

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 11

1967

УДК 66.095.26:678.746:678.01:53

КОРРЕЛЯЦИЯ ЭКЗАЛЬТАЦИЙ РЕФРАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА С ПАРАМЕТРОМ Q АЛФРЕЯ — ПРАЙСА

Б. А. Зайцев

Экзальтация молекулярной рефракции (EM_D), которая представляет собой разность между экспериментальным ($R_{\text{эксп}}$) и вычисленным ($R_{\text{выч}}$) по аддитивной схеме значением молекулярной рефракции, характерна для молекул с сопряженными кратными связями. Известно несколько работ [1—3], авторы которых предпринимают попытку связать значения экзальтаций рефракции со скоростями полимеризации и сополимеризации винильных соединений, полагая, что экзальтации растут при увеличении эффекта сопряжения. Однако, как на экзальтации рефракции, так и на константы скоростей полимеризации и сополимеризации оказывает влияние не только эффект сопряжения мономеров.

Экзальтация молекулярной рефракции зависит от нескольких факторов [4], основные из которых следующие:

Таблица 1

Молекулярные и удельные экзальтации рефракции некоторых замещенных производных стирола *

Соединение, №	Заместитель в ядре стирола	Мол. вес	Температура, °C	d_4^t	n_D^t	$R_{\text{эксп}}$	По Айзенлору		
							$R_{\text{выч}}$	EM_D	$E\Sigma D$
1	H **	104,15	25	0,9019	1,5439	36,45	35,08	1,37	1,32
2	<i>n</i> -CH ₃	118,18	24	0,9021	1,5400	41,11	39,69	1,42	1,20
3	<i>n</i> -CH ₃	118,18	20	0,9036	1,5425	41,24***	39,69	1,55	1,31
4	<i>n</i> -C ₂ H ₅	132,18	25	0,8885	1,5348	46,31	44,31	2,00	1,51
5	<i>n</i> -CH(CH ₃) ₂	146,23	25	0,8810	1,5265	51,09	48,93	2,07	1,42
6	<i>n</i> -CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	160,26	26,5	0,8654	1,5181	56,12	53,55	2,57	1,60
7	<i>n</i> -(CH ₂) ₅ CH ₃	188,31	25	0,8742	1,5156	65,03	62,78	2,25	1,19
8	<i>n</i> -(CH ₂) ₇ CH ₃	216,37	25	0,8714	1,5100	74,27	72,02	2,25	1,04
9	<i>n</i> -(CH ₂) ₉ CH ₃	244,42	25	0,8706	1,5045	83,20	81,26	1,94	0,79
10	<i>n</i> -OCH ₃	134,18	20	0,9959	1,5618	43,72***	41,34	2,38	1,77
11	<i>m</i> -OH	120,15	31	1,0353	1,5804	38,62***	36,60	2,02	1,68
12	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	147,22	25	0,964	1,6000	52,24	48,25	3,99	2,71
13	<i>n</i> -CN	129,16	29	0,9996****	1,5737****	42,59***	39,51	3,08	2,38
14	<i>n</i> -COCH ₃ ****	146,19	40	1,0095	1,5681	47,29***	44,32	2,97	2,03
15	<i>n</i> -F	122,14	25	1,0178	1,5130	36,07	34,97	1,10	0,90
16	<i>n</i> -Cl	138,60	25	1,08214	1,56343	41,63	39,94	1,69	1,22
17	<i>n</i> -Br	183,06	25	1,39263	1,59212	44,49	42,84	1,65	0,90
18	<i>n</i> -NO ₂ ****	149,15	20	1,1635	1,6078	44,32	40,69	3,62	2,43

* Данные о плотностях и показателях преломления соединений взяты из [11].

** Данные взяты из [12].

*** Молекулярная рефракция ($R_{\text{эксп}}$) приведена к температуре 25°. Температурные коэффициенты показателя преломления $-\Delta n_D/\Delta t \cdot 10^4 = 5$ и плотности $-\Delta d/\Delta t \cdot 10^4 = 8,5$.

**** Данные получены нами.

***** Литературные данные о плотности и показателях преломления приведены к d_4^t и n_D^t , так как они измерены при разных температурах.

1) эффект сопряжения; 2) пространственные соотношения групп, участвующих в сопряжении (стериический эффект); 3) молекулярный вес.

В гомологических рядах с однотипными сопряженными системами и аналогичным строением скелета ненасыщенной части молекулы значения экзальтаций молекулярной рефракции, как правило, растут с увеличением молекулярного веса [4, 5], хотя степень сопряжения в таких системах не меняется при переходе от низших алкильных производных к высшим.

В то же время известно [4–6], что удельные экзальтации сохраняют постоянство для нескольких первых членов в гомологических рядах *.

На рис. 1 показана тенденция изменения экзальтаций молекулярной рефракции (1) и удельных экзальтаций (2) для алкилзамещенных производных стирола при увеличении числа углеродных атомов в алкиле. Значения экзальтаций взяты из табл. 1 (соед. 3–9). Пунктирной линией показана область молекулярных весов, в которой удельная экзальтация практически не зависит от молекулярного веса. Аналогичную картину можно получить при рассмотрении гомологических рядов с другими типами сопряженных систем [5], например, диалкилмалеинатов, β -метилакрилатов и т. д.

Таким образом, корреляция экзальтаций винильных мономеров с кинетическими данными их полимеризации или сополимеризации имеет смысл лишь тогда, когда используются значения удельных мономеров располагаются в узком молекулярном диапазоне.

Рис. 1. Изменение экзальтаций молекулярной рефракции (1) и удельных экзальтаций (2) для алкилзамещенных стиролов в зависимости от числа углеродных атомов в алкиле

При рассмотрении вопроса о влиянии структуры на реакционную способность мономеров в процессах радикальной полимеризации и сополимеризации необходимо принять во внимание три фактора **: эффект сопряжения, полярность и стерический эффект.

Сопоставление экзальтаций непосредственно с константами скоростей полимеризации (сополимеризации) мономеров [1–3] нецелесообразно, так как при этом не учитывается влияние полярности мономеров и предполагается, что влияние стерического эффекта на величины экзальтаций и кинетических констант одинаково. На рис. 2 приведен график зависимости $\lg(1/r_1)$ для радикальной сополимеризации замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) от величины вклада в экзальтацию заместителя ($\Delta E\Sigma_D$), входящего в сопряженную систему стирола. График взят из работы [3]. На этот график нами были дополнительно нанесены данные (на графике помечены звездочкой) для замещенных стиролов, имеющих заместители *** $n\text{-CN}$ [8], $n\text{-COCH}_3$ ****, $m\text{-OH}$ [9], а также $n\text{-N(CH}_3)_2$ и $n\text{-OCH}_3$, для которых имеются уточненные значения констант сополимеризации [10].

Из рис. 2 видно, что линейная зависимость не соблюдается для замещенных стиролов с ярковыраженными электронодонорными или электроноакцепторными заместителями.

Рассматривая возможность корреляции экзальтаций рефракции мономеров с параметром Q Алfreя — Прайса и принимая во внимание выше-

* Обычно имеет место небольшое повышение удельных экзальтаций.

** См. например, [7].

*** Данные о экзальтациях этих мономеров приведены в табл. 1.

**** Константы сополимеризации определены нами (см. примечание к табл. 2).

изложенное, пришлось ограничить круг исследуемых объектов, чтобы сопоставление экзальтаций с параметром Q было возможным. Наиболее подходящими объектами для такого сопоставления, по-видимому, являются некоторые мета- и пара-замещенные производные стирола. В орто-замещенных производных стирола картина корреляции осложняется стерическим и индукционным эффектами заместителей. Галоидзамещенные сти-

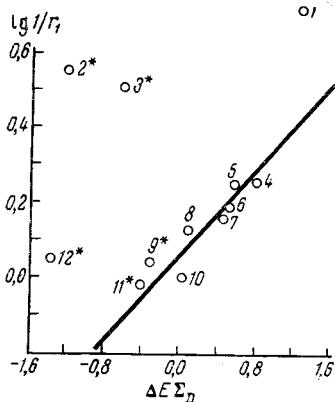


Рис. 2

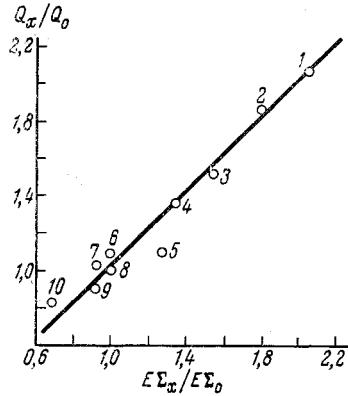


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\lg 1/r_1$ для радикальной сополимеризации замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) от величины вклада в экзальтацию заместителя ($\Delta \Sigma_D$), входящего в сопряженную систему стирола

Заместители: 1 — $n\text{-NO}_2$; 2 — $n\text{-CN}$; 3 — $n\text{-COCH}_3$; 4 — $m\text{-Br}$; 5 — $o\text{-Cl}$; 6 — $m\text{-Cl}$; 7 — $n\text{-Br}$; 8 — $n\text{-Cl}$; 9 — $m\text{-OH}$; 10 — H ; 11 — $n\text{-OCH}_3$; 12 — $n\text{-N(CH}_3)_2$

Рис. 3. Зависимость Q_x / Q_0 от $E \Sigma_x / E \Sigma_0$ для замещенных производных стирола

Заместители: 1 — $n\text{-N(CH}_3)_2$; 2 — $n\text{-CN}$; 3 — $n\text{-COCH}_3$; 4 — $n\text{-OCH}_3$; 5 — $m\text{-OH}$; 6 — $n\text{-CH}_3$; 7 — $n\text{-Cl}$; 8 — H ; 9 — $m\text{-CH}_3$; 10 — $n\text{-F}$

ролы также нельзя считать удачными объектами корреляции. Они довольно сильно отличаются друг от друга по молекулярным весам, что существенно сказывается на величинах их удельных экзальтаций. Можно заметить, что экзальтации галоидзамещенных стиролов при переходе от F к I изменяются аналогично экзальтациям членов гомологических рядов от низших к высшим.

В табл. 1 приведены рефракции и экзальтации некоторых производных стирола. Значения рефракций ($R_{\text{эксп}}$) рассчитывались по известной формуле Лорентц — Лоренца, а $R_{\text{выч}}$ — по системе атомных рефракций Айзенлора. Использование системы атомных рефракций в данном случае наиболее целесообразно, поскольку она в меньшей степени, чем другие, учитывает повышенную подвижность электронов, характерную для сопряженных соединений. Поэтому величины экзальтаций, рассчитанные по этой системе, более высокие, чем по другим системам.

В схеме Алфрея — Прайса [13, 14] константы сополимеризации r_1 и r_2 связаны с параметрами Q и e следующими уравнениями:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [-e_1(e_1 - e_2)], \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp [-e_2(e_2 - e_1)], \quad (2)$$

где r_1 ; r_2 — константы сополимеризации; Q_1 ; Q_2 — параметры, характеризующие сопряжение мономеров *; e_1 и e_2 — параметры, характеризующие полярность мономеров.

* Пространственные эффекты предполагаются пренебрежимо малыми [15, 16]. Для эталонного мономера (стирола) принято: $Q = 1$ и $e = -0,8$.

При сопоставлении экзальтаций с величинами Q для производных стирола, необходимо привести в соответствие шкалу Q со шкалой удельных экзальтаций. При этом нужно иметь в виду, что

$$Q_{\text{Алфрея-Прайса}} = Q_x / Q_0, \quad (3)$$

где Q_x — величина Q для замещенного стирола; Q_0 — величина Q для стирола ($Q_0 = 1$). Поэтому сравниваются относительные величины Q_x / Q_0 с $E\Sigma_x / E\Sigma_0$, где $E\Sigma_x$ и $E\Sigma_0$ — соответственно величины удельных экзальтаций замещенного и незамещенного стиролов ($E\Sigma_0 = 1,32$).

Результаты такой корреляции приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Корреляция удельных экзальтаций производных стирола Q с величинами Q Алфрея — Прайса

Заместитель в ядре стирола	По Айзенпору $Q_{\text{экз}} = \frac{E\Sigma_x}{E\Sigma_0}$	Q^* Алфрея — Прайса	Заместитель в ядре стирола	По Айзенпору $Q_{\text{экз}} = \frac{E\Sigma_x}{E\Sigma_0}$	Q^* Алфрея — Прайса
<i>m</i> -CH ₃	0,91	0,91	<i>n</i> -CN	1,80	1,86
<i>n</i> -CH ₃	0,99	1,1 **	<i>n</i> -COCH ₃	1,54	1,62 ***
<i>n</i> -OCH ₃	1,34	1,36	<i>n</i> -F	0,68	0,83
<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	2,05	2,05 ***	<i>n</i> -Cl	0,92	1,03
<i>m</i> -OH	1,27	1,1			

* Q Алфрея-Прайса, кроме помеченных взяты из [15]. ** Взята из [17]. *** Вычислена из уточненных значений констант сополимеризации [10]. **** Получена нами. Проведена радикальная сополимеризация *n*-ванилацетофенона (M_2) со стиролом (M_1) при 60° ($r_1 = 0,23 \pm 0,03$; $r_2 = 1,15 \pm 0,1$; $Q_1 = 1,64$; $e_1 = 0,32$), а также с метилметакрилатом (M_1) ($r_1 = 0,32$; $r_2 = 1,37$; $Q_2 = 1,61$; $e_2 = -0,51$).

Из рис. 3 видно, что существует линейная зависимость величин Q и удельных экзальтаций для производных стирола.

Следовательно, можно написать:

$$Q_{\text{Алфрея-Прайса}} = Q_x / Q_0 = kE\Sigma_x / E\Sigma_0. \quad (4)$$

Коэффициент корреляции $r = 0,993$; наклон прямой $k = 0,930$; стандартное отклонение $s = 0,053$; тогда

$$Q_{\text{Алфрея-Прайса}} = Q_{\text{экзальтации}} = 0,93 E\Sigma_x / E\Sigma_0. \quad (5)$$

Существование такой удивительно хорошей корреляции наводит на мысль о том, что в ряде случаев $Q - e$ схема Алфрея — Прайса может быть использована для количественной характеристики реакционной способности мономеров. Из этой корреляции также следует, что в схеме Алфрея — Прайса полярный и резонансный факторы довольно хорошо отделены друг от друга (по крайней мере для замещенных производных стирола).

Уоллинг [8] показал, что

$$\lg \frac{1}{r_1} = \rho \sigma_x \quad (6)$$

где σ_x — константа заместителя (x) по Гамметту; ρ — константа реакции.

Ранее нами была показана нецелесообразность корреляции константы r_2 с уравнением Гамметта для радикальной сополимеризации замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) [18]. Однако константа r_2 может быть приближенно вычислена для замещенных производных стирола при совместном решении уравнений (1) и (2) в том случае, если имеются данные о σ_x и $E\Sigma_x$.

Выводы

1. Для выявления зависимости экзальтаций рефракции от эффекта сопряжения необходимо использовать удельные экзальтации ($E\Sigma_D$), причем рассматриваемые соединения должны располагаться в узком молекулярновесовом диапазоне.

2. Обнаружено существование линейной зависимости относительных величин удельных экзальтаций ($E\Sigma_x / E\Sigma_0$) от параметра Q Алfrey — Прайса для производных стирола.

3. Предложен метод приближенного расчета констант сополимеризации (r_1 и r_2) замещенных производных стирола со стиролом, если известны константы заместителя по Гамметту (σ_x) и экзальтации для замещенных стиролов ($E\Sigma_x$).

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Chitani, Chem. High Polymers Japan, 8, 128, 1951; Chem. Abstrs, 47, 345, 1953.
2. K. Nakatsuka, Chem. High Polymers Japan, 8, 133, 1951; Chem. Abstrs, 47, 345, 1953.
3. P. M. Downey, G. B. Butler, SPE Trans., 3, 50, 1963.
4. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Изд-во хим. лит., 1960, стр. 74.
5. J. Dabrowski, Roczn. chem., 32, 637, 1958.
6. E. Hückel, Z. phys. Chem., A163, 67, 1932.
7. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 116, 197.
8. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.
9. E. P. Bonsall, L. Valentine, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 48, 763, 1952.
10. R. H. Wiley, L. K. Heidemann, B. Davis, J. Polymer Sci., B1, 521, 1963.
11. Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, Изд-во АН СССР, 1960.
12. R. H. Boundy, Styrene, its polymers, copolymers and derivatives, N. Y., 1952, p. 55.
13. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
14. Т. Алfrey, Дж. Борр, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 67.
15. G. E. Ham, Copolymerization, Inters., N. Y.—London—Sydney, 1964.
16. М. В. Базилевский, Ж. физ. химии, 39, 1418, 1965.
17. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
18. Е. А. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 1802, 1967.

CORRELATION OF EXALTATION OF REFRACTION OF STYRENE DERIVATIVES WITH Q-PARAMETERS OF ALFREY—PRICE

B. A. Zaitsev

Summary

Correlation of exaltation of refraction directly with copolymerization constants is shown to be in expedient. Relative values of specific exaltations ($E\Sigma_x / E\Sigma_0$) linearly depend on Q -parameter of Alfrey — Price ($Q = k \cdot E\Sigma_x / E\Sigma_0$ where $k = 0,93$ for styrene derivatives). Method of approximate calculation of copolymerization constants of styrene with its derivatives using σ_x Hammett's constants and exaltation of substituted styrenes ($E\Sigma_x$) has been proposed.