

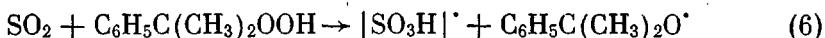
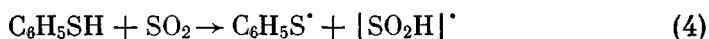
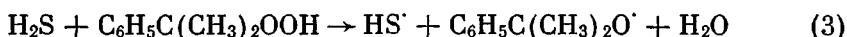
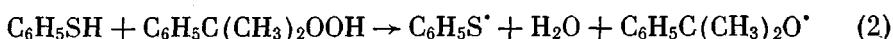
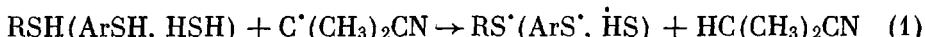
***цис-транс-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИБУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ, ПРИВОДЯЩИХ
К ОБРАЗОВАНИЮ РАДИКАЛОВ AS[·]***

И. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск

Известно, что свободные радикалы с реакционным центром на атоме серы [1—4], так же как и атомарный хлор, бром и иод [1—3], вызывают цепной процесс *цис-транс*-изомеризации двойных связей в олефинах и в полибутадиене. В случае тиофенильного радикала длина кинетической цепи приближается к 10^3 [3, 4]. Отсутствие α -бутина в равновесной смеси *цис*-бутен \rightleftharpoons *транс*-бутен, образующейся под влиянием радикалов RS[·], позволило сделать заключение, что изомеризация осуществляется не в результате отрыва атома водорода от олефина, а вследствие образования своеобразного π-комплекса олефина с радикалом RS[·] [4].

Специфичность действия радикалов RS[·] подтверждается тем фактом, что различные свободные радикалы с реакционным центром на атомах углерода, кислорода или азота ($=C^{\cdot}$, RO[·], R₂N[·]) изомеризующего действия не оказывают.

В настоящей работе изучена эффективность свободных радикалов AS[·], образующихся при взаимодействии соответствующих меркаптанов с диметилцианометильным радикалом (реакция (1)) или в окислительно-восстановительных системах, действующих с участием серусодержащих соединений реакции (2) — (6))



Реакция (1) приводит к образованию радикалов RS[·], (ArS[·] или HS[·]), возникающих в актах переноса цепи. Системы (2) и (3), действующие с участием гидроперекиси, приводят к образованию радикалов C₆H₅S[·] и HS[·], паряду с радикалами типа RO[·]. В реакциях (4) и (5) окислителем является SO₂, и, как предполагается [5—7], паряду с радикалами RS[·] и HS[·], промежуточными продуктами в них являются также радикалы |SO₂H|[·]. Реакция (6), в которой SO₂ является восстановителем, приводит к образованию радикалов |SO₃H|[·]. Указанные свободные радикалы могут иметь реакционный центр на атоме серы |HOSO₂| и HO—S=O| или кислорода |O—S(OH)O| и HO—S—O|. Доказательством образования радикалов |SO₂H|[·] и |SO₃H|[·] в реакциях (4) — (6) является наличие сульфокислот или соответствующих эфиров в продуктах взаимодействия компонентов в среде олефинов [5, 6].

Реакцию (1) проводили при 60° взаимодействием продуктов распада динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) с нормальным, вторичным или третичным бутилмеркаптанами, или с галоидалкилзамещенными тиофенолами, что позволяло оценить эффективность различных систем в процессе изомеризации. В случае изученных ароматических меркаптанов, независимо от их природы, реализуется одинаковая концентрация радикалов, так как кинетика процесса определяется только скоростью образования первичных диметилцианометильных радикалов при спонтанном мономолекулярном распаде ДАК. Это положение иллюстрируется рис. 1, подтверждающим, что скорость расхода различных ароматических меркаптанов при данной температуре практически не зависит от их природы. Это означает, что все первичные диметилцианометильные радикалы реагируют с меркаптанами.

На рис. 2 приведены кинетические кривые изомеризации 1,4-цикло-полибутадиена под влиянием замещенных тиофенильных радикалов. Реакцию проводили при 60° в растворе каучука в бензole. Наиболее эффективно

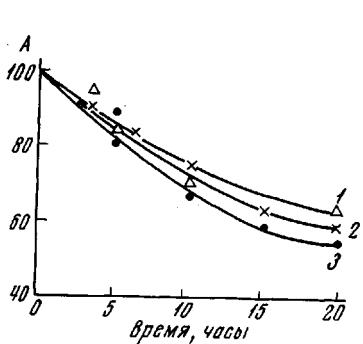


Рис. 1

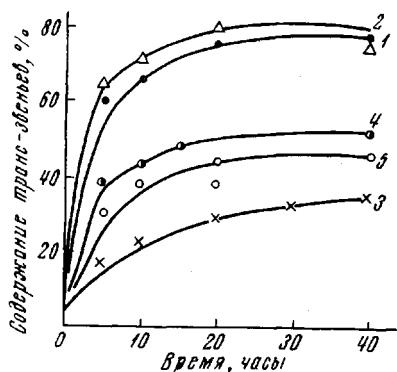


Рис. 2

Рис. 1. Расход меркаптанов в реакции с ДАК в отсутствие каучука. Концентрация меркаптана — 0,011 моль/л, концентрация ДАК — 0,005 моль/л, T 60°
 1 — Тиофенол, 2 — пентахлортиофеол, 3 — пентафтортиофеол, A — количество меркаптана, % от исходного
 1 — Тиофенол, 2 — пентафтортиофеол, 3 — пентахлортиофеол, 4 — n-изобутилтиофеол, 5 — n-тиокрезол

Рис. 2. цис-транс-Изомеризация полибутадиена под влиянием систем ароматический меркаптан — ДАК. Концентрация каучука в бензole — 2 вес. %, концентрация меркаптана — 1 мол. % от каучука, концентрация ДАК — 0,5 мол. % от каучука, 60°

процесс изомеризации протекает под влиянием пентафтортиофиленового и тиофенильного радикалов. В их присутствии через 20 час. достигается равновесное соотношение цис-транс-звеньев (при 60° период полураспада ДАК равен примерно 24 час. [8]). При наличии в тиофеноле алкильных заместителей в пара-положении к группе SH скорость изомеризации существенно уменьшается в начальной стадии, и процесс не доходит до равновесного соотношения цис-транс-звеньев.

В связи с тем, что процесс цис-транс-изомеризации под влиянием радикалов AS· протекает по цепному механизму, эффективность системы в первую очередь определяется длиной кинетической цепи. Каждый акт присоединения радикала AS· к двойной связи по существу представляет собой обрыв цепи изомеризации, так как образующийся алкильный радикал — С·—С— не участвует в процессе. Поэтому радикалы AS·, наиболее



активные в отношении присоединения к двойной связи, оказываются наименее эффективными в процессе изомеризации. Этим определяется меньшая эффективность радикалов RS·, где R — алкил. Возможно, что понижение активности радикалов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{S}\cdot$ также связано с повышением

реакционности радикалов в процессе присоединения к двойной связи. Максимальная эффективность достигается в случае тиофенильных и пентафтортиофиленовых радикалов, что совпадает с наибольшим стабилизирующим эффектом сопряжения. Малая эффективность пентахлортиофиленового радикала в реакции цис-транс-изомеризации обусловлена, по-видимому, стерическими затруднениями, возникающими при образовании π-комплекса с двойной связью. Отсутствие изомеризующего эффекта в случае третичного бутилмеркаптана (табл. 1), по-видимому, также объясняется чисто стерическими затруднениями образования π-комплекса. Другие системы с алифатическими меркаптантами, как показано в табл. 1, значительно менее эффективны, чем системы с тиофенолом.

В табл. 2 приведены результаты изучения изомеризующего действия окислительно-восстановительных систем, в которых реакция сопровождается образованием радикалов AS' различных типов. Высокая эффективность систем 1 и 2 обусловлена образованием тиофенильных радикалов. Системы 3 и 4, приводящие в начальных стадиях к образованию радика-

Таблица 1

Изомеризация *цикло*-полибутadiена в растворе в бензоле под влиянием систем алифатические меркаптаны — ДАК
(Мольное отношение меркаптан : ДАК = 2 : 1)

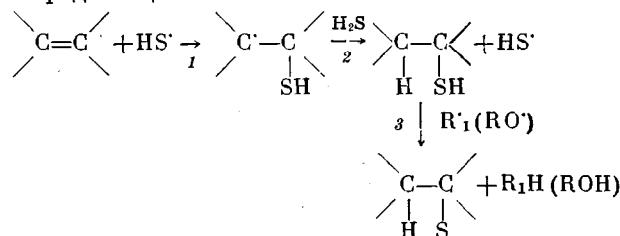
Изомеризующий агент	Концентрация изомеризующего агента, мол. % от каучука	Температура, °С	Продолжительность, часы	Содержание звеньев, %		
				1,2-	<i>цикло</i> -	<i>транс</i> -
Исходный каучук				1,5	97,0	1,5
н-Бутилмеркаптан	3	60	20	1,5	73,0	25,5
Изобутилмеркаптан	3	60	20	1,5	74,5	24,0
Третичный бутилмеркаптан	3	60	20	1,5	94,0	4,5
Додецилмеркаптан	6	80	30	4,0	82,6	13,4
Тиогликолевая кислота	1	60	20	2,6	83,0	14,4

Таблица 2

Изомеризация *цикло*-полибутadiена под влиянием окислительно-восстановительных систем

Система, №	Изомеризующая система	Концентрация агентов, мол. % от каучука	Температура, °С	Продолжительность, часы	Содержание звеньев, %		
					1,2-	<i>цикло</i> -	<i>транс</i> -
1	C ₆ H ₅ SH + ROOH	5 : 5	70	20	2,0	29,0	69,0
2	C ₆ H ₅ SH + SO ₂	2 : 1,25	60	20	2,5	46,0	51,5
		3 : 1,5	—3	144	5,0	31,0	64,0
3	H ₂ S + ROOH	5 : 5	70	20	2,0	67,0	41,0
4	H ₂ S + ДАК	10 : 5	60	20	2,5	56,0	41,5
5	ROOH + SO ₂	10 : 10	20	5	1,5	97,0	1,5
		10 : 10	60	8	1,5	97,0	1,5
6	SO ₂ + H ₂ S	5 : 5	20	8	1,5	97,0	1,5

лов HS', также оказывают изомеризующее действие, но пока не представляется ясным, связан ли эффект изомеризации с действием радикалов HS' или радикалов RS', образующихся в результате последующих реакций присоединения и передачи цепи:



Отсутствие изомеризации под влиянием системы 6 как будто указывает на то, что радикалы HS' не эффективны в процессе изомеризации, что совпадает с известными данными о высокой реакционности радикалов HS' в реакции присоединения к внешней и внутренней олефиновым связям [9]. В системе 6 доля реакции (3), по-видимому, очень мала в связи с отсутствием начальных активных центров R или RO'. Отсутствие изомеризации в системе 5 является прямым указанием на то, что радикалы типа $[\text{SO}_3\text{H}]'$ не эффективны в рассматриваемом процессе. Как уже отмечалось, в данном случае представляется неясным, находится ли реакционный центр на атоме серы или кислорода.

Экспериментальная часть

Изомеризацию каучука под влиянием систем, содержащих меркаптаны [H₂S] в сочетании с ДАК или гидроперекисью, проводили по методике, описанной в предыдущем сообщении [4]. При изучении изомеризующего действия окислительно-восстановительных систем окислитель и восстановитель вводили в раствор каучука постепенно в ходе процесса, проводившегося в инертной атмосфере. H₂S и SO₂ применяли в виде бензольных растворов. H₂S получали из сернистого натрия [10], SO₂ — из бисульфита натрия [10]. Полученные газы осушали пропусканием через колонку с хлористым кальцием. Концентрацию SO₂ в бензole определяли иодометрически, а H₂S — аргентометрически. Все использованные в работе меркаптаны проверяли на содержание меркаптолупп [11].

Выводы

Изучена эффективность систем, приводящих к образованию различных AS' радикалов, в реакции *цис-транс*-изомеризации *цис*-полибутадиена. Рассмотрен вопрос об активности радикалов в зависимости от их строения.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Golub, J. Polymer Sci., 25, 377, 1957.
2. M. A. Golub, J. Polymer Sci., 36, 523, 1959.
3. M. A. Golub, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5093, 1960.
4. И. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская, Высокомолек. соед., А9, 645, 1967.
5. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Г. П. Зеленина, Ж. общ. химии, 29, 2377, 1959.
6. Б. Е. Куденок, М. Н. Кулакова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 125, 1073, 1959.
7. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Ж. общ. химии, 26, 2476, 1956.
8. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворах, Изд-во иностр. лит., 1960.
9. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, Ж. общ. химии, 28, 1632, 1958.
10. Ю. В. Каракин, Чистые химические реагенты, Госхимиздат, 1955.
11. L. Kolthoff, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.

УДК 678.01:53

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОВОЛЬТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

*Н. В. Михайлов, Г. А. Михелева, Ю. Ф. Щетнев,
В. Н. Верцинер*

В настоящее время возможности электронно-микроскопического исследования волокон весьма ограничены из-за малого контраста ультратонких срезов волокон и продуктов их диспергирования. Существующие способы повышения контраста изображения в электронном микроскопе (оттенение, окрашивание и т. д.) имеют ряд ограничений и недостатков. В частности, один из существенных недостатков контрастирования объектов заключается в том, что вводимые атомы тяжелых элементов могут в той или иной степени исказить структуру объекта. Поэтому представляет интерес разработка методов повышения контраста изображения, не связанных с дополнительной обработкой объектов. Одним из перспективных способов достижения этой цели является понижение ускоряющего напряжения. Впервые об этом было сообщено в 1940 г. [1]. В более поздних работах [2, 3] подробно был объяснен механизм увеличения контраста изображения при сни-