

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ N-ВИНИЛАМИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

© 2000 г. Г.В. Шаталов, В.А. Кузнецов

Воронежский государственный университет

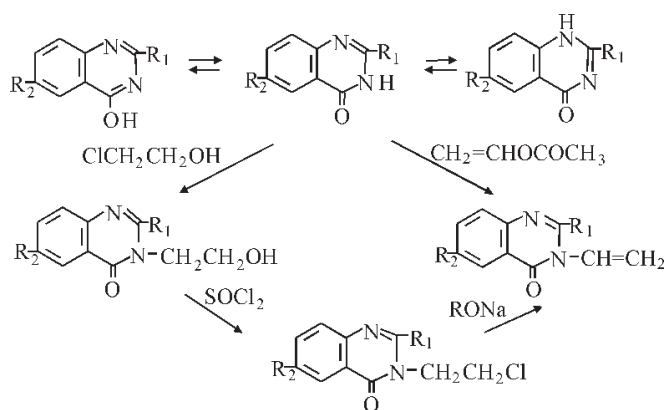
Исследована радикальная гомо- и сополимеризация новых мономеров с хиназолоновым и фталазоновым циклами. Определены кинетические параметры гомополимеризации и вычислены константы и параметры сополимеризации с метилметакрилатом и стиролом. Установлено, что реакционная способность виниловых мономеров зависит от структуры гетероцикла и его заместителей.

В синтезе полимеров на основе циклических N-виниламидов важное место занимают мономеры с азотсодержащими гетероциклическими заместителями. Многие высокомолекулярные соединения, и прежде всего такие как поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактам, приобрели большую практическую значимость благодаря сочетанию таких свойств как растворимость в воде и органических соединениях, способность к комплексообразованию, низкая токсичность и других. Такие полимеры используют в качестве продуктов медицинского назначения, пленочных покрытий, флокулянтов и т.д. [1].

Изучение вопросов синтеза высокомолекулярных соединений на основе N-виниламидов с ароматическими гетероциклами в отличие от мономеров с предельными гетероциклами, где >C=O группа молекулы сопряжена с винильным фрагментом, остается малоисследованной областью. Одна из существенных причин – отсутствие сведений о синтезе циклических N-виниламидов, содержащих ароматический гетероцикл. В тоже время от таких полимеров следует ожидать важных характеристик, поскольку многие ароматические гетероциклы с амидной связью входят в состав природных соединений, являются носителями биологической активности, обладают комплексообразующей способностью и могут служить моделями белковых молекул. С учетом этого разработка способов синтеза поли-N-виниламидов на базе новых мономеров может привести к созданию полимеров с неизвестными ранее свойствами и способствовать развитию теоретических представлений в области полимеризационных процессов.

Цель проведенного исследования состояла в разработке способов синтеза ароматических N-виниламидов, включающих амидную связь в ароматическую систему, и изучение их реакционной способности в радикальной гомо- и сополимеризации.

В синтезах мономеров использованы 4-хиназолон и 1-фталазоны. Винильные соединения с хиназолоновым циклом синтезированы двумя способами: 1) перевинилированием винилацетатом; 2) косвенным винилированием – через стадии получения β-окси- и β-хлорэтил производных с последующим дегидрохлорированием. Превращения 4-хиназолонов, способных к таутомерии, отвечают схеме:



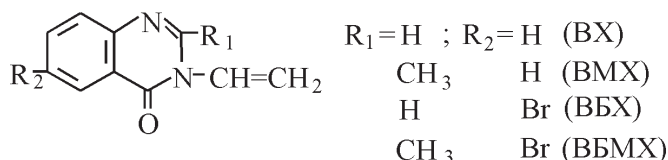
где $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}, \text{Br}$.

Перевинилирование 4-хиназолонов винилацетатом проведено в присутствии катализатора ацетата ртути и сокатализатора - эфира трехфтористого бора. Косвенное винилирование осуществлено посредством многоступенчатого синтеза на примере 2-метил-4-хиназолон.

Синтез 2-винил-1-фталазона (ВФ) и 2-винил-4-метил-1-фталазона (ВМФ) осуществлен способом, предусматривающим последовательное образование промежуточных β -окси- и β -хлорэтильных замещенных в соответствии со схемой, приведенной в случае получения винилхиназолонов. Синтез β -оксиэтильных производных 1-фталазонов осуществлен действием оксида этилена на исходные гетероциклы. В условиях лактим-лактаминной таутомерии исходных веществ могут образовываться N- и/или O-изомеры.

В подтверждение структуры полученных соединений проведены встречный синтез, анализ элементного состава и исследовано строение с помощью ПМР, ИК спектроскопии. Все указывает на получение N-изомеров. Чистоту контролировали с помощью ТСХ.

В ряду мономеров с хиназолоновым циклом изучена [2] радикальная гомо- и сополимеризация: 3-винил-4-хиназолона (ВХ), 3-винил-2-метил-4-хиназолона (ВМХ), 3-винил-6-бром-4-хиназолона (ВБХ) и 3-винил-6-бром-2-метил-4-хиназолона (ВБМХ)



Изучение кинетики гомополимеризации мономеров в $CHCl_3$ при 55-70 °С с изменением концентрации инициатора азодинизобутиронитрила (АИБН) в интервале $1 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л и мономера (М) в пределах 0.5-2.0 моль/л позволило установить, что для всех винильных соединений порядки реакции по концентрации инициатора и концентрации мономера составляют 0.50 ± 0.05 и 1.00 ± 0.05 , соответственно. Отсюда следует, что начальная скорость полимеризации мономеров отвечает уравнению радикальной полимеризации $V_p = k[M][АИБН]^{0.5}$, соответствующему кинетической схеме с бимолекулярным обрывом цепи.

Для расчета величин $k_p/k_o^{0.5}$ (табл.1) определены скорости иницирования $V_{ин}$ реакции полимеризации мономеров в присутствии эффективного ингибитора ДФПГ. Из сравнения кинетических параметров N-винилхиназолонов следует, что имеет место изменение величин V_p и $k_p/k_o^{0.5}$ в случае присутствия заместителей в циклах при мало изменяющихся значениях $V_{ин}$. Мономерам с CH_3 -группой в цикле, проявляющей +М и +I-эффекты, соответствуют большие значения V_p и $k_p/k_o^{0.5}$. Присутствие в бензольном кольце Br-атома, обладающего +М и -I-эффектами, приводит к незначительному снижению V_p и $k_p/k_o^{0.5}$.

Таблица 1. Кинетические параметры гомополимеризации N-винилхиназолонов ($[M] = 1.0$ моль/л; $[АИБН] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 70 °С*, $CHCl_3$)

Мономер	$V_p \cdot 10^5$	$V_{ин} \cdot 10^8$	$k_p/k_o^{0.5}$	$E_{эф}$	$E_p - 1/2E_o$
	моль/л·с		(л/моль·с) ^{0.5}	кДж/моль	
ВХ	0.51	2.25	0.03	81.70	20.05
ВМХ	1.90	1.67	0.15	80.60	18.95
ВБХ	0.34	1.88	0.02	79.80	18.15
ВБМХ	0.52	1.46	0.04	80.20	18.55
ВФ	5.33	1.89	0.39	80.70	19.05
ВМФ	9.00	4.40	0.86	79.00	17.35

* для ВФ и ВМФ 60 °С

Из данных зависимости скорости полимеризации мономеров от температуры в интервале 55-70 °С с учетом $E_{ин}$ для АИБН (123,31 кДж/моль) найдены малоразличающиеся (табл.1) значения эффективной энергии активации процесса $E_{эф} = 1/2E_{ин} + E_p - 1/2E_o$, отвечающие радикальной полимеризации мономеров винилового ряда.

Определенная зависимость величины характеристической вязкости $[\eta]$ образующихся полимеров от условий проведения полимеризации является типичной для радикального процесса. Величины $[\eta]$ поли-N-винилхиназолонов изменяются в пределах 0.03-0.10 дл/г, что косвенно свидетельствует о низкой молекулярной массе полимеров.

С целью изучения относительных активностей новых мономеров исследована их совместная полимеризация с метилметакрилатом (ММА), стиролом (СТ) и N-винилпирролидоном (ВПД), различающихся характером поляризации двойной связи. Вычисленные аналитическим методом константы сополимеризации r_1 и r_2 , а также параметры Q и e представлены в табл.2. Установлено, что во всех случаях значения $r_1 \approx 0$. Это указывает на низкую реакционную способность мономеров с хиназолоновыми циклами. Выявленная низкая относительная активность винилхиназолонов в сополимеризации с ММА, СТ и ВПД, видимо, обусловлена высоким значением энергии локализации L_β на C_β -атоме винильной группы мономера. Такое объяснение согласуется с данными [3], свидетельствующими о том, что между значениями L_β и активностью присоединения мономера к макрорадикалу с таким же как и у мономера концевым звеном наблюдается антибатная зависимость.

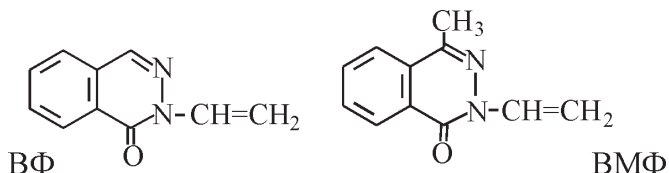
Анализ значений $1/r_2$ (табл.2) показывает, что N-винилхиназоны по реакционной способности к полимерным радикалам с концевым звеном ММА или СТ различаются незначительно.

Таблица 2. Константы и параметры сополимеризации N-винилхиназолонов с ММА ($Q_2=0.78$; $e_2=0.40$), СТ ($Q_2=1.00$; $e_2=-0.80$) и ВПД ($Q_2=0.14$; $e_2=-1.14$), ($[M_1]+[M_2]=1.0$ моль/л; $[АИБН]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 70°C , CHCl_3)

M_1	M_2	r_2	$1/r_2$	Q_1	e_1
ВХ	ММА	1.97 ± 0.21	0.51	1.27	3.32
	СТ	0.92 ± 0.04	1.09	0.10	2.24
ВМХ	ММА	3.00 ± 0.34	0.33	0.81	3.24
	СТ	0.81 ± 0.03	1.25	0.10	2.27
	ВПД	0.71 ± 0.07	1.41	0.04	0.68
ВБХ	ММА	3.15 ± 0.31	0.31	0.77	3.24
ВБМХ	ММА	4.33 ± 0.36	0.23	0.55	3.18

Найденные величины параметра Q_1 (табл.2) винилхиназолонов типичны для мономеров, содержащих сопряженные связи. Характерно, что значения параметра Q_1 пар мономеров ВХ и ВМХ, ВБХ и ВБМХ при их сополимеризации с ММА коррелируют с величинами V_p и $k_p/k_o^{0.5}$ (табл.1). В то же время, для пар ВХ и ВБХ, ВМХ и ВБМХ такая корреляция отсутствует. Положительное значение параметра e_1 указывает на электроноакцепторный характер гетероциклического заместителя.

Изучение реакционной способности мономеров с 1-фталазоновым циклом в радикальной гомо- и сополимеризации проведено [2] с 2-винил-1-фталазоном (ВФ) и 2-винил-4-метил-1-фталазоном (ВМФ):



При полимеризации изучаемых соединений в CHCl_3 в интервале температур $55-70^\circ\text{C}$ исследовано влияние концентрации мономеров и инициатора АИБН на скорость процесса в пределах $0.5 - 2.0$ моль/л и $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно. Установлено, что для ВФ и ВМФ порядок реакции по мономеру составляет 1.10 ± 0.10 , а по инициатору - 0.50 ± 0.05 . Следовательно, скорость радикальной полимеризации N-винилфталазонов описывается уравнением $V_p = k \cdot [M]^a [АИБН]^{0.5}$, где $a \geq 1$, что указывает на бимолекулярный обрыв цепи.

Для определения значений $k_p/k_o^{0.5}$ найдены величины $V_{ин}$ реакции полимеризации в присутствии АИБН и ингибитора ДФПГ (табл.1).

Из сравнения кинетических параметров гомополимеризации ВФ и ВМФ видно, что электронодонорная CH_3 -группа в гетероциклическом заместителе

приводит к увеличению V_p . Данные ^1H ЯМР спектроскопии показывают, что у ВМФ по сравнению с ВФ наблюдается смещение сигналов ^1H винильной группы в область более слабого поля по сравнению с соответствующими протонами винильной группы ВФ. Это указывает на уменьшение электронной плотности $>\text{C}=\text{C}<$ связи ВМФ и увеличение её электрофильности, что должно соответствовать большей скорости роста. Последнее подтверждается изменениями кинетических параметров. Такое влияние CH_3 -группы цикла на кинетические параметры аналогично рассмотренным выше N-винилхиназолонам.

Установленные значения эффективной энергии активации процесса E_{ϕ} (табл.1) типичны для радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Относительная активность ненасыщенных производных 1-фталазонов в радикальной сополимеризации оценена на основании результатов их совместной полимеризации с ММА и СТ.

Как установлено, ВФ и ВМФ при сополимеризации со СТ, в отличие от ММА, образуют азеотропные составы. При этом ВФ и ВМФ с ММА образуют сополимеры, обогащенные метилметакрилатными звеньями во всей области состава сополимеров.

Вычисленные аналитическим методом константы и параметры сополимеризации представлены в табл.3. Константы r_1 для ВФ и ВМФ имеют близкие значения.

Таблица 3. Константы и параметры сополимеризации ненасыщенных производных 1-фталазонов с ММА ($Q_2=0.78$; $e_2=0.40$), СТ ($Q_2=1.00$; $e_2=-0.80$). ($[M_1]+[M_2]=1.0$ моль/л; $[АИБН]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 60°C , CHCl_3)

M_1	M_2	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Q_1	e_1
ВФ	ММА	0.28 ± 0.04	1.42 ± 0.11	0.70	0.40	0.80	1.36
	СТ	0.12 ± 0.02	0.81 ± 0.05	1.23	0.10	0.36	0.72
ВМФ	ММА	0.27 ± 0.06	1.65 ± 0.13	0.61	0.45	0.68	1.30
	СТ	0.24 ± 0.03	0.70 ± 0.10	1.43	0.17	0.49	0.54

Анализ значений $1/r_2$ свидетельствует о большей относительной активности ВФ и ВМФ по отношению к растущему макрорадикалу концевым звеном СТ, чем это наблюдается в случае концевой звена ММА. Для ВФ и ВМФ величины $1/r_2$ указывают на незначительное различие в реакционной способности N-винилфталазонов к полимерным радикалам с концевым звеном ММА. Величины относительной активности N-винилфталазонов к полимерным радикалам с концевым звеном СТ мало отличаются.

Параметры сополимеризации Q_1 , характеризующие резонансную стабилизацию, отвечает сопряженным

мономерам. Сравнение величин Q_1 (табл.3) ВФ и ВМФ с кинетическими параметрами гомополимеризации - значениями V_p и $k_p/k_o^{0.5}$ свидетельствует о том, что для ВМФ, содержащего в гетероцикле CH_3 -группу, проявляющую +M и +I-эффекты соответствует меньшее значение Q_1 и большие значения V_p и $k_p/k_o^{0.5}$ по сравнению с ВФ.

Положительные значения параметров сополимеризации e_1 для ВФ и ВМФ свидетельствуют о электроноакцепторном действии заместителя винилового мономера с фталазоновым циклом.

Из сравнения результатов исследования радикальной гомополимеризации N-винильных мономеров 4-хиназолонового и 1-фталазонового рядов установлено, что начальная скорость их полимеризации описывается уравнением, отвечающим кинетической схеме с бимолекулярным обрывом цепи. Величины эффективной энергии активации близки и являются типичными для виниловых соединений. Показано, что наличие CH_3 -группы в циклах приводит к повышению величин V_p . Различия в величинах V_p определяются не значениями $V_{ин}$, а отношением $k_p/k_o^{0.5}$. Из сравнения кинетических параметров полимеризации N-виниловых мономеров рядов 4-хиназолона и 1-фталазона видно, что винилхиназолонам отвечают меньшие значения V_p и $k_p/k_o^{0.5}$, а константа сополимеризации $r_1 \rightarrow 0$. Это связано, по-видимому, с боль-

шей степенью сопряжения двойной связи винильной группы и 4-хиназолонового цикла, вызванного другим по сравнению с винилфталазонами положением гетероатомов. Величины параметра e_1 как в случае N-винилхиназолонов, так и N-винилфталазонов имеет положительное значение, что свидетельствует о электроноакцепторном влиянии гетероциклического заместителя. Более высокие значения параметра e_1 для N-винилхиназолонов указывает на большую полярность $>C=C<$ связи винильного фрагмента по сравнению с N-винилфталазонами. Следовательно, полученные данные позволяют заключить, что реакционная способность исследованных N-виниловых мономеров рядов 4-хиназолона и 1-фталазона определяется характером заместителей в циклах и положением гетероатомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252с.
2. Кузнецов В.А. Синтез и радикальная полимеризация циклических N-виниламидов: Дис. ... канд.-хим.наук.- Москва. 1998. 143с.
3. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия. 1987. 254с.