

## ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64; 542.952

### РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, С. С. МАРТИРОСЯН и С. Г. МАЦОЯН

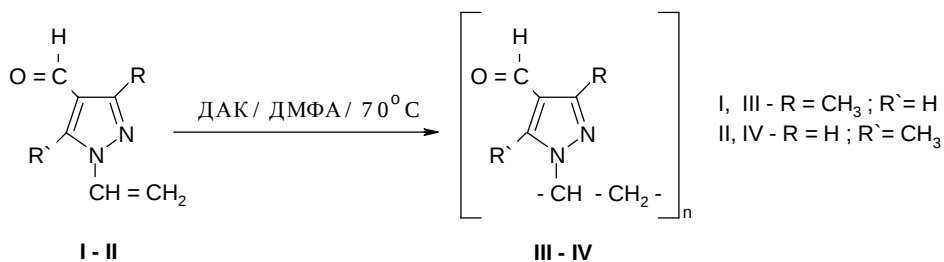
Институт органической химии НАН Республики Армении, Ереван

Поступило 20 VII 2004

Рассмотрены закономерности радикальной полимеризации и сополимеризации 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов в растворе диметилформамида в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты при 70°C. Присутствие метильной группы в цикле в зависимости от положения увеличивает или уменьшает р,π-сопряжение, что в свою очередь приводит к различным активностям мономеров при радикальной полимеризации.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылки 15.

Радикальной полимеризацией 1-винилпиразолов и их 3- и 5-метилзамещенных занимались многие авторы [1-3], но в их работах не рассмотрено влияние положения метильной группы в пиразольном кольце на процесс полимеризации мономеров этого ряда. Нами были рассмотрены закономерности радикальной полимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразола ( $R/R' = \text{CH}_3/\text{H}$ ) и 1-винил-5-метил-4-формилпиразола ( $R/R' = \text{H}/\text{CH}_3$ ) в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) при 70°C.



Гомополимеризация изучена методом ГЖХ согласно работе [4]. Перед началом полимеризации реакционная смесь несколько раз подвергалась дегазации методом охлаждения жидким азотом (кислород ингибирует процесс полимеризации). Концентрация мономера 1 *моль/л*, концентрация инициатора (ДАК) 0,01 *моль/л*.

Как видно из рис.1, в процессе радикальной полимеризации в одинаковых условиях мономеры проявляют разные реакционные способности:  $R/R'=H/CH_3 > R/R'=CH_3/H$ .

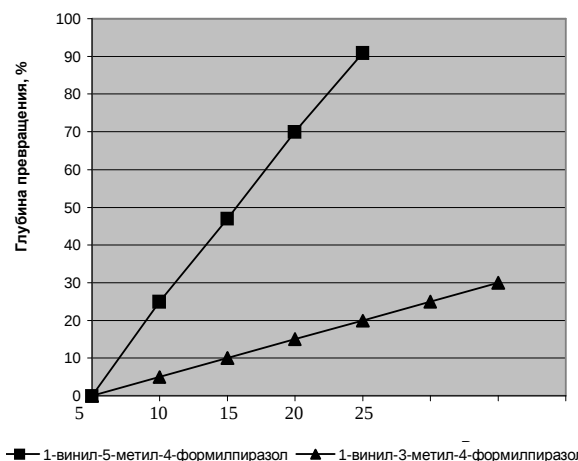


Рис. 1. Кинетические кривые гомополимеризации 1-винил-4-формилпиразолов в ДМФА при 70°C, концентрация мономера [M] 1 *моль/л*, концентрация инициатора [I] 0,01 *моль/л*.

Для объяснения этого явления нами были исследованы ЯМР спектры вышеуказанных мономеров (табл.1).

Из табл.1 видно, что в мономере II, который при полимеризации проявляет большую активность, C $\beta$  атом двойной связи дезэкранирован и хим. сдвиг перемещен в более слабое поле, а атом C $\alpha$  экранирован, из чего следует, что, согласно работе [5], электронная плотность  $\pi$ , $\pi$ -сопряжения между пиразольным кольцом и двойной связью смещена, что в свою очередь приводит к повышению электрофильности двойной связи и облегчению образования первичных радикалов. Так как сопряжение, увеличивая реакционную способность мономеров, оказывает противоположное действие на радикалы (правило антибатности), то активный мономер II в процессе полимеризации дает малоактивный радикал.

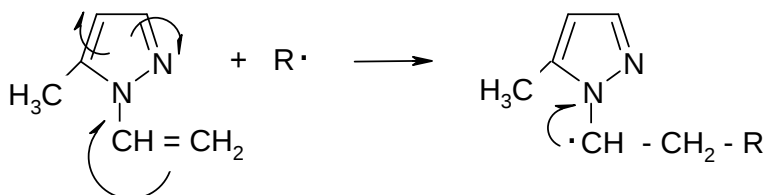
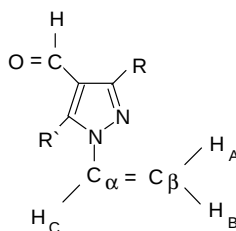


Таблица 1

**Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  1-винил-4-формил-3-метил-  
и 1-винил-4-формил-5-метилпиразолов**



| R/R'               | Хим. сдвиги $^1\text{H}$ , $\delta$ ,<br>м. д. |                |                | Хим. сдвиги $^{13}\text{C}$ ,<br>$\delta$ , м. д. |                                 |                                                                 |                  |                  |                  |
|--------------------|------------------------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
|                    | H <sub>A</sub>                                 | H <sub>B</sub> | H <sub>C</sub> | C <sub><math>\alpha</math></sub>                  | C <sub><math>\beta</math></sub> | C <sub><math>\alpha</math>-C<sub><math>\beta</math></sub></sub> | C <sub>3</sub> * | C <sub>4</sub> * | C <sub>5</sub> * |
| CH <sub>3</sub> /H | 5,68                                           | 4,90           | 7,08           | 131,96                                            | 102,36                          | 29,60                                                           | 150,91           | 122,20           | 132,91           |
| H/CH <sub>3</sub>  | 5,82                                           | 5,04           | 7,16           | 128,21                                            | 104,52                          | 23,69                                                           | 141,80           | 121,81           | 141,92           |

катом цикла

В соответствии с изложенным, менее активный мономер **I** должен полимеризоваться быстрее, чем более активный мономер **II**. Следовательно, наблюдаемый порядок активности мономеров **I** и **II** в гомолитической полимеризации не связан прямо с эффектом сопряжения в N-винильной группе. По-видимому, важную роль на стадии роста цепи играют пространственные (энтропийные) факторы: ослабление р,π-сопряжения вызвано одним и тем же эффектом, а именно, искажением копланарности мономера при наличии заместителей в пиразольном цикле [6-9].

Нами были рассмотрены кинетические данные радикальной полимеризации 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов. Гомополимеризация изучалась dilatометрически в растворе ДМФА в температурном интервале 60-80 °С, с предварительной дегазацией реакционной смеси в вакууме при многократном замораживании в жидком азоте до остаточного давления  $1\text{-}2 \times 10^{-2}$  гПа. Концентрация мономеров изменялась в интервале 1-3 моль/л, концентрация инициатора (ДАК) 0,0049-0,019 ммоль/л (рис.2,3).

Полимеры осаждали ацетоном и очищали в экстракторе. Время истечения раствора полимера определяли в ДМФА при 20 °С и рассчитывали характеристическую вязкость общепринятым способом.

Для определения порядка реакции полимеризации относительно концентрации мономера были поставлены опыты при различных начальных концентрациях в ДМФА в строго определенных условиях (отсутствие кислорода).

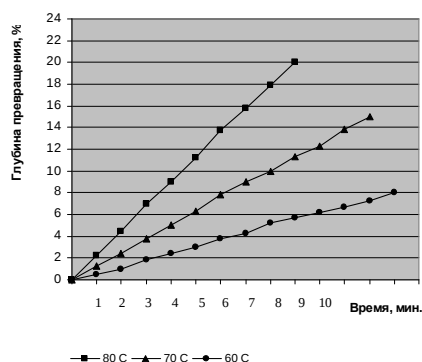


Рис. 2. Начальные стационарные скорости полимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразола при 80, 70, 60 °C, концентрация мономера  $[M] = 1 \text{ моль/л}$ , концентрация инициатора  $[I] = 0,01 \text{ моль/л}$ .

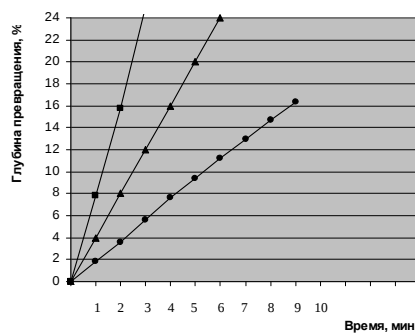


Рис. 3. Начальные стационарные скорости полимеризации 1-винил-5-метил-4-формилпиразола при 80, 70, 60 °C, концентрация мономера  $[M] = 1 \text{ моль/л}$ , концентрация инициатора  $[I] = 0,01 \text{ моль/л}$ .

Нами изучена также зависимость скорости полимеризации винилпиразолов от начальной концентрации иницирующего агента. Скорость полимеризации, как и в случае обычных винильных мономеров [10], пропорциональна концентрации инициатора в  $1/2$  степени, что является следствием обрыва реакционных цепей взаимодействием макромолекулярных радикалов (бимолекулярный обрыв). Таким образом, общая скорость полимеризации 1-винил-формилпиразолов пропорциональна концентрации мономера ( $[M]$ ) в первой степени и концентрации инициатора ( $[I]$ ) в  $1/2$  степени, что характерно для радикальной полимеризации большинства мономеров [2,10-12], особенно на начальной стадии процесса.

Величины эффективной константы скорости полимеризации  $k_{\text{эф}}$  при 60; 70 и 80 °C, вычисленные из начальных стационарных скоростей полимеризации  $R/R' = \text{CH}_3/\text{H}$  и  $R/R' = \text{H}/\text{CH}_3$  пиразолов в ДМФА в присутствии ДАК (рис.2,3), соответственно равны  $k^{60} = 2,3 \times 10^{-4}$ ,  $k^{70} = 5,2 \times 10^{-4}$ ,  $k^{80} = 6,9 \times 10^{-4}$  и  $k^{60} = 1,3 \times 10^{-3}$ ,  $k^{70} = 2,7 \times 10^{-3}$ ,  $k^{80} = 5,4 \times 10^{-3} \text{ моль/л}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Из температурной зависимости  $k$  определена эффективная энергия активации процесса полимеризации для  $R/R' = \text{CH}_3/\text{H}$   $E = 18,4$  и для  $R/R' = \text{H}/\text{CH}_3$   $E = 16,8 \text{ ккал/моль}$ .

Поливинилформилпиразолы представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые только в диполярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА). Характеристическая вязкость полимера  $[\eta]$  колеблется в пределах 0,3-0,52 дЛ/г.

Термогравиметрический анализ (ТГА) поли-1-винил-3-метил- и поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразолов показал, что они существенно отличаются по термическому поведению. По ТГ-кривым для поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола видно, что после незначительной потери (1,45% при 180 °C) наблюдается увеличение массы образца, достигающее максимального значения (3,03%) при 245 °C. Увеличение массы по кривым ДТА начинается при 180 °C и имеет экзотермический характер. Проведенное нами изотермическое исследование в интервале температур 160-240 °C с последующим анализом ИК спектров

термообработанных образцов поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола позволило установить наличие окислительного процесса. Сопоставление спектров образцов поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола до и после термообработки в кислородсодержащей среде показало появление поглощения в области  $1710\text{ см}^{-1}$ , характерного для карбоксильных групп. Неизменность остальных полос поглощения дает основание предполагать, что окисляющимся центром в молекуле является формильная группа. Следует отметить отсутствие карбоксильной группы для образцов поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразола, термообработанных в вакууме.

Примечательно, что в ИК спектрах поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразола уже присутствуют полосы, характерные для карбоксильных групп. Вероятно, легкое окисление формильных групп в поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразоле и приводит к существенному изменению его термического поведения по сравнению с поли-1-винил-3-метил-4-формилпиразолом. Например, при тех же температурах ( $180$  и  $245^\circ\text{C}$ ) потери массы для образца поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразола составляют  $6,4$  и  $15,5\%$ , соответственно. Следовательно, выделение и хранение поли-1-винил-5-метил-4-формилпиразола необходимо проводить в средах, исключающих доступ кислорода.

Как уже было сказано, при гомополимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразол мало активен по сравнению с 1-винил-5-метил-4-формилпиразолом, поэтому интересно было изучить их совместную полимеризацию. Результаты исследования указывают на их различные активности и в процессе сополимеризации. На рис. 4 приведены кинетические кривые расхода отдельных изомеров при совместной полимеризации их эквимольной смеси ( $50:50$ ) в ДМФА при  $70^\circ\text{C}$ , концентрация смеси мономеров  $1\text{ моль/л}$ , концентрация инициатора (ДАК)  $0,01\text{ моль/л}$ . Содержание изомеров в сополимере определялось косвенно (по убыли их концентрации в реакционной смеси) методом ГЖХ [4]. Приведенные кривые свидетельствуют о большей активности 5-метилизомера.

С целью количественной оценки активностей 3-метил- и 5-метилизомеров в реакции сополимеризации, по данным табл.2, определялись константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  методом пересечения прямых Майо-Льюиса [13]. Концентрация смеси в ДМФА  $1\text{ моль/л}$ , концентрация инициатора  $0,01\text{ моль/л}$ , температура  $60^\circ\text{C}$ , глубина превращения ( $12\%$ ). По пересечению функций  $r_1=f(r_2)$  определено:  $r_1=0,086$ ,  $r_2=3,90$ . Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси приведена на рис.5. Кривая указывает на то, что при любом соотношении изомеров сополимер обогащен звеньями 5-метилизомера.

Таблица 2

Экспериментальные данные сополимеризации 1-винил-3-метил-4-формилпиразола ( $M_1$ ) с 1-винил-5-метил-4-формилпиразолом ( $M_2$ ) в растворе ДМФА при 60°C,  $[M_1] + [M_2] = 1$  моль/л,  $[I] = 0,01$  моль/л

| Исходное<br>соотношение<br>$M_1 : M_2$ | Исходное<br>соотношение<br>$[M_1] : [M_2]$ | $[M_1] / [M_2]$ | $[m_2] / [m_1]$ | $r_1$       | $r_2$      |
|----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|------------|
| 80 : 20                                | 79,75 : 20,25                              | 3,938           | 1,622           | 0,03        | 3,2        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,05        | 3,7        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,07        | 4,2        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,10        | 4,9        |
|                                        |                                            |                 |                 | <u>0,15</u> | <u>6,2</u> |
| 70 : 30                                | 69,66 : 30,34                              | 2,295           | 2,281           | 0,03        | 3,3        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,05        | 3,5        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,07        | 3,8        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,10        | 4,2        |
|                                        |                                            |                 |                 | <u>0,15</u> | <u>4,7</u> |
| 60 : 40                                | 59,50 : 40,50                              | 1,469           | 3,985           | 0,03        | 4,6        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,05        | 4,8        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,07        | 5,0        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,10        | 5,2        |
|                                        |                                            |                 |                 | <u>0,15</u> | <u>5,7</u> |
| 50 : 50                                | 50,00 : 50,00                              | 1,000           | 4,518           | 0,03        | 3,7        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,05        | 3,8        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,07        | 3,85       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,10        | 3,95       |
|                                        |                                            |                 |                 | <u>0,15</u> | <u>4,1</u> |
| 40 : 60                                | 39,75 : 60,25                              | 0,659           | 6,695           | 0,03        | 3,8        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,05        | 3,85       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,07        | 3,9        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,10        | 4,0        |
|                                        |                                            |                 |                 | <u>0,15</u> | <u>4,1</u> |
| 30 : 70                                | 29,49 : 70,51                              | 0,418           | 8,280           | 0,03        | 3,04       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,05        | 3,06       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,07        | 3,09       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,10        | 3,13       |
|                                        |                                            |                 |                 | <u>0,15</u> | <u>3,2</u> |
| 20 : 80                                | 19,24 : 80,76                              | 0,238           | 11,143          | 0,03        | 2,4        |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,05        | 2,44       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,07        | 2,45       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,10        | 2,47       |
|                                        |                                            |                 |                 | 0,15        | 2,5        |

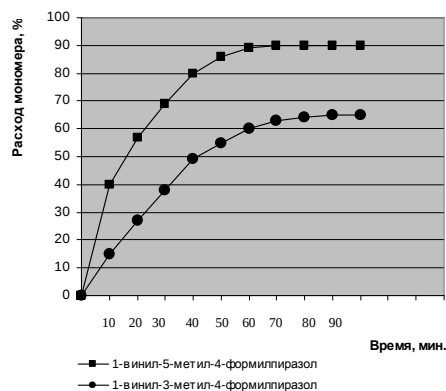


Рис. 4. Кинетические кривые расходов 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-формилпиразолов при сополимеризации их эквимольной смеси при 70°C.  $[M1]+[M2]=1$  моль/л,  $[I]=0,01$  моль/л.

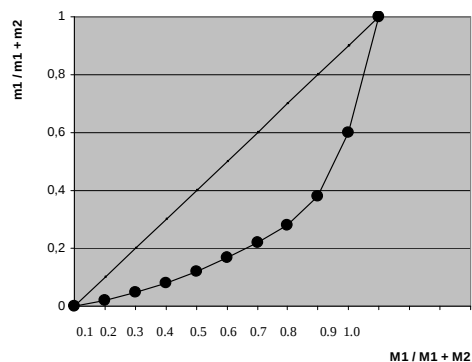


Рис. 5. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси.

Анализ данных по константам сополимеризации позволяет вычислить значения относительных активностей мономеров относительно полимерного радикала, рассматривая обратную величину константы сополимеризации ( $1/r$ ). Найдено:

$$1/r_1 = k_{1:2} / k_{1:1} = 11,62 \text{ для 3-метилизомера}$$

$$1/r_2 = k_{2:1} / k_{2:2} = 0,25 \text{ для 5-метилизомера,}$$

из чего следует, что 5-метилизомер проявляет большую активность по отношению как к собственному полимерному радикалу, так и к полимерному радикалу 3-метилизомера. Вследствие этого полимерная цепь обогащена звеньями 1-винил-5-метил-4-формилпиразола. Значение произведения  $r_1 r_2 = 0,33$  указывает на некоторую тенденцию чередования.

### Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "Specord", в тонком слое и в таблетках с KBr, спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  – на приборе "Varian Mercury-300", в  $(CD_3)_2SO$ , внутренние стандарты ГМДС и  $CCl_4$ , соответственно. ГЖХ анализ проводился на приборе "ЛХМ-8МД", колонка длиной 1 м, заполненная инертном AW-HMDS, пропитанным 10% Carbowax-20M, скорость газ-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора 220°C, испарителя – 200°C.

ТГА полимеров на воздухе осуществлен на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей, при скорости нагрева 5°C/мин, в интервале 20-500°C, с навеской полимерных образцов около 50 мг.

Вискозиметрические измерения полимеров проведены в вискозиметре Уббелоде. Изотермическое нагревание полимеров проведено в запаянных ампулах (среда – воздух или вакуум  $10^{-2}$  мм рт ст) в течение 1 ч при соответствующей температуре.

Синтез мономеров осуществлен по известной методике, изложенной в работах [14,15].  
 $R=CH_3/R'=H$  (I) – т.кип. 74-75°C/1 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,5620,  $d_4^{20}$  1,1625, плотность полимера 1,2671.

$R=H/R'=CH_3$  (II) – т.кип. 80-81°C/1 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,5680,  $d_4^{20}$  1,1880, плотность полимера 1,2949.

Кинетика гомополимеризации мономеров в ДМФА исследовалась dilatометрически (с предварительной дегазацией реакционной смеси в вакууме при многократном замораживании в жидком азоте до остаточного давления  $10^{-2}$  рПа) на начальных степенях превращения, с использованием ДАК в качестве инициатора. Концентрация мономеров изменялась в интервале 1-3, концентрация инициатора – в интервале 0,004-0,01 моль/л. Процесс проводился до 10-15 вес.% конверсии мономеров. Определено также время истечения растворов поливинилформилпиразолов в ДМФА при 20°C и рассчитана характеристическая вязкость общепринятым методом.

### ՊԻՐԱԶՈԼԱՅԻՆ ՕՂԱԿՈՒՄ ՄԵԹԻԼ ԽՄԲԻ ԴԻՐՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-ՎԻՆԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ԿՐԿՆԱԿԻ ԿԱՊԻ ԲԵՎԵՌԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ս. Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Պիրազոլային օղակում մեթիլ խմբի դիրքի ազդեցությունը այս շարքի մոնոմերների պոլիմերման պրոցեսի վրա պարզելու համար ուսումնասիրվել են 1-վինիլ-4-ֆորմիլպիրազոլների ռադիկալային պոլիմերման և համապոլիմերման օրինաչափությունները՝ դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում, ազո-*p*-հիդրաքսիազոլի ներկայությամբ և 70°C պայմաններում: 1-Վինիլ-4-ֆորմիլպիրազոլի ցիկլ մեթիլ խմբի ներմուծումը, կախված տեղակայումից, մեծացնում կամ փոքրացնում է  $p, \pi$ -գուգորդումը, որն էլ իր հերթին բերում է նրան, որ ռադիկալային պոլիմերման ժամանակ մոնոմերները ցուցաբերում են տարբեր ակտիվություններ:

### THE RADICAL POLIMERIZATION AND COPOLIMERIZATION OF 1-VINYL-4-FORMILPYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, S. S. MARTIROSYAN and S. G. MATSOYAN

With intantion of fixing the effect of replacement of methyl groups in the pyrazole's ring in process of polimerization of monomers of this group, were examine orders of radical polimerization and copolimerization of 1-vinyl-4-formilpyrazoles in the solution of DMFA in the presence of DAA ( $t = 70^\circ\text{C}$ ). The presence of methyl groups in the pyrazole's ring in depence of their replacement enlarges or diminishs the  $p, \pi$ -equality. So monomers are expressing different activities in the process of radical polimerization.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Гзырян А.Г., Даниелян В.А., Сардарян А.Е., Егоян Р.В., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1983, т 36, №4, с.234.
- [2] *Скушников А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г.* // ВМС, 1985, т 27, Б – №9, с.705.
- [3] *Шаталова Г.И., Преображенский С.А., Гридчин С.А., Кузнецов В.А., Иванков В.И.* // ВМС, 1991, т 33, Б - №1, с.21.
- [4] *Макарова К.А., Воробьев Л.Н., Николаев А.Н., Скуда Е.* // ВМС, 1968, Б – №10, с.757.
- [5] *Сигалов М.В., Калабин Г.А., Пройдаков А.Г., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, №12, с.2676.
- [6] *Трофимов Б.А., Сигалов М.В., Бжезовский В.М., Калабин Г.А., Михалева А.И., Васильев А.Н.* // ХГС, 1978, №3, с.350.
- [7] *Трофимов Б.А., Михалева А.И., Васильев А.Н., Сигалов М.В.* // ХГС, 1978, №1, с.54.
- [8] *Трофимов Б.А., Калабин Г.А., Бжезовский В.М., Гусарова И.К., Кушнарев Д.Ф., Амосова С.В.* // Сб. "Реакционная способность органических соединений", Изд. Тартуского ин-та, 1974, 19, с.365.
- [9] *Калабин Г.А., Трофимов Б.А., Бжезовский В.М., Кушнарев Д.Ф., Амосова С.В., Гусарова И.К., Альперт М.Л.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, №3, с.576.
- [10] *Багдасарян Х.С.* Теория радикальной полимеризации, 1969, с.164.
- [11] *Татарова Л.А., Бармин А.А., Разводовский Е.Ф., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрин Н.Ф., Ениколопан Н.С.* // ВМС, 1982, т 24, А – №10, с.2205
- [12] *Скушников А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г.* // ВМС, 1977, т 19, Б – №5, с. 372.
- [13] *Тейдзи Ц.* Реакции получения синтетических полимеров, М., Госхимиздат, 1963, с.72.
- [14] *Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Паносян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1986, т 39, №8, с.511.
- [15] *Кост Я.Н.* Общий практикум по органической химии. М., Мир, 1965, с.312.