

УДК 66.095.26-13

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОЦЕНКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ И РАДИКАЛОВ В ГОМО-  
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Б. А. Зайцев

В данной работе предпринимается попытка количественного рассмотрения литературных, а также собственных данных, относящихся к проблеме определения реакционной способности винильных мономеров и радикалов в процессах радикальной гомо- и сополимеризации. Рассмотрение основывается на соотношениях линейности свободных энергий (ЛСЭ) и уравнениях Алфрея — Прайса. В качестве примеров приводится гомо- и сополимеризация замещенных стиролов в различных бинарных системах, так как для них имеется наибольшее количество систематических экспериментальных данных.

Зависимость реакционной способности производных стирола и  $\alpha$ -метилстирола в реакциях сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом и малеиновым ангидридом впервые была исследована Уоллингом [1, 2]. Линейная корреляция  $\lg 1/r_1$  от  $\sigma$ -констант Гаммета наблюдалась только для сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с  $m$ - и  $p$ -замещенными стиролами ( $M_2$ ), причем для соблюдения линейности потребовалось использовать нуклеофильные константы ( $\sigma^-$ ) для сильно электроноакцепторных заместителей  $p$ -CN и  $p$ -NO<sub>2</sub>. Но и в этом случае для точек, соответствующих электронодонорным заместителям ( $p$ -OCH<sub>3</sub>,  $p$ -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), имели место некоторые отклонения от корреляционной прямой. Отклонения были объяснены Уоллингом [1, 3] тем, что на константы относительной активности мономеров оказывает влияние прямое полярное сопряжение указанных заместителей с реакционным центром в переходном состоянии. Недавно было установлено\*, что эти отклонения гораздо более значительны, чем полагали ранее, и точки, относящиеся к электронодонорным заместителям, ложатся на отдельную прямую с наклоном, равным нулю.

В дальнейшем было предложено [6, 7] для корреляций использовать набор констант заместителей ( $\sigma^0$ ) Тафта [8], свободных от прямого сопряжения с реакционным центром. Использование  $\sigma^0$ -констант дает возможность показать в наглядной форме влияние прямого сопряжения на величины отклонений точек от линейности. Однако наблюдаемые при использовании  $\sigma^0$ - и  $\sigma$ -констант заместителей криволинейные или линейные корреляции с большими отклонениями точек от линий регрессии для сильно электронодонорных и электроноакцепторных заместителей не позволяют перейти от качественного к количественному описанию реакционной способности мономеров. Для получения линейных корреляций данных о реакционной способности мономеров нами предложено использовать наборо

\* Получены точные значения констант относительной активности ( $r_1$  и  $r_2$ ) для сополимеризации в бинарных системах стирола, имеющего меченый  $\beta$ -углеродный атом с  $p$ -метил-,  $p$ -метоксип- и  $p$ -диметиламиностиролом [4, 5].

ры нуклео-( $\sigma^-$ ) и электрофильных ( $\sigma^+$ ) констант, которые учитывают прямое сопряжение между *para*-заместителями и реакционным центром [9—11].

При применении соотношений ЛСЭ к реакциям гомо- и сополимеризации рассмотрение реакционных серий предпринято нами посредством двух подходов. Один из них состоит в том, что в качестве реакционной серии принято присоединение одного и того же (фиксированного) радикала к варьируемым мономерам с определенным образом изменяющейся структурой.

Этот подход может быть отражен общим уравнением:

$$\lg \frac{k_{X \cdot X}}{k_{X \cdot H}} = \rho_X^{+,-} \cdot \sigma^{+,-}, \quad (1)$$

где  $k_{X \cdot X}$  и  $k_{X \cdot H}$  — константы скорости присоединения постоянного в каждой серии макрорадикала ( $X = \dot{H}$  полистирольного, MMA' полиметилметакрилатного, MA' полимерного радикала малеинового ангидрида и т. д.) к варьируемым мономерам X и H соответственно,  $\rho_X^{+,-}$  — константа реакции присоединения макрорадикала (X) к мономерам (X), имеющим заместители электронодонорного (+) и электроноакцепторного (—) характера, соответственно.

Справедливость уравнения (1) подтверждена рядом частных уравнений и соответствующих им корреляций (см. табл. 1 и 2 и рис. 1).

Таблица 1  
Реакционная способность радикалов по отношению к ряду производных стирола и  $\alpha$ -метилстирола

$\lg \frac{k_{H \cdot X}}{k_{H \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{MMA \cdot X}}{k_{MMA \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{MA \cdot X}}{k_{MA \cdot H}}$	
$\rho_{H \cdot}^+ (1')$	$\rho_{H \cdot}^- (1)$	$\rho_{MMA \cdot}^+ (2')$	$\rho_{MMA \cdot}^- (2)$	$\rho_{MA \cdot}^+ (3')$	$\rho_{MA \cdot}^- (3)$
0,0	0,575 * ( $r=0,968$ )	-0,21 ( $r^{**}=0,994$ )	0,26 ( $r=0,833$ )	-1,52 ( $r=0,868$ )	0,0

\* Это значение приведено в работе [11].

\*\*  $r$  — коэффициент корреляции.

На рис. 1 приведены построенные нами корреляции между константами относительной активности мономеров ( $-\lg r_1$ ) и  $\sigma^{+,-}$ -константами при сополимеризации в бинарных системах стирола ( $M_1$ ) (прямые 1, 1') и метилметакрилата (MMA) ( $M_1$ ) (прямые 2, 2') с замещенными стиrolами ( $M_2$ ), а также малеинового ангидрида (MA) ( $M_1$ ) (прямые 3, 3') с *para*-замещенными производными  $\alpha$ -метилстирола ( $M_2$ ).

Наблюдаются ломаные графические корреляции, каждая из которых представляет собой две прямые, пересекающиеся в точке, соответствующей незамещенному соединению. На одну прямую ложатся точки для электронодонорных, на другую — для электроноакцепторных заместителей. Наклоны прямых 1 и 1'; 2 и 2' и 3 и 3' количественно характеризуют активности полистирольного ( $\dot{H}$ ), полиметилметакрилатного (MMA) радикалов, а также полимерного радикала малеинового ангидрида (MA) по отношению к рядам производных стирола и  $\alpha$ -метилстирола в шкале Гаммета \* [12].

Ввиду того, что используемые данные о сополимеризации получены в идентичных условиях, можно полагать, что константы реакции  $\rho_X^{+,-}$  являются количественными характеристиками активности радикалов (X) в шкале Гаммета.

\* Гаммет принял в качестве эталонной реакционной серии ( $\rho = 1$ ) нонизацию замещенных бензойных кислот в воде при 25°.

В табл. 1 приведены величины  $\rho_{X^{\pm}}$  полученные посредством обработки методом наименьших квадратов данных сополимеризации [1, 2, 4, 5, 10, 11] указанных выше мономеров в бинарных системах в соответствии с уравнением (1).

Другой подход состоит в том, что в качестве реакционной серии принято присоединение варьируемых радикалов с определенным образом изменяющейся структурой к одному и тому же (фиксированному) мономеру.

Этот подход выражен уравнением (2)

$$\lg \frac{k_{X^{\pm}}}{k_{H^{\pm}}} = \rho_{X^{\pm}} \cdot \sigma^{+, -} \quad (2)$$

Справедливость уравнения (2) подтверждена рядом частных корреляционных уравнений, представленных нами ранее [10, 11] и в настоящей работе (см. табл. 2).

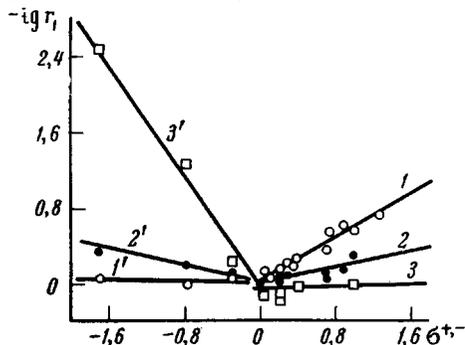


Рис. 1. Зависимость  $-\lg r_1$  от  $\sigma^{+, -}$ -констант заместителей при сополимеризации в бинарных системах стирола ( $M_1$ ) (прямые 1, 1'), MMA ( $M_1$ ) (прямые 2, 2') с замещенными стиrolами ( $M_2$ ) и МА ( $M_1$ ) (прямые 3, 3') с замещенными производными  $\alpha$ -метилстирола

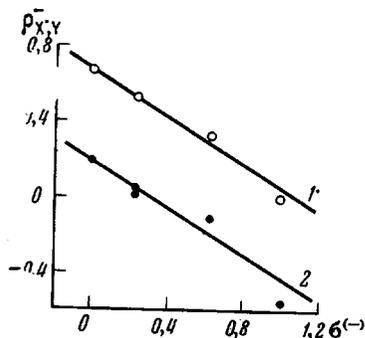


Рис. 2. Зависимость констант реакции  $\rho_{X^{\pm}}$  (1) и  $\rho_{X^{\pm}}$  (2) от  $\sigma$ -констант заместителей

Недавно появилось несколько работ Имото с сотр. [13—15], в которых приводятся систематические данные о радикальной гомополимеризации некоторых  $n$ -замещенных стиролов, а также о их сополимеризации друг с другом.

Рассматривая совместно данные о гомо- и сополимеризации мономеров, полученные в идентичных условиях, авторы определяют константы скорости всех четырех элементарных реакций роста цепи при сополимеризации. Далее они пытаются оценить влияние заместителей на реакционную способность стирольных мономеров и образующихся из них радикалов путем корреляции полученных данных с  $\sigma$ -константами Гаммета.

Приводимая авторами интерпретация данных представляет определенный интерес. Однако она приводит, по существу, к качественным выводам относительно реакционной способности мономеров и радикалов. На основе полученных авторами данных можно прийти к выводам количественного характера, если более четко применять понятие реакционной серии и учитывать взаимодействие заместителей с реакционным центром при выборе  $\sigma$ -констант.

По данным работ [13—15] нами были построены корреляции \*

$$\lg \frac{k_{X^{\pm}}}{k_{H^{\pm}}} = \sigma^{+, (-)} \quad (\text{где } X^{\pm} \text{ — фиксированный радикал})$$

\* Поскольку замещенные стирола и соответствующие им радикалы различаются между собой только заместителями, то для устранения громоздкости в обозначениях оказалось целесообразным сокращенно обозначать их одними заместителями. Тогда, например, мономер и радикал типа стирола, у которых заместитель  $X=H$ , обозначены как H и H', соответственно.

Реакционная способность радикалов и мономеров, выраженная в  $\rho$ -константах

$\rho_{X^{\cdot-}}^+$															
$\lg \frac{k_{OCH_3 \cdot X}}{k_{OCH_3 \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{H \cdot X}}{k_{H \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{Cl \cdot X}}{k_{Cl \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{Br \cdot X}}{k_{Br \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{CN \cdot X}}{k_{CN \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{MMA \cdot X}}{k_{MMA \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{MMA \cdot X}}{k_{MMA \cdot H}} - \lg \frac{k_{H \cdot X}}{k_{H \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{Cl \cdot X}}{k_{Cl \cdot H}} - \lg \frac{k_{H \cdot X}}{k_{H \cdot H}}$	
$\rho_{OCH_3 \cdot}^+$	$\rho_{OCH_3 \cdot}^-$	$\rho_{H \cdot}^+$	$\rho_{H \cdot}^-$	$\rho_{Cl \cdot}^+$	$\rho_{Cl \cdot}^-$	$\rho_{Br \cdot}^+$	$\rho_{Br \cdot}^-$	$\rho_{CN \cdot}^+$	$\rho_{CN \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+$	$\rho_{MMA \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+ - \rho_{H \cdot}^+$	$\rho_{MMA \cdot}^- - \rho_{H \cdot}^-$	$\rho_{Cl \cdot}^+ - \rho_{H \cdot}^+$	$\rho_{Cl \cdot}^- - \rho_{H \cdot}^-$
0,09	0,936	0,0	0,67	-0,14 *	0,53	0,0	—	-0,19	0,0	-0,25	0,33	-0,25	-0,34	-0,14	-0,14
(r <sup>-</sup> = 0,997)		(r <sup>-</sup> = 0,99)								(r <sup>-</sup> = 0,997)					
$\rho_{X^{\cdot-}}^+$															
$\lg \frac{k_{X \cdot OCH_3}}{k_{H \cdot OCH_3}}$		$\lg \frac{k_{X \cdot H}}{k_{H \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{X \cdot Cl}}{k_{H \cdot Cl}}$		$\lg \frac{k_{X \cdot Br}}{k_{H \cdot Br}}$		$\lg \frac{k_{X \cdot CN}}{k_{H \cdot CN}}$		$\lg \frac{k_{X \cdot MMA}}{k_{H \cdot MMA}}$		$\lg \frac{k_{X \cdot MMA}}{k_{H \cdot MMA}} - \lg \frac{k_{X \cdot H}}{k_{H \cdot H}}$		$\lg \frac{k_{X \cdot Cl}}{k_{H \cdot Cl}} - \lg \frac{k_{X \cdot H}}{k_{H \cdot H}}$	
$\rho_{OCH_3 \cdot}^+$	$\rho_{OCH_3 \cdot}^-$	$\rho_{H \cdot}^+$	$\rho_{H \cdot}^-$	$\rho_{Cl \cdot}^+$	$\rho_{Cl \cdot}^-$	$\rho_{Br \cdot}^+$	$\rho_{Br \cdot}^-$	$\rho_{CN \cdot}^+$	$\rho_{CN \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+$	$\rho_{MMA \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+ - \rho_{H \cdot}^+$	$\rho_{MMA \cdot}^- - \rho_{H \cdot}^-$	$\rho_{Cl \cdot}^+ - \rho_{H \cdot}^+$	$\rho_{Cl \cdot}^- - \rho_{H \cdot}^-$
0,22	0,27	0,14	0,19	0,0	0,0	0,05	0,05	-0,17	-0,47	-0,10	-0,10	-0,24	-0,29	-0,14	-0,19
$\Delta\rho = \rho_{X^{\cdot-}}^+ - \rho_{X^{\cdot-}}^-$															
$\rho_{OCH_3 \cdot}^+ - \rho_{OCH_3 \cdot}^-$	$\rho_{OCH_3 \cdot}^+ - \rho_{OCH_3 \cdot}^-$	$\rho_{H \cdot}^+ - \rho_{H \cdot}^-$	$\rho_{H \cdot}^+ - \rho_{H \cdot}^-$	$\rho_{Cl \cdot}^+ - \rho_{Cl \cdot}^-$	$\rho_{Cl \cdot}^+ - \rho_{Cl \cdot}^-$	$\rho_{Br \cdot}^+ - \rho_{Br \cdot}^-$	$\rho_{Br \cdot}^+ - \rho_{Br \cdot}^-$	$\rho_{CN \cdot}^+ - \rho_{CN \cdot}^-$	$\rho_{CN \cdot}^+ - \rho_{CN \cdot}^-$	$\rho_{CN \cdot}^+ - \rho_{CN \cdot}^-$	$\rho_{CN \cdot}^+ - \rho_{CN \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+ - \rho_{MMA \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+ - \rho_{MMA \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+ - \rho_{MMA \cdot}^-$	$\rho_{MMA \cdot}^+ - \rho_{MMA \cdot}^-$
-0,13	0,67	-0,14	0,48	-0,14	0,53	-0,05	—	-0,02	0,47	-0,15	0,43				

\* Для расчета  $\rho_{Cl \cdot}^+$  было использовано значение  $r_1 = 0,86$  [17] (вместо 0,70) для сополимеризации *n*-хлорстирола (M<sub>1</sub>) с *n*-метоксистиролом (M<sub>2</sub>)

и

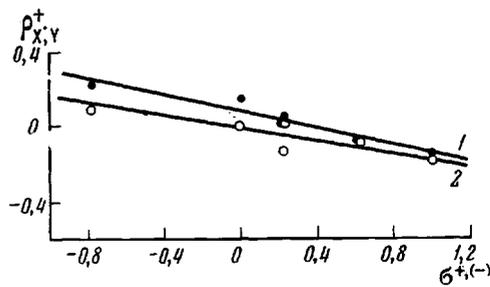
$$\lg \frac{k_{X \cdot X}}{k_{H \cdot X}} = \sigma^{+, (-)} \quad (\text{где } X \text{ — фиксированный мономер})$$

вместо корреляций  $\lg \frac{k_{X \cdot X}}{k_{H \cdot H}} = \sigma$  [14, 15].

Такое построение позволяет перейти от криволинейных к прямолинейным ломаным корреляциям и определить константы соответствующих реакций  $(\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}})^*$ .

В табл. 2 приведены константы реакции  $\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}}$  и  $\rho_{X \cdot X}^{\pm, -}$ , характеризующие степень интенсивности влияния заместителей, находящихся в радикалах и мономерах соответственно, на скорость реакции. В сериях, находящихся в верхней части таблицы, заместитель в радикале фиксируется, а в мономере — варьируется; в сериях, находящихся в нижней части, наоборот. При этом серии расположены таким образом, что нуклеофильность радикалов (в верхней части) и фиксированных мономеров (в нижней части) уменьшается слева направо.

Рис. 3. Зависимость констант реакции  $\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}}$  (2) и  $\rho_{X \cdot X}^{\pm, -}$  (1) от  $\sigma$ -констант заместителей



При таком рассмотрении сами

величины  $\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}}$ , которые постоянны в каждой данной серии, изменяются от серии к серии в соответствии с изменением заместителей. Поэтому можно считать справедливыми следующие соотношения:

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}} = \rho' \sigma^{+, -} + \rho_{H \cdot X}^{\pm, \bar{X}} \quad (3)$$

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, -} = \rho'' \sigma^{+, -} + \rho_{H \cdot X}^{\pm, -} \quad (4)$$

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}} = \rho''' \sigma^{+, (-)} + \rho_{H \cdot X}^{\pm, \bar{X}} \quad (5)$$

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, -} = \rho'''' \sigma^{+, (-)} + \rho_{H \cdot X}^{\pm, -} \quad (6)$$

Действительно, наблюдаются линейные корреляции  $\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}} = \sigma^{+, (-)}$  (рис. 2 и 3), причем

$$\rho' \approx \rho'' = -0,2; \quad \rho''' = \rho'''' = -0,69$$

Следовательно,

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}} - \rho_{H \cdot X}^{\pm, \bar{X}} = \rho_{X \cdot X}^{\pm, -} - \rho_{H \cdot X}^{\pm, -} \quad (7)$$

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}} - \rho_{X \cdot X}^{\pm, -} = \rho_{H \cdot X}^{\pm, \bar{X}} - \rho_{H \cdot X}^{\pm, -} \quad (8)$$

Принимая во внимание данные табл. 2 и то обстоятельство, что сопоставляются серии, в которых фиксируются поочередно, одни и те же заместители в радикале и мономере, можно написать:

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}} - \rho_{X \cdot X}^{\pm, -} = \rho_{H \cdot X}^{\pm, \bar{X}} - \rho_{H \cdot X}^{\pm, -} \approx -0,10 \pm 0,05, \quad (9)$$

$$\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}} - \rho_{X \cdot X}^{\pm, -} = \rho_{H \cdot X}^{\pm, \bar{X}} - \rho_{H \cdot X}^{\pm, -} = 0,50 \pm 0,05 \quad (10)$$

Обнаружив линейность корреляций  $\lg \frac{k_{X \cdot X}}{k_{H \cdot H}} = \sigma$  (когда  $X = \text{const}$ ) и сопоставив их с криволинейными корреляциями  $\lg \frac{k_{X \cdot X}}{k_{H \cdot H}} = \sigma$ , когда  $X =$

\* Полученные значения констант реакций  $\rho_{X \cdot X}^{\pm, \bar{X}}$  следует рассматривать как приближенные, вследствие ограниченности данных, используемых для корреляций.

= const), авторы работ [14, 15] заключают, что *para*-заместитель, находящийся в ядре полистирольного радикала, не вступает в прямое сопряжение с неспаренным электроном радикала в переходном состоянии. Этот вывод используется далее для оценки сопряжения \* *para*-заместителя, находящегося в мономере с реакционным центром, по величине отклонения точки от линейности. Однако приводимые авторами результаты могут быть объяснены в рамках известных представлений об антибратности рядов реакционности мономеров и соответствующих им полимерных радикалов\*\*, из которых можно заключить, что *para*-заместитель оказывает примерно одинаковое поляризующее действие\*\*\* на двойную связь стирольного мономера и образующийся из него радикал и противоположное действие на их общую реакционную способность (увеличивает активность мономера и уменьшает активность радикала вследствие резонансной стабилизации).

Наличие линейной зависимости при варьировании *para*-заместителя в радикале и фиксации его в мономере в данном случае нельзя считать доказательством отсутствия сопряжения между *para*-заместителем в радикале и реакционным центром. Как видно из табл. 2, при использовании для корреляций экзальтированных констант заместителей ( $\sigma^+$ ,  $-$ ) эта зависимость близка к линейной, т. е.  $\rho_{X^+} \approx \rho_{X^-}$ \*\*\*\*. Низкая абсолютная величина  $\rho_{X^+}$  свидетельствует о малой чувствительности ( $\rho_{X^+} = \sim 0,30 \pm \pm -0,10$ ) этих реакций к введению заместителей в ядро полистирольного радикала вследствие понижения его активности за счет сопряжения.

При сопоставлении  $\rho_{X^-}$  и  $\rho_{X^+}$  для соответствующих фиксированных электроноакцепторных заместителей (сопоставление по вертикали в табл. 2) наблюдается определенное понижение чувствительности реакции (на  $\sim 0,50$ ) при введении заместителя в радикал по сравнению с введением того же заместителя в мономер. Разница между  $\rho_{X^+}$  и  $\rho_{X^-}$ , хотя и мала, но также вполне определена и составляет  $\sim -0,10$ .

Строго говоря, разность  $\Delta\rho = \rho_{X^+} - \rho_{X^-}$  не является постоянной, поскольку влияние *para*-заместителя на реакционный центр специфично. Тенденция к постоянству возникает вследствие того, что  $\rho_{X^+}$  есть усредненное значение, которое наилучшим образом удовлетворяет всем точкам серии.

В предыдущих сообщениях [10, 11] нами было показано, что при сополимеризации стирола ( $M_1$ ) в бинарных системах с ММА ( $M_2$ ), *n*-хлорстиролом ( $M_3$ ) и замещенными стиrolами ( $M_4$ ) имеют место следующие соотношения\*\*\*\*\*.

$$\lg r_{12} \frac{r_{41}}{r_{42}} = (\rho_{\text{ММА}} - \rho_{\text{H}}) \sigma \quad (11)$$

$$\lg r_{13} \frac{r_{41}}{r_{43}} = (\rho_{\text{Cl}} - \rho_{\text{H}}) \sigma \quad (12)$$

Из соотношений (11) и (12) было найдено, что величины  $(\rho_{\text{ММА}} - \rho_{\text{H}})$  и  $(\rho_{\text{Cl}} - \rho_{\text{H}})$  равны соответственно  $(-0,32$  и  $-0,04)$ . Сопоставим теперь их с соответствующими величинами, рассчитанными по данным работ [13—15] (табл. 2). Если учесть сравнительно небольшой статистический вес имеющихся данных, то соответствие можно считать удовлетворительным. сы (+, -) у  $\rho$  и  $\sigma$ .

\* Если принять этот вывод, то более целесообразно было бы использовать для корреляций набор  $\sigma^{\circ}$ -констант Тафта.

\*\* См., например, [16].

\*\*\* Это предположение реализовано, как известно, в *Q-e*-схеме Алфрея—Прайса ( $e_{\text{радикала}} \approx e_{\text{мономера}}$ ) и было подтверждено некоторыми исследованиями [17—19].

\*\*\*\*  $\rho_{\text{CN}^+} \neq \rho_{\text{CN}^-}$ .

\*\*\*\*\* Отбросим для общности в данном и последующих случаях верхние индек-

Багдасарьян [20] и Хэм [17, 21, 22] вывели соотношения, которые связывают константы сополимеризации любых трех мономеров и вытекают из уравнения Алфрея — Прайса [17, 23]. Для приведенных выше примеров сополимеризации они могут быть написаны в виде:

$$r_{12}r_{24}r_{41} = r_{14}r_{42}r_{21} \quad (13)$$

$$r_{13}r_{34}r_{41} = r_{14}r_{43}r_{31} \quad (14)$$

Представим выражения (13) и (14) таким образом, чтобы их левые части совпали с соответствующими левыми частями соотношений (11) и (12):

$$\lg r_{12} \frac{r_{41}}{r_{42}} = \lg r_{21} \frac{r_{14}}{r_{24}} \quad (13')$$

$$\lg r_{13} \frac{r_{41}}{r_{43}} = \lg r_{31} \frac{r_{14}}{r_{34}} \quad (14')$$

Эти выражения можно написать в виде \*

$$\lg \frac{k_{X \cdot MMA}}{k_{H \cdot MMA}} - \lg \frac{k_{X \cdot H}}{k_{H \cdot H}} = \lg \frac{k_{MMA \cdot X}}{k_{MMA \cdot H}} - \lg \frac{k_{H \cdot X}}{k_{H \cdot H}} \quad (13'')$$

$$\lg \frac{k_{X \cdot Cl}}{k_{H \cdot Cl}} - \lg \frac{k_{X \cdot H}}{k_{H \cdot H}} = \lg \frac{k_{Cl \cdot X}}{k_{Cl \cdot H}} - \lg \frac{k_{H \cdot X}}{k_{H \cdot H}} \quad (14'')$$

Следовательно,

$$(\rho_{MMA} - \rho_H)\sigma = (\rho_{MMA \cdot} - \rho_{H \cdot})\sigma \quad (13''')$$

$$(\rho_{Cl} - \rho_H)\sigma = (\rho_{Cl \cdot} - \rho_{H \cdot})\sigma \quad (14''')$$

или

$$\rho_{MMA} - \rho_H = \rho_{MMA \cdot} - \rho_{H \cdot} \quad (13'''')$$

$$\rho_{Cl} - \rho_H = \rho_{Cl \cdot} - \rho_{H \cdot} \quad (14'''')$$

Соотношения (13''') и (14''') являются частными случаями выведенного выше соотношения (7). Как видно из табл. 2, проверка соответствия соотношения (7) экспериментальным данным дает хорошие результаты.

Майо [24, 25] модифицировал уравнение Хэма и предложил использовать его для оценки справедливости  $Q - e$ -схемы Алфрея — Прайса для различных сополимеризационных систем. Например, модифицированное уравнение (13) имеет вид:

$$\frac{r_{12}r_{24}r_{41}}{r_{14}r_{42}r_{21}} = H, \quad (15)$$

где  $H$  — есть количественная мера несоответствий экспериментальных данных  $Q - e$ -схеме. Когда экспериментальные данные и теория совершенно согласуются,  $H = 1$ .

Согласно развитому выше подходу уравнение (15) можно представить следующим образом:

$$\frac{\rho_{MMA} - \rho_H}{\rho_{MMA \cdot} - \rho_{H \cdot}} = 1 + \frac{\lg H}{(\rho_{MMA \cdot} - \rho_{H \cdot})\sigma} \quad (16)$$

$$[(\rho_{MMA} - \rho_{MMA \cdot}) - (\rho_H - \rho_{H \cdot})]\sigma = \lg H \quad (16')$$

или в более общем виде:

$$\frac{\rho_X - \rho_H}{\rho_{X \cdot} - \rho_{H \cdot}} = 1 + \frac{\lg H}{(\rho_{X \cdot} - \rho_{H \cdot})\sigma} \quad (17)$$

$$[(\rho_X - \rho_{X \cdot}) - (\rho_H - \rho_{H \cdot})]\sigma = \lg H \quad (17')$$

Таким образом, соотношения (13'''), (14'''), (16) и (17) представляют собой трактовку уравнений (13), (14) и (15) в рамках уравнения Гаммета.

\* См. работу [10].

Чартон и Капато [26] провели интересное исследование по выяснению природы параметров  $q$  и  $\epsilon$  в модифицированном [27] уравнении Алфрея — Прайса. Они теоретически вывели линейную зависимость между полярным фактором  $\epsilon$  и  $\sigma$ -константами заместителей и подтвердили ее экспериментальными данными о сополимеризации 5 реакционных серий.

Аналогичным образом авторы вывели линейную зависимость между параметрами  $q$  и  $\sigma$ -константами. Однако при проверке ее на основе экспериментальных данных никаких линейных корреляций обнаружено не было. Поэтому авторы считают, что природа параметра  $q$  в рамках электростатического и резонансного эффектов является неясной. Тем не менее, можно

показать, что природа параметра  $q$  может быть понята в рамках этих эффектов. Величина параметра  $q$ , ответственного за резонансную стабилизацию, возрастает по сравнению с незамещенным соединением, когда электроно-донорный или электроно-акцепторный заместитель вступает в сопряженную систему винильного мономера. В любом случае величина  $q$  положительна, т. е. не зависит от направления смещения  $\pi$ -электронов, вызываемого заместителем. В противоположность этому  $\sigma$ -константы заместителей учитывают направление смещения электронов, что находит выражение в изменении знака  $\sigma$ -константы при переходе от электроно-акцепторных к электроно-донорным заместителям. Поэтому при осуществлении корреляции  $q$  от  $\sigma$  наблюдаются ломаные графические корреляции (рис. 4).

Авторы работы [26] подвергали единой статистической обработке данные, относящиеся как к электроно-донорным, так и к электроно-акцепторным заместителям, и, естественно, констатировали отсутствие корреляции.

Недавно нами [28—33] был предложен способ оценки сопряжения в органических соединениях, и в частности в винильных мономерах, посредством оптических экзальтаций. При этом была обнаружена превосходная линейная корреляция (коэффициент корреляции  $r = 0,9933$ ) между параметром  $Q$  Алфрея — Прайса и оптической экзальтацией. С другой стороны, при построении графика экзальтация —  $\sigma^+$ ,  $-(\sigma_c^+, -)$  наблюдаются ломаные графические корреляции с минимумом на незамещенном соединении [29—32]. Это свидетельствует о том, что как экзальтация, так и параметр  $Q(q)$  находятся под влиянием одних и тех же механизмов передачи электронных эффектов заместителей.

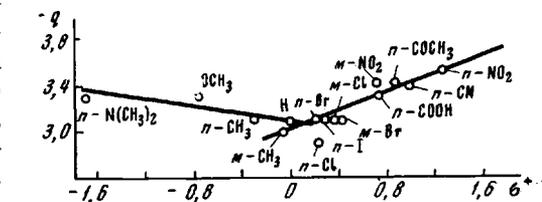


Рис. 4. Зависимость параметра  $q$  Швана — Прайса для замещенных стиролов от  $\sigma$ -констант заместителей. Величины  $q_{n-\text{COCH}_3}$  и  $q_{n-\text{COOH}}$ , вычисленные нами по данным работы [41], равны соответственно  $-3,4$  и  $-3,3$

## Выводы

1. Показано, что использование экзальтированных ( $\sigma^+$ ,  $-$ ) констант заместителей при построении корреляций строение мономера (радикала) — активность позволяет перейти от качественного к количественному описанию реакционной способности мономеров (радикалов) в реакциях полимеризации.

2. Предложен способ оценки реакционной способности винильных мономеров и радикалов в гомо- и сополимеризации посредством  $\rho$ ,  $\sigma$ -констант.

3. Подтверждена справедливость выведенных ранее соотношений между константами сополимеризации и  $\sigma$ -константами заместителей.

4. Дана интерпретация уравнений Багдасарьяна — Хэма — Майо и природы параметра  $q$  Швана — Прайса в рамках уравнения Гаммета.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 VII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
2. C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1544, 1948.
3. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 110.
4. R. H. Wiley, B. Davis, J. Polymer Sci., **46**, 423, 1960.
5. R. H. Wiley, L. K. Heidemann, B. Davis, J. Polymer Sci., **B1**, 521, 1963.
6. X. C. Багдасарьян, Тр. конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1963, т. 2, стр. 100.
7. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 247.
8. R. W. Taft, J. Phys. Chem., **64**, 1805, 1960.
9. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, XIII научная конференция Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, тезисы докл., изд-во «Наука», 1966, стр. 47.
10. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., **A9**, 1802, 1967.
11. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, Высокомолек. соед., **A10**, 438, 1968.
12. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry. McGraw — Hill, N. Y., 1940.
13. M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makromolek. Chem., **86**, 217, 1965.
14. M. Kinoshita, M. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, **68**, 2454, 1965.
15. M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makromolek. Chem., **94**, 238, 1966.
16. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 207.
17. G. E. Ham, Copolymerization, Inters. New York — London — Sydney, 1964, p.p. 84, 723.
18. N. Kawabata, T. Tsuruta, F. Furukawa, Makromolek. Chem., **51**, 70, 1962.
19. K. Hayashi, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., **A1**, 1405, 1963.
20. X. C. Багдасарьян, Кинетика и катализ, **1**, 503, 1960.
21. G. Ham, J. Polymer Sci., **A2**, 2735, 1964.
22. G. Ham, J. Polymer Sci., **A2**, 4169, 1964.
23. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация. Изд-во иностр. лит., 1953.
24. F. R. Mayo, J. Polymer Sci., **A2**, 4207, 1964.
25. F. R. Mayo, Ber. Bunsengesel. phys. Chem., **70** (3), 233, 1966.
26. M. Charton, A. J. Sarato, J. Polymer Sci., **A2**, 1321, 1964.
27. T. C. Schwan, C. C. Price, J. Polymer Sci., **40**, 457, 1959.
28. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., **A9**, 2343, 1967.
29. Б. А. Зайцев, Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, XIV научная конференция, тезисы докл., изд-во «Наука», 1967, стр. 23.
30. Б. А. Зайцев, Реакционная способность органических соединений, **4**, 337, 1967.
31. Б. А. Зайцев, Там же, **4**, 354, 1967.
32. Б. А. Зайцев, Там же, **4**, 726, 1967.
33. Б. А. Зайцев, Там же, **4**, 740, 1967.

### ABOUT ESTIMATION OF REACTIVITY OF VINYL MONOMERS AND RADICALS IN HOMO- AND COPOLYMERIZATION

*B. A. Zaitsev*

#### Summary

Results on problem of quantitative description of vinyl monomers (radicals) in polymerization obtained in some papers are considered. Using improved ( $\sigma^+$ -) substituents constants enables to come to quantitative correlation of monomer radical structure with activity in polymerization reactions. Earlier proposed by the author ratios between copolymerization constants and  $\sigma$ -constants of substituents have been confirmed. Interpretation of the Bagdasar'yan — Ham — Mayo's equations and of the Schwan — Priés  $q$ -parameter has been given in terms of Hammett's equation.