



В продолжение исследований по синтезу сополимеров на основе 5-винилтетразолов [1, 2] в настоящей работе проведено изучение радикальной сополимеризации 1-метил-5-винилтетразола (1-МВТ) со стиролом. В литературе известны сополимеры 2-метил-5-винилтетразола (2-МВТ) [3] и 5-винилтетразола (ВТ) со стиролом [4]. Полученные нами экспериментальные данные сопоставлены с квантовохимическими расчетами и спектральными параметрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  5-винилтетразолов.

### Обсуждение результатов

Образование сополимеров доказано ИК спектроскопически и одинаковым составом нескольких фракций. В ИК спектрах присутствуют характеристические поглощения звеньев обоих мономеров (полосы поглощения тетразольного кольца 1040, 1185, 1530  $\text{см}^{-1}$ , полосы бензольного кольца 780, 1495, 1605  $\text{см}^{-1}$ ). Сополимеры, содержащие большое количество стирола—жесткие и прозрачные, а при увеличении в составе сополимеров звеньев 1-МВТ они становятся хрупкими и порошкообразными.

Характеристические вязкости сополимеров возрастают при увеличении содержания звеньев 1-МВТ в сополимерах (табл. 1). Сополимеры с наиболее регулярной структурой образуются из исходной мономерной смеси, содержащей 0,50 мол. долей 1-МВТ, при этом вероятность образования диад  $m_1-m_2$  наибольшая (табл. 2).

Экспериментальные данные сополимеризации приведены в табл. 1. На их основании были рассчитаны относительные реакционные активности сомономеров  $r_1$  и  $r_2$  и параметры Алфрея-Прайса для 1-МВТ (для стирола  $e = -0,8$ ,  $Q = 1$ ) (табл. 3).

Таблица 1  
Данные сополимеризации 1-МВТ ( $M_1$ ) со стиролом в ДМФ при 60°,  
[ДАК] = 0,5 масс. % (от суммы мономеров)

Состав исходной смеси мол. доли $M_1$	Выход, %	Содержания, %	Содержание 1-МВТ в сополимере, мол. доли		$[\eta]$ для в ДМФ
			$m_1$ , по элем. анализу	$m_1$ , по ИК 1.30 $\text{см}^{-1}$	
0,10	10,8	17,18	0,31	—	0,44
0,30	10,3	20,58	0,31	0,39	0,61
0,50	9,0	28,28	0,54	0,54	1,07
0,70	3,9	35,12	0,68	0,69	1,15
0,90	9,9	37,70	0,73	0,70	1,58

1-МВТ проявляет высокую реакционную способность при сополимеризации со стиролом ( $1/r_2 = 3,57$ ) по сравнению с другими винилазолами [4] и, в частности, с 2-МВТ и ВТ (табл. 3). Ранее нами было показано, что 1-МВТ проявляет высокую реакционную способность по сравнению с 2-МВТ и при сополимеризации с хлоропреном [1] и акрилонитрилом [2].

Значение полярного фактора для 1-МВТ ( $e = 0,55$ ) указывает на электроноакцепторные свойства тетразольного заместителя при двойной связи. Акцепторный  $\pi$ -индукционный эффект тетразольного кольца [5] поляризует двойную связь винильного фрагмента таким образом, что на  $\beta$ -углеродном атоме образуется положительный заряд, что, согласно [6], увеличивает ее активность к стирольному макро-радикалу.

Таблица 2  
 Параметры микроструктуры гополимеров 1-МВТ ( $M_1$ )—стирол

Соотношение мономеров в исходной смеси, $M_1 : M_2$	Средние длины последовательностей		Параметр блокности $K$	Вероятность образования диад		
	$l_1$	$l_2$		$m_1 - m_1$	$m_1 - m_2$	$m_2 - m_2$
1:9	1,03	2,26	70,04	0,014	0,218	0,550
3:7	1,24	1,65	71,38	0,084	0,345	0,225
1:1	1,57	1,28	68,71	0,200	0,351	0,098
7:1	2,33	1,12	60,00	0,386	0,290	0,035
9:1	6,12	1,03	55,32	0,716	0,139	0,004

Таблица 3  
 Константы сополимеризации 5-винилтетразолов ( $M_1$ ) со стиролом и параметры Алфрея-Прайса

$M_1$	$r_1$	$r_2$	$1/r_2$	$e_1$	$Q_1$	Литература
2-МВТ	0,77	1,18	0,85	-0,49	0,66	[3]
ВТ	0,31	0,78	1,28	0,39	0,49	[4]
1-МВТ	0,57	0,28	3,57	0,55	1,21	данные настоящей работы

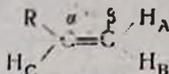
Эти данные подтверждаются квантовохимическими расчетами [7] и спектральными параметрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  5-винилтетразолов (табл. 4). При сопоставлении химических сдвигов (ХС)  $\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\beta$  атомов винильного фрагмента для 1-МВТ с таковыми в других винилазолах [4], в частности, для ВТ и 2-МВТ (табл. 4), видно, что если в ВТ и 2-МВТ сигнал  $\text{C}_\alpha$  находится в слабом поле, а  $\text{C}_\beta$  — в сильном, то у 1-МВТ  $\text{C}_\alpha$  атом более экранирован, чем  $\text{C}_\beta$ . Из табл. 4 видно, что существует симбатность между  $\Delta\delta$  разностью ХС  $\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\beta$  атомов и реакционной способностью винильной группы по отношению к стирольному радикалу ( $1/r_2$ ): чем больше  $\Delta\delta$ , тем выше значение  $1/r_2$ .

Анализ ПМР спектров 5-винилтетразолов показал, что замена атома водорода на метильную группу в положении 1 или 2 тетразольного кольца приводит к закономерному сдвигу сигналов протонов  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_\gamma$  винильной группы в сильное поле (табл. 4). Но взаимосвязь между ХС  $\text{H}_\beta$  и активностью винильной группы по отношению к стирольному радикалу, которая найдена в [4], нами не замечена.

Как известно, реакционная способность мономера при сополимеризации во многом обусловлена термодинамической стабильностью образующегося промежуточного радикала. Последняя, в свою очередь, коррелирует с величиной спиновой плотности  $\rho$  на реакционном центре [8], которая отражает степень делокализации неспаренного электрона по системе сопряжения в мономерном звене. Методом ППДП/2 нами были рассчитаны значения спиновой плотности на реакционном центре—C $\alpha$  атоме для радикалов ВТ, 1- и 2-МВТ. Для простоты расчетов радикал—носитель роста цепи с концевым стирольным звеном был смоделирован атомом Н.

Таблица 4

Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  5-винилтетразолов



Мономер	R	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.						
		C $\alpha$	C $\beta$	[ $\Delta\delta$ ]	C $\text{цикл}$	H $_A$	H $_C$	H $_B$
1-МВТ		116,98	124,95	7,97	151,66	6,35	6,90	5,86
ВТ		123,64	119,61	5,03	163,94	6,52	7,20	5,95
2-МВТ		123,26	121,82	1,44	153,5	6,30	6,82	5,65

Относительно низкое значение  $\rho$  для 1-МВТ ( $\rho = 0,461$ ) по сравнению с таковыми для ВТ ( $\rho = 0,480$ ) и 2-МВТ ( $\rho = 0,482$ ) говорит о высокой степени делокализации неспаренного электрона по системе сопряжения между тетразольным кольцом и винильным фрагментом в 1-МВТ. Это полностью согласуется с высоким значением фактора сопряжения  $Q = 1,21$  для 1-МВТ.

Таким образом, замена атома водорода в положении 1- или 2-тетразольного кольца на метильную группу существенно влияет на условия сопряжения в системе и тем самым на реакционную способность винильной группы при сополимеризации 5-винилтетразолов со стиролом.

Авторы выражают глубокую признательность Шахатуни А. Г. за содействие и обсуждение результатов.

#### Экспериментальная часть

1-МВТ получен по методике [9]. Константы очищенного мономера приведены в работе [1]. Стирол и растворители очищали и сушили

стандартными методами. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе «ЛХМ-8МД».

Сополимеризацию осуществляли в запаянных стеклянных ампулах при 60°, в ДМФ, в присутствии ДАК (0,5% 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 200 мм рт.ст. Процесс полимеризации прерывали при превращении 10%. Сополимеры выделяли и очищали двукратным переосаждением в метаноле из раствора в ДМФ.

Вязкости сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде в ДМФ при 20°. Параметры микроструктуры синтезированных сополимеров были оценены известными приемами [10].

ИК спектры сняты в виде пленок на КВг на приборе «UR-20» и сопоставлены со спектрами гомополимеров стирола и 1-МВТ. Состав сополимеров определяли с помощью элементного анализа и ИК спектроскопии. Результаты практически совпадают (табл. 1). Спектры растворов сополимеров в ДМСО (50 г/л) снимали на спектрофотометре «Specord-75IR». Состав сополимеров оценивали по поглощению звеньев 1-МВТ в области 1530 см<sup>-1</sup>. ПМР спектры снимали на спектрометре «Perkin-Elmer-12В» с рабочей частотой 60 МГц в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C регистрировались на спектрометре «Jeol FX-100» в CD<sub>3</sub>OD при 25°. Внутренним стандартом служил ГМДС. Точность измерения ХС ± 0,05 м.д. Отнесение сигналов проведено методом двойного резонанса <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>(H).

Константы сополимеризации  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  находили по методике Файнмана-Росса [11]. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью метода наименьших квадратов.

## 1-ՄԵՔԻԼ-5-ՎԻՆԻԼՏԵՏԻՐԱԶՈՒԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՀԱՄԱԳՈՒԹՅԵՐՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈՒԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԿԱՌԱՏՅԱՆ, Ե. Շ. ՄԱՅԻԼՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՍԱՏԵՅԱՆ, Յ. Ք. ՔԻՆՈՅԱՆ,  
Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Է. Գ. ԳԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (1-ՄՎՏ) ռադիկալային համապոլիմերման օրինաչափով ընկնող ստիրոլի հետ: Որոշված են համապոլիմերման հաստատունները և Ալֆրեյ-Պրայսի պարամետրերը:

1-ՄՎՏ համեմատած այլ վինիլազոլների, մասնավորապես 5-վինիլտետրազոլի և 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի հետ, ցուցաբերում է բարձր ռեակցիոնունակություն ստիրոլային ռադիկալի նկատմամբ:

Ստացված փորձնական տվյալները համեմատվել են 5-վինիլտետրազոլների քվանտաքիմիական հաշվարկների և ՄՄՌ <sup>13</sup>C և <sup>1</sup>H սպեկտրալ պարամետրերի հետ:

# RADICAL COPOLYMERIZATION OF 1-METHYL-5-VINYLTETRAZOLE WITH STYRENE

V. H. KHARATIAN, N. Sh. MAILIAN, R. S. ASSATRIAN, F. S. KINOYAN,  
O. V. HASRATIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The copolymerization of 1-methyl-5-vinyltetrazole with styrene has been investigated. The copolymerization constants  $r_1$  and  $r_2$ , as well as Alfrey-Price parameters ( $Q$ ,  $e$ ) have been calculated.

1-MVT has high reactivity towards styrene radical as compared on other vinylazoles as well as 5-vinyltetrazole and 2-methyl-5-vinyltetrazole.

The experimental data have been compared with the quantum chemical calculations and with NMR  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  spectrum parameters.

## 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., Маиллян Н. Ш., Асатрян Р. С., Гаспарян М. Ц., Киноян Ф. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 736.
3. Wouters J., Smets O. — *Macromol. Chem.*, 1982, v. 183, p. 1861.
4. Круглова В. А., Анненков В. В., Бузилова С. Р. — ВМС, Б, 1986, т. 28, № 4, с. 257.
5. Сигалов М. В., Калабин Г. А., Пройдаков А. Г., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 12, с. 26767.
6. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, с. 199.
7. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Маиллян Н. Ш., Асратян Г. В., Бубель О. Н., Рахманко Е. М., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 751.
8. Асатрян Р. С., Абронин И. А. — Вестник МГУ, М., Химия, 1980, № 6, с. 584.
9. Пат. 3351627 (1967), США/Генри Р. А. — РЖХим. 1969, 23Н231П.
10. Ушков С. Н., Миценгдлер С. П., Шрайхмен Г. А. — Усп. хим., 1950, т. 19, вып. 3, с. 265.
11. Fineman M., Ross S. D. — *J. Polym. Sci.*, 1950, v. 5, № 2, p. 259.