

УДК 541.64:547.759.32

## ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

О.В. Ротарь, В.М. Сутягин, А.А. Ляпков  
Томский политехнический университет, г. Томск

Для разработки методов утилизации отходов коксохимической промышленности изучена полимеризация 3,6-замещенных 9-винилкарбазола под действием четыреххлористого углерода. Найдены корреляционные соотношения между логарифмом скорости полимеризации 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов и рядом параметров, зависящих от строения мономеров, что дает возможность предсказания реакционной способности неизученных соединений.

### Введение

Утилизация антраценовой фракции, содержащей карбазол, антрацен и фенантрен, до сих пор является проблемой экологического и экономического характера. Карбазол выделяют из каменноугольной смолы, образующейся наряду с коксом и коксовым газом при коксовании каменных углей. Коксохимическая промышленность России занимает третье место на мировом рынке. Исходя из объемов получаемой смолы и содержанию в ней карбазола (30–35 %), количество ценных продуктов может достигать нескольких сотен тысяч тонн в год [3]. Для поиска путей практического применения карбазола использованы его химические превращения и синтезированы разнообразие соединения. С использованием поли-9-винилкарбазола (ПВК), у которого впервые обнаружили фоточувствительные свойства, и его галогензамещенных производных получены слои, непревзойденные по комплексу эксплуатационных характеристик. Они используются в различных системах записи информации-электрофотографии, термопластической записи, голографии, так как введение атома галогена в кольцо 9-Винилкарбазола (9-ВК) повышает проводимость и пластические свойства, но имеется ограниченное число научно-обоснованных данных по взаимосвязи фоточувствительности со строением поливинилкарбазолов, полученных различными путями с использованием инициаторов радикального и катионного типов [5, 6]. Достаточно подробно исследована полимеризация 9-ВК в  $CCl_4$  или  $SVg_4$ . Показано, что она носит специфический характер и скорость данного процесса в присутствии  $SVg_4$  в 9 раз выше, чем в бензоле в присутствии инициатора радикального типа [2]. Были определены порядки скорости реакции по мономеру (второй) и  $CCl_4$  (первый) [1]. Однако в настоящее время имеется мало работ по изучению связи строения 3,6-галогензамещенных 9-винилкарбазола с их активностью в катионной полимеризации.

Целью настоящего сообщения является установление корреляционных соотношений между параметрами строения мономеров и закономерностей кинетики полимеризации некоторых 3-Х-6-У-9-винилкарбазолов под действием  $CCl_4$  в бензоле.

### Материалы и методики

9-ВК и его 3,6-галогензамещенные мономеры получены при взаимодействии карбазола и его производных с винилацетатом в условиях основного катализа. Низкомолекулярные полимеры (олигомеры) получены полимеризацией под действием  $CCl_4$  в растворе бензола при 343 К. Донорно-акцепторное взаимодействие олигомеров с галогенметанами исследовано методами ИК- и УФ-спектроскопии, а также флюоресценции. Для характеристики реакционной способности использован метод сравнения констант полимеризации и химических сдвигов протонов в ЯМР-спектрах мономеров.

### Результаты и их обсуждение

Центральным вопросом в молекулярной химии является нахождение количественной связи между строением ненасыщенного соединения и его реакционной способностью. На рис. 1 приведены кривые зависимости степени превращения мономеров от времени полимеризации. Установлено, что полимеризация 3,6-замещен-

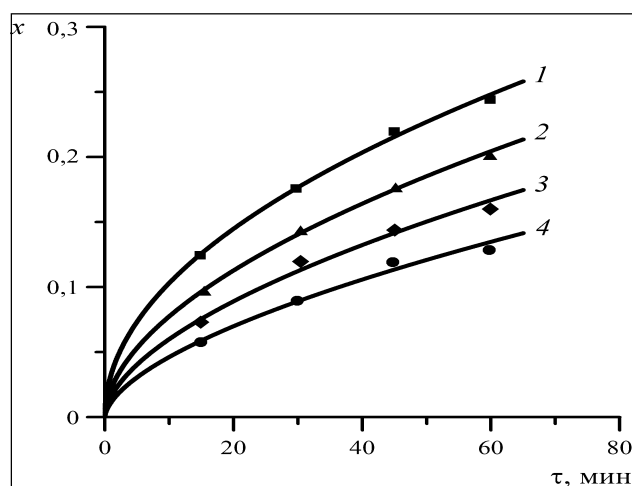
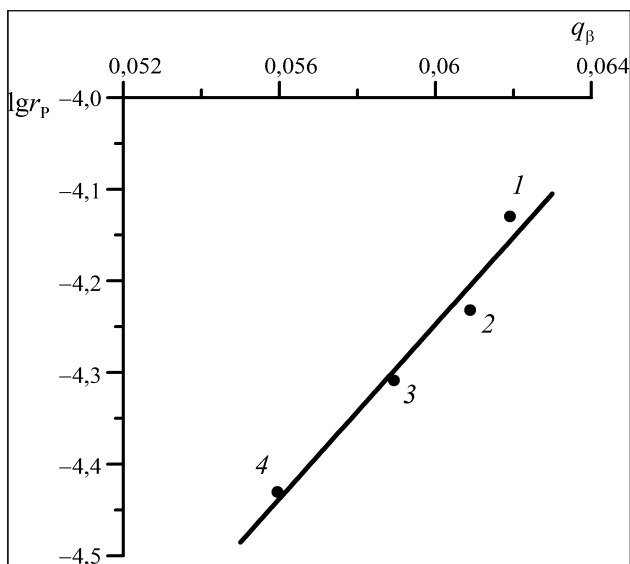


Рис. 1. Кинетические кривые 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов при 343 К в растворе бензола под действием  $CCl_4$  (0,01 моль/л):

1) 9-винилкарбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол



**Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов при 343 К в растворе бензола под действием  $\text{CCl}_4$  (0,01 моль/л) от величины общего заряда  $\beta$ -атома углерода двойной связи мономера:**

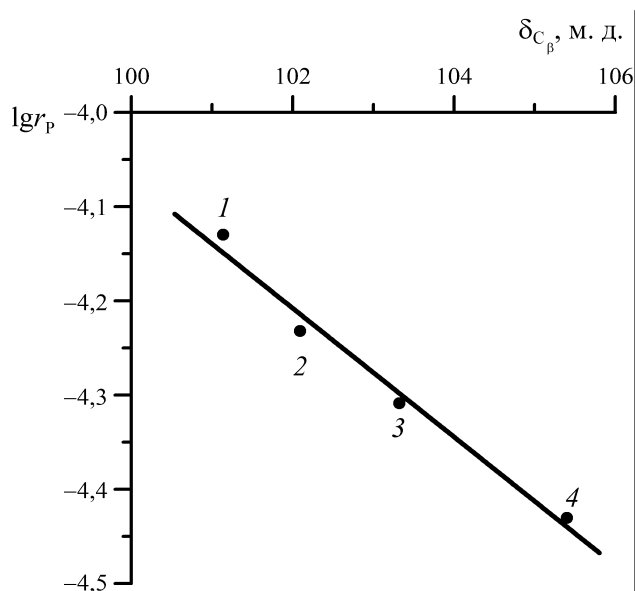
1) 9-винилкарбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол

ных 9-винилкарбазолов протекает аналогично полимеризации 9-винилкарбазола. Однако электроноакцепторные заместители в положениях 3 и 6 ядра 9-ВК уменьшают экранирование  $\beta$ -атома углерода по сравнению с 9-ВК, тем самым понижая активность 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов. Причиной такого поведения мономеров является повышенная электронная плотность на концевом  $\beta$ -атоме углерода винильной группы 9-ВК по сравнению с его 3,6-замещенными аналогами. Это хорошо согласуется с данными рис. 2, на котором представлена зависимость  $\lg r_p$  ( $r_p$  – скорость полимеризации) от величины общего заряда  $\beta$ -атома углерода двойной связи винилкарбазолов определены из корреляционного соотношения вида:  $q_\beta = 0,0013 \cdot \delta_{C_\beta} - 0,194$ , где  $\delta_{C_\beta}$  – химический сдвиг  $^{13}\text{C}$  в ЯМР спектрах винилкарбазолов (данные работы [4]).

Как видно из рис. 2, наблюдается удовлетворительная корреляция между указанными величинами, подтверждая тем самым правило: чем больше величина общего заряда  $\beta$ -атома углерода двойной связи мономера (в единицах заряда электрона), тем более он активен в катионной полимеризации.

Общий порядок изменения активности винилкарбазолов в полимеризации под действием  $\text{CCl}_4$  в растворе бензола хорошо коррелирует с химическими сдвигами

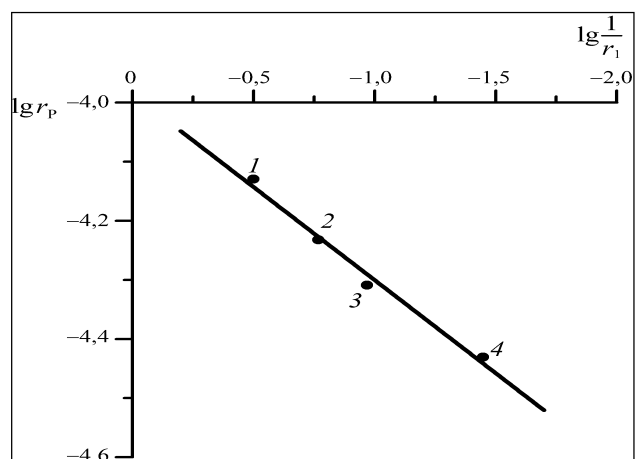
$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в их ЯМР-спектрах ( $\delta_{C_\beta}$ ,  $\delta_{C_\beta}$ , м.д.), что подтверждает рис. 3. Реакционная способность винилкарбазолов уменьшается параллельно с дезэкранированием  $\beta$ -атома углерода двойной связи, что дает возможность прогнозировать реакционную способность других замещен-



**Рис. 3. Связь  $\lg r_p$  с химическими сдвигами  $\delta_{C_\beta}$  в**

**ЯМР спектрах 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов:**  
1) 9-винилкарбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол

ных 9-винилкарбазолов в полимеризации под действием  $\text{CCl}_4$ . В работе [1] показано, что полимеризация 9-винилкарбазола в бензоле под действием  $\text{CCl}_4$  протекает через стадию образования комплекса ( $\text{ВК}-\text{CCl}_4$ ) с последующим образованием катион-радикала ВК и анион-радикала  $\text{CCl}_4$ . По данным спектрального анализа, катион-радикал превращается в дикатион 9-ВК, и полимеризация, таким образом, может протекать по катионному механизму. Для подтверждения данного предположения нами проведено сопоставление значений скорости полимери-



**Рис. 4. Связь  $\lg r_p$  с  $\lg \frac{1}{r_1}$  винилкарбазолов в сополимеризации с винилбутиловым эфиром под действием  $\text{SnCl}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$ :**

1) 9-винилкарбазол; 2) 3-хлор-9-винилкарбазол; 3) 3,6-дихлор-9-винилкарбазол; 4) 3-нитро-9-винилкарбазол

зации винилкарбазолов в исследуемой реакции ( $\lg r_p$ ) и в сополимеризации с винилбутиловым эфиром под действием  $\text{SnCl}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$  ( $\lg \frac{1}{r_1}$ ), проведенной в работе [4].

На рис. 4 показана линейная корреляция между данными величинами, что возможно только в случае протекания этих процессов по катионному механизму.

Таким образом, найденные корреляционные соотношения между логарифмом скорости полимеризации 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов и рядом параметров, зависящих от строения мономеров, полезны в том плане, что дают возможность предсказания реакционной способности новых непредельных соединений карбазольного ряда. Полученные данные будут способствовать развитию дальнейших исследований по применению полимеров и олигомеров на основе карбазола в специфических областях, расширяя тем самым пути для утилизации отходов коксохимического производства.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лопатинский В.П., Сутягин В.М. Полимеры на основе карбазола. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 448 с.
2. Ротарь О.В. Кинетика и механизм полимеризации 9-винилкарбазола в галогензамещенных метана: дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1982. 132 с.
3. Рудыко В.И. Реалии с производством и потребностями в коксе и коксующихся углях на современном этапе развития металлургии // Кокс и химия. 2006. № 1. С. 2–4.
4. Сироткина Е.Е., Горбачев С.Г., Филимонов В.Д. Влияние заместителей в кольце 9-винилкарбазола на относительную реакционность мономеров в катионной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. 1980. Т. 22 Б, № 11. С. 811–812.
5. Сутягин В.М. Реакционная способность непредельных производных карбазола в гомо- и сополимеризации и свойства (со)полимеров: дис. ... д-ра хим. наук. Томск, 1990. 349 с.
6. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В. и др. К вопросу о механизме сополимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. 23 Б, № 1. С. 16–19.

*Polymerization of 9-vinylcarbazole, 3,6-substituted under the influence of carbon tetrachloride, has been studied. The revealed correlation relationships between the logarithm of polymerization speed for 3,6-substituted by 9-vinylcarbazole, and the parameters row, dependent on the monomers structure, gives the chance of predicting the reactive capacity of unexplored substances.*