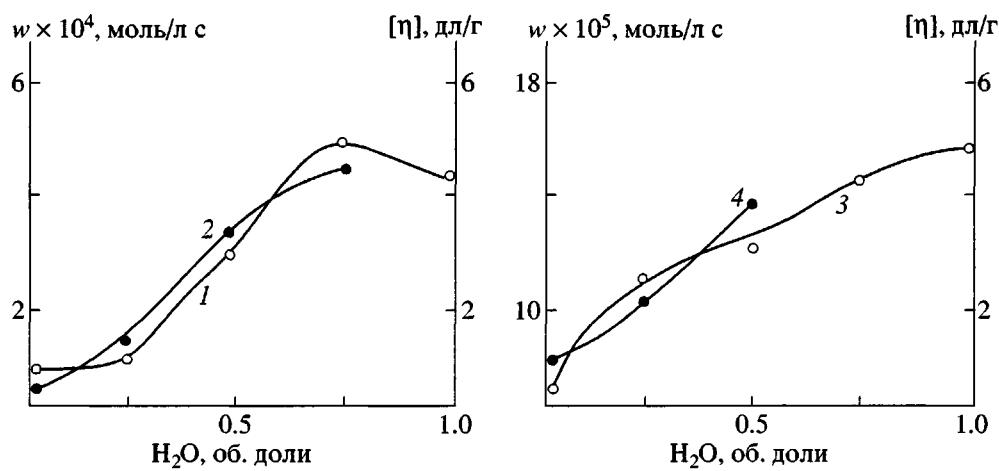


Рис. 3. Зависимость скорости реакции при 333 К (1, 3) и величины $[\eta]$ (2, 4), образующихся полимеров при полимеризации II (1, 2) и III (3, 4) от состава смешанного растворителя вода–актонитрил.

ности соединения I по сравнению с полимеризацией в ацетонитриле при сохранении половинного порядка реакции по инициатору и первого по мономеру. С ростом доли воды в смеси увеличиваются и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров (рис. 2). Аналогичная тенденция повышения скорости реакции и ММ полимеров при добавлении воды в полимеризующуюся систему наблюдается и для соединения II и его диметильного производного (рис. 3). Следует отметить, что полимерные продукты изученных винилтриазолов, синтезированные при избыточном содержании воды в полимеризационной системе, не растворимы ни в воде, ни в органических растворителях.

Полученные результаты кинетических исследований позволяют провести сопоставление по-

Таблица 3. Полимеризационная способность винилазолов (333 К)

Мономер	Растворитель	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}	Литература
I-Винилимидазол	Этанол	0.036	[1]
I-Винилпиразол	Бензол	0.37	[2]
II	Ацетонитрил	0.32	Настоящая работа
I	Ацетонитрил	0.54	Настоящая работа
I-Винилтетразол	Ацетонитрил	0.34	[15]

лимеризационной способности для всего класса винилазольных мономеров. Согласно приведенным в табл. 3 значениям параметров $k_p/k_o^{0.5}$ можно сделать вывод, что в ряду винилазолов не наблюдается четко выраженной зависимости полимеризационной активности мономеров от числа атомов азота в гетероциклическом заместителе при виниловой группе. Исключение составляет 1-винилимидазол, чья активность в радикальной полимеризации на порядок ниже, чем у других представителей данного класса мономеров. Таким образом, можно предположить, что определяющим фактором изменения полимеризационной способности в ряду N-винилазолов является не количество атомов азота, а их взаимное расположение в азольном заместителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Скушиникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 372.
- Скушиникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 705.
- Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Бузилова С.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 7. С. 106.
- Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Кедрина Н.Ф., Кацаикин В.А., Новиков Д.Д., Лопырев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 687.
- Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Берлин А.А., Разводовский Е.Ф., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Ени-

- колопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
6. Bouchet Ph., Coquelet C., Elguero J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans II. 1974. № 5. Р. 449.
7. Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Кашик Т.Н., Протасова Л.Е., Вакульская Т.И. // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 3. С. 315.
8. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
9. Игнатов С.К., Семчиков Ю.Д., Изволенский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 709.
10. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Филимонов В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 904.
11. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 74.
12. Громов В.Ф., Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
13. Кирш Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 98.
14. Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
15. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.

N-Vinyltriazoles in Radical Polymerization

N. A. Tsypina, V. N. Kizhnyaeve, F. A. Pokatilov, and A. I. Smirnov

Irkutsk State University,
ul. Karla Marksа 1, Irkutsk, 664003 Russia

Abstract—Radical polymerization of 1-vinyl-1,2,3- and -1,2,4-triazoles was studied. It was found that the $k_p/k_o^{0.5}$ ratio for the vinyl monomer of the vicinal triazole in an aprotic solvent is approximately twice that for the symmetric triazole derivative. It was shown that the polymerizability over the entire N-vinylazole series is determined by the mutual arrangement of nitrogen atoms, rather than their number.