

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛ- И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

В. Г. ХАРАТЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, Р. С. АСАТРЯН, М. Ц. ГАСПАРЯН,
Ф. С. КИНОЯН, Г. В. АСРАТЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IX 1988

Исследованы закономерности радикальной сополимеризации 1-метил-5-винилтетразола и его структурного изомера 2-метил-5-винилтетразола с акрилонитрилом. Определены константы сополимеризации, параметры Алфрея-Прайса, а также проведены теоретические расчеты в рамках метода ССП МО ЛКАО в полуэлектронном приближении ППДП/2. Показано, что имеет место симбатность между значениями ΔE_p и $1/r_2$.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Ранее было показано [1], что при сополимеризации с хлоропреном (ХП) присоединение радикала ХП-носителя цепи к 1-метил-5-винилтетразолу (1-МВТ) протекает значительно активнее, чем к 2-метил-5-винилтетразолу (2-МВТ). Подобное явление находится в согласии с выводом, основанным на расчетах электронной структуры винилтетразольных мономеров [2], о том, что плотность электронов на винильной связи претерпевает существенное изменение при перемещении метильной группы из положения 1 в положение 2 тетразольного кольца.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей сополимеризации указанных изомерных винилтетразолов с акрилонитрилом (АН).

Наряду с экспериментальной оценкой реакционной способности 1- и 2-МВТ проведены теоретические расчеты в рамках метода ССП МО ЛКАО в полуэлектронном приближении ППДП/2.

Экспериментальная часть

1-МВТ и 2-МВТ получены по методике [3], очищены многократной перегонкой в вакууме. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД. Константы очищенных мономеров приведены в работе [1]. АН и растворители очищали стандартными методами.

Сополимеризацию осуществляли в запаянных стеклянных ампулах при 333 К в ДМФА в присутствии ДАК (0,5 вес% от суммы мономеров), суммарная концентрация мономеров 5 моль/л. Реакционную смесь в ампулах многократно вакуумировали и под давлением азота размораживали. Давление азота в ампулах перед запаиванием составляло 266 Н/м². Процесс полимеризации прерывали при превращении не более 15%. Сополимеры выделяли и очищали двук-

ратным пересаживанием в метаноле из раствора в ДМФА. ИК спектры сняты в виде пленок на приборе UR-20 и сопоставлены со спектрами ПАН и синтезированных нами гомополимеров на основе 1- и 2-МВТ. Турбидиметрическое титрование осуществляли на приборе ФЕТ-1 с применением растворителя ДМФА и осадителя метанол—вода (80:20). Вязкость сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббеллоде в ДМФА при 293 К. Состав сополимеров определяли с помощью ИК спектроскопии. Спектры растворов сополимеров в ДМСО снимали на спектрофотометре «SPECORD-751». Калибровочные кривые $D/d = f(c)$ (d —толщина кюветы, см, c —концентрация соответствующего гомополимера, моль/л) получали для растворов поли-1-МВТ и ПАН при характеристических поглощениях 1520 и 2245 $см^{-1}$, соответственно. Разработанная методика проверена на искусственных смесях гомополимеров в ДМСО. Состав сополимеров оценивали, определяя содержание 1-МВТ или АН в навеске растворяемого образца (50 г/л) по оптическим плотностям раствора, используя калибровочные зависимости. Для сополимера 1-МВТ-АН состав определяли по поглощению звеньев как 1-МВТ, так и АН (они практически совпадают) (рис. 2, кр. 1 и 1'), для сополимера 2-МВТ-АН по поглощению звеньев АН, т. к. базовая линия поглощения 2-МВТ в области 1495 $см^{-1}$ перекрывается полосой поглощения растворителя. Константы сополимеризации γ_1 и γ_2 находили по методу Файнемана-Росса [4]. Экспериментальные данные обрабатывали на ЭВМ с помощью метода наименьших квадратов.

Обсуждение результатов

При сополимеризации 1-МВТ с АН образуется хрупкий продукт белого цвета, а сополимер 2-МВТ-АН—стеклообразный, жесткий и прозрачный. По данным ИК спектров, сополимеры содержат звенья обоих мономеров (полосы поглощения тетраэдрического кольца при 1070, 1260, 1525 $см^{-1}$, 2-МВТ при 1045, 1255, 1490 $см^{-1}$ и полоса поглощения $C \equiv N$ группы при 2235 $см^{-1}$). Нетрудно заметить, что в сополимерах наблюдается смещение характеристических полос на 5—10 $см^{-1}$ по сравнению с поглощениями соответствующих гомополимеров. Образование сополимеров подтверждается также результатами турбидиметрического титрования. Как видно из рис. 1, сополимер 1-МВТ-АН осаждается при меньшей объемной доле осадителя, что, по-видимому, связано с большей гидрофобностью 1-МВТ. Полученные сополимеры, согласно данным (η) (табл. 1), имеют высокие ММ, с увеличением содержания АН наблюдается незначительное уменьшение (η). Из данных табл. 1 видно, что при сополимеризации с АН более активным является 1-МВТ. Вид кривых состава сополимера 1-МВТ—АН (рис. 2) указывает, что в обоих случаях наблюдается образование сополимера азеотропного состава из исходной смеси, содержащей 0,85 мол. доли 1-МВТ и 0,45 мол. доли 2-МВТ. Константы сополимеризации 1-МВТ, по сравнению с 2-МВТ (табл. 2), подтверждают повышенную реакционную способность 1-МВТ. Отметим, что произве-

дение $r_1 \cdot r_2 \ll 1$, что, по-видимому, свидетельствует о склонности со-
мономеров к чередованию в макромолекулярной цепи.

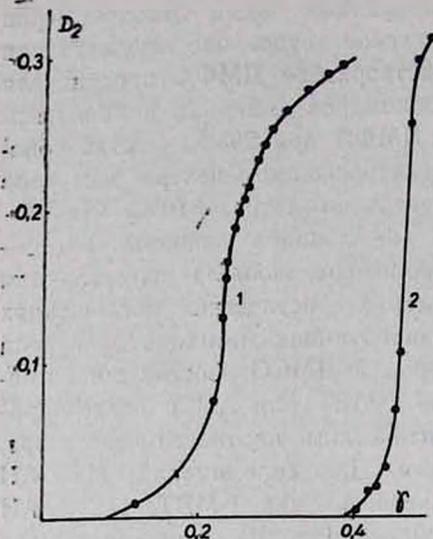


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров 1-МВТ—АН (1), 2-МВТ—АН (2), содержащие 0,68 и 0,45 мол. долей 1-МВТ и 2-МВТ, соответственно.

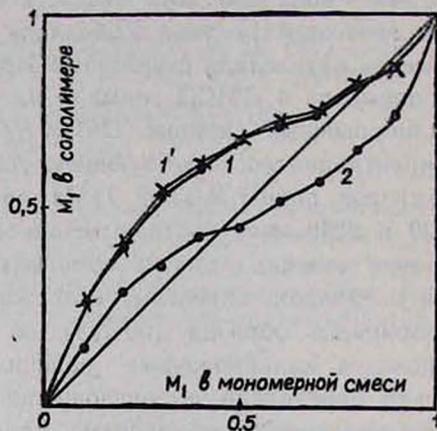


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров 1-МВТ (M_1) с АН (1, 1') и 2-МВТ (M_1) с АН (2) от состава исходной мономерной смеси.

Для объяснения относительной реакционной способности виниловых мономеров (в том числе, гетероциклических) в радикальной сополимеризации в работе [5] с помощью π -приближения Хюккеля проведены расчеты энергии локализации электрона на β -углеродном атоме винильной связи мономера (L_β), и показано наличие антибатности между L_β и активностью мономера в реакциях с полимерным радикалом ($1/r_2$). С другой стороны, реакционную способность мономера к полимерному радикалу в рамках метода ССП/МО ЛК-АО в полуэлектронном приближении ППДП/2 можно охарактеризовать величиной $\Delta E = E_R - E_M$, где E_R и E_M — полные энергии радикала и мономера, соответственно [6]. Исходя из того, что при полимеризации винилтетразолов присоединение радикала протекает через β -углеродный атом винильной группы, нами были выполнены аналогичные работе [6] расчеты величины ΔE_β для 1- и 2-МВТ. Связь величин ΔE_β и L_β можно представить следующим выражением: $\Delta E_\beta = \Delta E_\sigma - L_\beta$, где ΔE_σ — изменение электронной энергии, связанное с образованием новой σ -связи. В приближении, использованном в работе [5], величина ΔE_σ считается постоянной в ряду виниловых мономеров. Рассчитанные значения ΔE_β и величины $1/r_2$ для 1- и 2-МВТ приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что между значениями ΔE_β и активностью присоединения данного мономера к полимерному радикалу с АН концевым звеном, характеризующейся величиной $1/r_2$, наблюдается симбатность: чем выше значение ΔE_β , тем более активен мономер в реакции присоединения к полимерному радикалу.

Полученные данные еще раз подтверждают существенное влияние положения метильного заместителя в гетероцикле на относительную реакционную способность изомерных винилтетразолов.

Таблица 1

Сополимеризация 1-МВТ (M_1) и 2-МВТ (M_2) с АН

Содержание 1-МВТ в исходной смеси (M_1), мол. доли	Выход, %	Содержание звеньев 1-МВТ в сополимере, мол. доли		$[\eta]$, дл/г, в ДМФА	Содержание 2-МВТ в исходной смеси (M_2), мол. доли	Выход, %	Содержание звеньев 2-МВТ в сополимере по АН, мол. доли	$[\eta]$, дл/г, в ДМФА
		по 1-МВТ	по АН					
0,10	13,15	0,27	0,27	1,30	0,10	6,71	0,14	—
0,20	11,09	0,40	0,41	1,35	0,20	15,17	0,29	1,61
0,30	4,88	0,53	0,55	1,36	0,30	6,77	0,35	1,62
0,40	3,40	0,60	0,62	1,41	0,40	7,60	0,44	1,72
0,50	6,21	0,68	0,68	1,75	0,50	15,16	0,45	1,76
0,60	7,05	0,71	0,72	1,79	0,60	6,03	0,52	1,92
0,70	15,35	0,74	0,75	2,00	0,70	4,23	0,58	1,96
0,80	13,76	0,82	0,83	2,02	0,80	6,02	0,66	2,20
0,90	8,67	0,87	0,87	2,00	0,90	2,88	0,74	—

Таблица 2

Константы относительной активности, значения энергии ΔE_β и параметры Алфрей—Прайса изомерных винилтетразолов

M_1	M_2	r_1	r_2	ΔE_β	e	Q^*	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$
1-МВТ	АН	$0,99 \pm 0,04$	$0,068 \pm 0,05$	0,712	-0,44	1,23	14,7	0,067
2-МВТ	АН	$0,22 \pm 0,007$	$0,37 \pm 0,07$	0,708	-0,36	0,24	2,7	0,081

* Значения Q и e для АН взяты из [7] и равны 0,60 и 1,20, соответственно.

1- бվ 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՀԱՄԱՊՈՒԽԵՐՈՒՄԸ ԱԿՐԻՆՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Ն. Շ. ՄԱՑԻՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՍԱՅՐՅԱՆ, Մ. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ,
Յ. Ս. ՔԻՆՈՑԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Է. Գ. ԳԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՑԱՆ

Ուսումնասիրված են 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (1-ՄՎՏ) և նրա կառուցվածքային իզոմեր 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (2-ՄՎՏ) ակրիլոնիտրիլի հետ ուղղակալային համապոլիմերման օրինաչափությունները:

Ցայնեման-Ռոսսի մեթոդով որոշված են համապոլիմերման r_1 և r_2 հաստատունները և նրանց հիման վրա Ալֆրեյ-Պրայսի պարամետրերը:

1-ՄՎՏ և 2-ՄՎՏ ռեակցիոնունակության փորձնական գնահատմանը զուգահեռ կատարված են տեսական հաշվարկներ SCF MO LCAO մեթոդի սահմաններում կիսաէլեկտրոնային CNPO/2 մոտավորությամբ: ΔE_β և $1/r_2$ արժեքների միջև գոյություն ունի սիմբատություն:

COPOLYMERIZATION OF 1- AND 2-METHYL-5-VINYLTETRAZOLES WITH ACRYLONITRILE

V. H. KHARATIAN, N. Sh. MAILIAN, R. S. ASATRIAN, M. Ts. GASPARIAN,
F. S. KINOYAN, G. V. HASRATIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The regularities of copolymerization of 1-methyl-5-vinyltetrazole (1-MVT) and its structural isomer 2-methyl-5-vinyltetrazole (2-MVT) with acrylonitrile (AN) have been studied. Copolymerization constants r_1 and r_2 have been determined by Finemann--Ross method: $r_1 = 0,99 \pm 0,04$, $r_2 = 0,068 \pm 0,05$ for 1-MVT--AN couple and $r_1 = 0,22 \pm 0,07$, $r_2 = 0,37 \pm 0,07$ for 2-MVT--AN couple. Alfrey-Price parameters have been estimated, as well. Besides that experimental estimation of the reactivity of 1-MVT and 2-MVT the theoretical calculation using SCF MO L CAO semiempirical method has been carried out. The correlation between ΔE_p and $1/r_2$ values has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Асратян Г. В., Симонян Л. Х., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 491.
2. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Маилян Н. Ш., Асратян Г. В., Бубель О. Н., Рахманько Е. М., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 751.
3. Ненгу Р. А. — Pat. 3351627 (USA) — РЖХим, 1969, 23Н231П.
4. Финетан М., Росс С. Д. — J. Polym. Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.
5. Андреева Л. И., Барановский В. Ю., Кабанов В. А. — Вестник МГУ, Химия, 1986, № 4, с. 417.
6. Асатрян Р. С., Абронин И. А. — Вестник МГУ, Химия, 1980, № 6, с. 584.
7. Хем Д. — Сополимеризация. М., Химия, 1971, с. 603.