

УДК 541.64:547.759.32

ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

В.М. Сутягин, А.А. Ляпков, О.В. Ротарь

Томский политехнический университет

E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

Найдены корреляционные соотношения между энергией активации полимеризации непредельных производных карбазола и рядом параметров, зависящих от строения мономеров, что дает возможность предсказания реакционной способности неизученных соединений.

Ключевые слова:

Непредельные производные карбазола, параметры реакционной способности, энергии активации, химические сдвиги, энергии локализации.

Key words:

Unsaturated derivative of a carbazole, parameters reactivity, activation energy, chemical shift, allocation energy.

Введение

Зависимость реакционной способности винильных соединений от их структуры рассматривается в химии полимеров как одна из важнейших задач, и поэтому вызывает интерес химиков-органиков. Основной путь экспериментального решения этой задачи состоит в изучении полимеризации алкенов с одним и тем же инициатором и в попытке установить комплексную зависимость между реакционной способностью и другими характеристиками молекулярного строения мономеров, предварительно выбранных и обоснованных.

Известно, что реакционная способность винильных соединений определяется из абсолютных констант скорости роста k_p и обрыва цепи k_o или их отношения k_p/k_o , энергий активации полимеризации и т. д.

Развитие химии высокомолекулярных соединений показало, что реакция полимеризации алкенов в силу своей сложности не может быть описана с помощью ограниченного числа параметров реакционной способности. В данной работе использован корреляционный метод, позволяющий предсказать соответствующий параметр реакционной способности, например энергию активации. В основе корреляционного метода лежит предположение о том, что способность заместителей в молекулах алкенов возмущать начальное и переходное состояние системы может быть соотнесена с одной или с двумя атомно-молекулярными характеристиками реагирующих мономеров. К таким характеристикам можно отнести, например, расчетные величины энергий локализации, химические сдвиги ^1H и ^{13}C в ЯМР-спектрах и др.

Настоящее исследование посвящено поиску корреляции между энергией активации полимеризации непредельных производных карбазола (НПК) и энергиями локализации мономеров L_M и радикалов L_R , а также химическими сдвигами в ЯМР-спектрах мономеров протонов $^1\text{H}_c$, находящихся в *транс*-положении по отношению к двойной связи (δ_{H_c} м.д.). Для поиска корреляционных соотношений вида «Энергия активации – Энергия локализации» или «Энергия активации – Химический сдвиг», были предварительно рассчитаны энергии локализации мономеров L_M и радикалов L_R

и изучена кинетика полимеризации НПК под действием азо-бис-изобутиронитрила.

Экспериментальная часть

Используемые в работе мономеры получены по приведенным в [1] методикам. Чистоту мономеров контролировали методом тонкослойной хроматографии, в качестве элюента использовали смесь бензола, ацетона и хлороформа в объемном соотношении 1:1:1. Непредельность мономеров (количество основного вещества) определяли методами гидролитического оксимирования [2] и меркуриметрическим способом [3].

Методика проведения полимеризации сводилась к следующему: в ампулы, предварительно промытые хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенные, помещали навеску мономера и инициатора, приливали соответствующее количество растворителя. В качестве растворителя использовали предварительно осушенный толуол. Концентрация мономера составляла 0,52 моль/л, инициатора – 0,1 мас. %.

Толуол марки «ч.д.а.» ГОСТ 5789-78 кипятили над натрием, перегоняли и хранили над натрием. Перед каждым опытом толуол перегоняли над алюмогидридом лития, собирая фракцию с температурой кипения 110,2...110,6 °С. Инициатор радикальной сополимеризации – динитрил азо-бис-изомасляной кислоты – очищали двукратной перекристаллизацией из этанола.

Ампулы объемом 10 мл продували сухим очищенным азотом в течение 10 мин, после чего помещали в термостат при температуре 80 °С. Через определенные промежутки времени ампулы вынимали, содержимое осаждали пятикратным объемом осадителя. В качестве осадителя использовали гексан. Полученный полимер отфильтровывали, а в маточнике определяли количество непрореагировавшего мономера методами гидролитического оксимирования и УФ-спектроскопии, измеряя интенсивность поглощения карбазолильных звеньев при длине волны 344 нм в хлороформе, ошибка $\pm 2\%$ [4]). Интенсивность поглощения измеряли на УФ-спектро-

метре KONTRON UVICON 900. ^1H ЯМР-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС.

Опытным путем определяли величины скорости полимеризации при различных температурах в координатах реакции второго порядка. На основании этой зависимости по уравнению Аррениуса рассчитывали значения энергии активации процесса. Эффективные константы скорости полимеризации рассчитывали по тангенсу угла наклона прямой зависимости $x/(M(1-x))$ от времени, где x – степень превращения, а M – концентрация мономера. Численные значения некоторых параметров реакционной способности НПК приведены в [5].

Результаты и их обсуждение

Многие авторы пытались рассматривать корреляционные соотношения между поведением радикальных и ионных частиц в реакциях присоединения [6]. Наиболее успешно в качестве показателя реакционной способности алкенов используются их энергии локализации. Квантово-химическое рассмотрение реакции полимеризации алкенов [7] показало, что энергия локализации мономера отражает высоту потенциального барьера в реакции полимеризации. Причем, чем выше энергия активации полимеризации, тем большее значение имеет энергия локализации, что вполне определяет возможность установления корреляции между этими величинами.

На рис. 1 показано сопоставление величин энергий активации полимеризации $E_{\text{п}}$ НПК и их энергий локализации ($L_{\text{м}}$ в единицах резонансного интеграла β), из которого видно, что обе величины изменяются симбатно, т. е. чем больше величина $L_{\text{м}}$, тем выше реакционная способность мономера и, следовательно, меньше реакционной способности его радикала. В химии полимеров известно, что чем более реакционноспособным является мономер, тем выше величина энергии активации его полимеризации. Это парадоксальное явление вызвано тем, что введение в этиленовую связь заместителей, вызывающих эффект сопряжения, в большей степени снижает активность радикала, чем повышает реакционную способность мономера. Уравнение регрессии имеет вид:

$$E_{\text{п}} = 53,1L_{\text{м}} - 1,5,$$

коэффициент корреляции $r=0,967$; стандартное отклонение $S=0,92$.

Основной характеристикой НПК, как и других винильных соединений, являются химические сдвиги протона ^1H и углерода ^{13}C в ЯМР-спектрах, легко интерпретируемых. Химические сдвиги НПК в значительной степени обусловлены изменением электронной плотности на атомах. В работе [5] систематизированы сведения о корреляции химических сдвигов алкенов с рядом параметров их реакционной способности, например, с общей и зарядовой электронной плотностью на соответствующих атомах, энергией локализации и др.

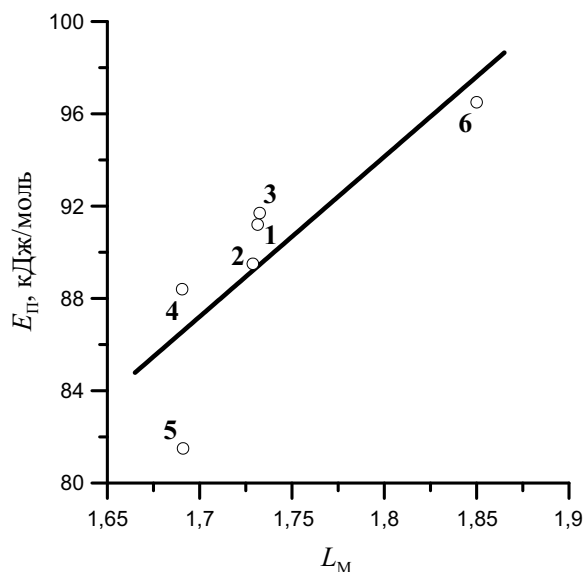


Рис. 1. Связь между энергией активации полимеризации $E_{\text{п}}$ НПК с величинами их энергий локализации $L_{\text{м}}$: 1) 9-винилкарбазол; 2) 9-хлорвинилкарбазол; 3) 3-метил-9-винилкарбазол; 4) 3-винил-9-метилкарбазол; 5) метакрилат 9-(2-гидроксиэтил)карбазола; 6) виниловый эфир 9-(2-гидроксиметил)карбазола

Поскольку химические сдвиги в ЯМР-спектрах НПК являются основной характеристикой и зависят от структуры этих мономеров, представляет определенный интерес сопоставить их с энергией активации полимеризации НПК. Такое сопоставление приведено на рис. 2.

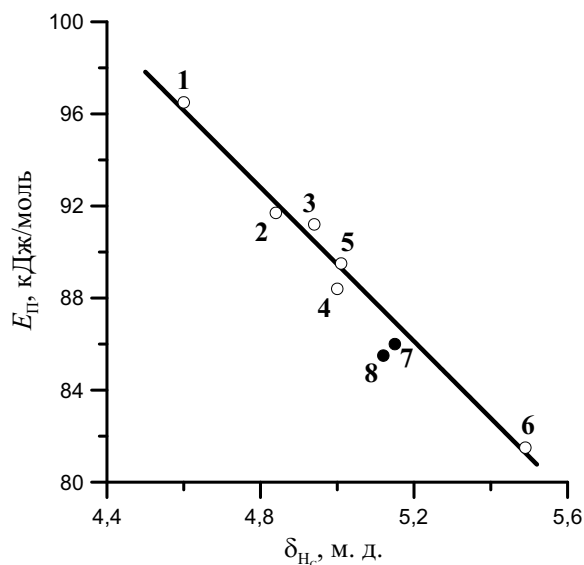


Рис. 2. Связь между величинами энергий активации полимеризации $E_{\text{п}}$ и химическими сдвигами ^1H δ_{H} НПК в спектрах ЯМР: 1) виниловый эфир 9-(2-гидроксиметил)карбазола; 2) 3-метил-9-винилкарбазол; 3) 9-винилкарбазол; 4) 3-винил-9-метилкарбазол; 5) 9-хлорвинилкарбазол; 6) метакрилат 9-(2-гидроксиэтил)карбазола; 7) 2-метил-5-винилпиридин; 8) дифенилакриламид

Как видно из рис. 2, существует прямая пропорциональная зависимость между $E_{\text{п}}$ и δ_{H} НПК. Зна-

чения E_p увеличиваются с ростом экранирования протонов в ЯМР спектрах НПК. Для приведенной связи справедливо уравнение регрессии:

$$E_p = 176,20 - 17,42 \delta_{H_c},$$

коэффициент корреляции $r=0,98$; стандартное отклонение $S=0,96$.

Приведенные корреляционные соотношения были использованы для предсказания величин E_p для ряда мономеров, для которых они не были известны — 2-метил-5-винилпиридин и дифенилакриламид. Так для этих соединений предсказанные значения энергии активации полимеризации равны 87,6 и 86,5 кДж/моль (точки 7 и 8 на рис. 2). Экспериментальные значения E_p для этих мономеров равны 85,5 и 86,0 кДж/моль.

Следует заметить, что частная корреляция, приведенная на рис. 2, в дальнейшем приобрела общий характер в связи с введением в нее значений для большего количества мономеров — этилена и его производных, рис. 3.

Оказалось, что экспериментально найденные и рассчитанные независимыми методами параметры и индексы реакционной способности 9-винилкарбазола и других НПК хорошо совпадают с вычисленными по найденному эмпирическому соотношению. Химические сдвиги ЯМР 1H и ^{13}C концевых виниловых атомов мономеров коррелируют со значениями энергий локализации мономера и радикала, энергией активации роста цепи [8].

Как следует из рис. 3, и в этом случае существует прямая пропорциональная зависимость между E_p и δ_{H_c} непредельных мономеров [9]. Для приведенной связи справедливо уравнение регрессии:

$$E_p = 150,33 - 11,82 \delta_{H_c},$$

коэффициент корреляции $r=0,98$; стандартное отклонение $S=1,55$.

Выводы

Установлено, что реакционная способность мономеров непредельных производных карбазола и их радикалов связаны с их строением и определяется электронными эффектами заместителей в мономере. В ряду радикальной гомо(со)полимеризации

изменение энергии активации, вызванное заместителями, пропорционально изменению энергии локализации непредельных производных карбазола.

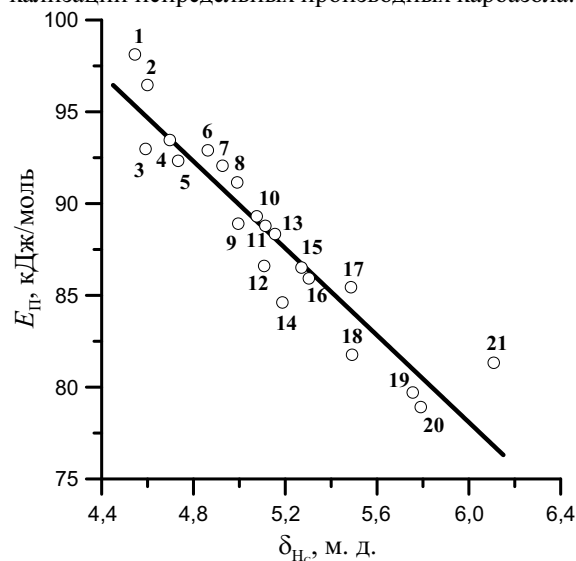


Рис. 3. Связь между величинами энергий активации полимеризации E_p и химическими сдвигами 1H δ_{H_c} виниловых мономеров в спектрах ЯМР: 1) винилацетат; 2) виниловый эфир 9-(2-гидроксиметил)карбазола; 3) винилимидазол; 4) винилхлорфенотиазин; 5) 3-метил-9-винилкарбазол; 6) p-диметиламиностирол; 7) 9-винилкарбазол; 8) p-метоксистирол; 9) 3-хлор-9-винилкарбазол; 10) p-фторстирол; 11) стирол; 12) 2-метил-5-винилпиридин; 13) p-хлорстирол; 14) дивинилсульфид; 15) винилхлорид; 16) p-цианстирол; 17) метилметакрилат; 18) метилакрилат 9-(2-гидроксиэтил)карбазола; 19) метакрилонитрил; 20) акрилонитрил; 21) метилакрилат

Показано, что параметры реакционной способности непредельных производных карбазола (энергии активации полимеризации) можно определить, воспользовавшись корреляционными соотношениями на основе химических сдвигов 1H или ^{13}C в виниловых соединениях и других физических характеристик молекулярного строения мономеров. Доказано, что по установленным корреляционным зависимостям можно до проведения эксперимента оценить значение энергии активации полимеризации и тем самым обосновать условия проведения процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопатинский В.П., Шехирев Ю.П., Сутягин В.М. Методы получения химических реактивов и препаратов. — М., 1970. — 130 с.
2. Жеребцов И.П., Лопатинский В.П., Полтаракова Л.П. Исследование в области химии производных карбазола 33. Анализ 9-виниловых производных карбазола // Известия Томского политехнического института. — 1970. — Т. 163. — С. 3–7.
3. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. — Новосибирск: Наука, 1995. — 534 с.
4. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В. и др. К вопросу о механизме сополимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекулярные соединения. — 1981. — Т. 23Б. — № 1. — С. 16–19.
5. Сутягин В.М. Реакционная способность непредельных производных карбазола в гомо- и сополимеризации и свойства (со)полимеров: дис. ... докт. хим. наук. — Томск, 1990. — 349 с.
6. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности виниловых мономеров в радикальной гомо(со)полимеризации // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. — 2002. — Т. 45. — № 3. — С. 113–124.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 2002. — 280 с.
8. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Филимонов В.Д. Связь между химическими сдвигами в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C виниловых мономеров и некоторыми параметрами их реакционной способности в радикальной полимеризации и сополимеризации // Высокомолекулярные соединения. — 1982. — Т. 24А. — № 9. — С. 1968–1973.
9. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. — Томск: Изд-во ТПУ, 2008. — 130 с.

Поступила 24.03.2010 г.