

УДК 541.64:678.746:541.12

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТРИЭТИЛФОСФИТА С ЛИНЕЙНЫМ ГАЛОИДМЕТИЛИРОВАННЫМ
ПОЛИСТИРОЛОМ

*C. Р. Рафиков, Г. М. Джилкибаева, Г. Н. Челнокова,
Г. Б. Шалтупер*

Механизм реакции Арбузова исследован весьма подробно и на большом количестве примеров. Вслед за Арбузовым [1] большинство исследователей считают, что реакция протекает в 2 стадии [2]. На первой стадии происходит присоединение электрофильного реагента к эфиру фосфорсодержащей кислоты с образованием соединения квазифосфониевого типа, а на второй стадии — термическое разложение этого промежуточного соединения.

Что касается кинетических исследований, также довольно многочисленных, то, несмотря на имеющиеся в них разногласия по поводу порядков и скоростей первой и второй стадий реакций, большинство исследователей трактуют кинетические данные таким образом, что первая стадия реакции Арбузова — это реакция второго порядка, а по поводу второй стадии реакции существуют разные мнения [3—7].

Почти все авторы, исследовавшие кинетику перегруппировки Арбузова и кинетику изомеризации, отмечают большие экспериментальные трудности и трудности трактовки кинетических результатов, связанные со сложностью самой реакции.

В последние годы в литературе появились сообщения, авторы которых использовали перегруппировку Арбузова для введения фосфорсодержащих групп в боковую цепь различных полимеров [8—12], однако данные по кинетике реакции Арбузова, протекающей на полимерах, в литературе отсутствуют.

Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетики реакции Арбузова, проводимой между триэтилфосфитом (ТЭФ) и линейным иодметилированным полистиролом в растворе.

Исходя из общих, достаточно многочисленных литературных данных о кинетике реакций высокомолекулярных соединений, трудно было заранее предположить, насколько близкой должна быть аналогия в кинетических данных реакции Арбузова для низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений. Сравнение одних и тех же реакций, протекающих с низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями, дает достаточное число примеров, когда эти скорости значительно больше, или значительно меньше, для низкомолекулярных соединений в сравнении с высокомолекулярными [13]. Такие случаи принято считать исключением из общего правила независимости реакционной способности функциональных групп от длины молекулы, высказанного впервые Флори [14] и в дальнейшем неоднократно подтверждаемого другими исследователями. Обычно отклонения от принципа независимости реакционной способности функциональных групп от молекулярного веса, так или иначе, объясняют высокомолекулярной спецификой полимеров и, в частности, спецификой свойств их растворов [15].

Вопрос этот в последние годы привлекает к себе большое внимание, и имеющиеся к настоящему времени кинетические исследования реакций в растворах полимеров позволяют сделать вывод, что в большом числе случаев только исследование кинетики полиреакций позволяет решить некоторые вопросы, которые не могут быть решены никакими иными способами [16].

В связи с вышеизложенным исследование кинетики арбузовской перегруппировки в растворе на примере высокомолекулярных соединений представляет определенный теоретический и практический интерес.

Экспериментальная часть

В качестве исходного продукта использовали полистирол с мол. весом 300 000. Линейный иодметилированный полистирол получали по [17, 18]. Триэтилфосфит синтезировали по [19]; перед реакцией кипятили над металлическим натрием в вакууме в течение 2 час. и затем фракционировали; т. кип. 158–159°/760 мм; n_D^{20} 1,4139. В ИК-спектре ТЭФ отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний Р=O-связи (1180–1250 cm^{-1}).

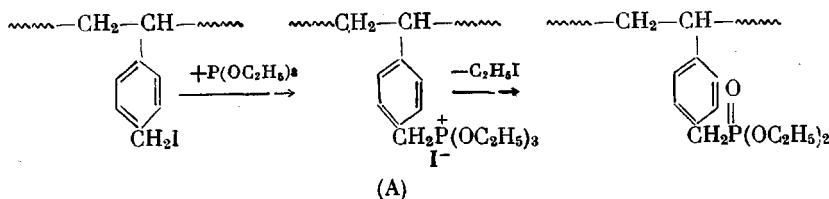
Методика проведения реакции была следующей. 4–5%-ный раствор иодметилированного полистирола в диоксане* помещали в ампулы и туда же добавляли ТЭФ в количестве 1–2 моля на одну иодметильную группу полимера. После тщательного освобождения от воздуха ампулы запаивали и нагревали в термостате необходимое время (точность регулирования температуры $\pm 0,2^\circ$). Реакцию исследовали при температурах 58,6; 69,9; 73,5; 84,8 и 97°. После проведения реакции ампулы вынимали из термостата и быстро охлаждали. Каждой точке соответствовали две ампулы. В одной ампуле методом бромометрического титрования определяли содержание ТЭФ, из второй — осаждали полимер выливанием в четырехкратное количество петролейного эфира. Осажденный полимер многократно отмывали свежими порциями петролейного эфира при перемешивании, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса и анализировали на содержание фосфора ** и иода. В табл. 1 приведены исходные данные о растворах, используемых в кинетических опытах.

Таблица 1
Исходные растворы

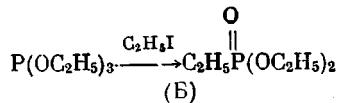
T, °C	Содержание в полимере иода, вес. %	Концентрация в растворе	
		иодметильных групп, ммол/мл	ТЭФ, ммол/мл
58,6	41,9	0,173	0,173
69,9	38,2	0,148	0,148
73,5	40,2	0,149	0,290
84,8	34,4	0,138	0,290
97,0	37,8	0,159	0,290

Результаты и их обсуждение

Реакцию ТЭФ с иодметилированным полистиролом можно представить формулой



Наряду с основной реакцией А может иметь место еще и реакция изомеризации ТЭФ под действием выделяющегося при реакции А иодистого этила (реакция Б):



* В качестве растворителя употребляли диоксан, тщательно очищенный от перекисей и свежеперегнанный. Применение диоксана, перегнанного за 4–5 суток до реакции, обычно приводило к структурированию полимера в ходе реакции.

** Содержание фосфора в полимерах определяли сжиганием пробы в колбе с кислородом и спектрофотометрическим определением по синему молибденовому комплексу. Относительная ошибка определения не превышала 1%.

Таблица 2

Количество прореагировавших иодметильных групп полимера и ТЭФ, найденное из данных элементарного анализа и по титрованию

Проба, №	Продол- житель- ность реакции, мин.	Прореагировало, ммоль/м.л.·10 ²									
		58,6°		69,9°		73,5°		84,8°		97,0°	
		-CH ₂ I	ТЭФ	-CH ₂ I	ТЭФ	-CH ₂ I	ТЭФ	-CH ₂ I	ТЭФ	-CH ₂ I	ТЭФ
1	10	--	--	--	--	--	--	--	--	,0	10,7
2	20	--	--	--	--	--	--	--	--	1,2	13,4
3	25	--	--	--	--	--	--	4,1	4,6	--	--
4	30	2,3	2,2	2,0	2,0	3,5	5,5	--	--	--	--
5	40	--	--	--	--	--	--	--	--	11,5	13,6
6	45	--	--	--	--	--	--	6,4	6,2	--	--
7	60	3,2	3,3	1,9	2,0	--	--	5,7	7,4	9,9	13,1
8	90	--	--	3,8	4,0	4,7	7,4	8,1	11,3	13,9	14,6
9	120	4,1	5,0	--	--	4,9	9,6	--	--	--	--
10	150	--	--	5,4	5,9	7,0	8,6	10,0	12,1	14,4	15,6
11	180	4,8	5,3	--	--	--	--	--	--	--	--
12	210	--	--	7,0	7,3	8,6	10,3	10,9	13,1	--	--
13	270	5,8	5,9	--	--	--	--	--	--	--	--
14	360	6,1	6,6	8,8	8,9	--	--	--	--	--	--

Определение в реакционной смеси содержания трехвалентного фосфора методом бромометрического титрования, наряду с определением содержания пятивалентного фосфора в полимере, позволило следить за реакцией изомеризации Б.

Как видно из табл. 2, в интервале температур 58,6—69,9° ТЭФ практически расходуется только в реакции А: результаты титрования и данные элементарного анализа полимера близки. Если учесть, что скорость изомеризации триэтилфосфита велика [20, 21], можно сделать предположение,

Таблица 3

Степень завершенности реакции, рассчитанная по данным элементарного анализа полимера на Р и I

Степень завершенности реакции по содержанию Р и I						Степень завершенности реакции по содержанию Р и I					
73,5°		84,8°		97°		73,5°		84,8°		97°	
P	I	P	I	P	I	P	I	P	I	P	I
0,23	—	0,30	0,26	0,44	0,47	0,33	0,39	0,58	0,45	0,82	0,85
—	0,23	0,46	0,32	0,64	0,64	0,47	0,45	0,72	0,63	0,87	0,86
0,31	0,32	0,53	0,40	0,73	0,76	0,50	0,50	0,79	0,71	0,91	0,94

что в этих условиях скорость первой стадии реакции Арбузова значительно больше, чем скорость второй стадии. Аналогичное явление наблюдали Форд-Моор и Вильямс [22] на примере реакции ТЭФ с гексилбромидом (без растворителя), а также Бак и Иок [23] на примере реакции три-n-бутилфосфита с иодистым этилом (в ацетонитриле).

При более высоких температурах (табл. 2) часть ТЭФ расходуется по реакции Б, что может явиться следствием большего ускорения второй стадии реакции по сравнению с первой. Подтверждением термической неустойчивости промежуточного продукта при температурах 73—97° является то, что значения степени завершенности реакции, рассчитанные из данных элементарного анализа полимера на фосфор и иод, совпадают (табл. 3). Если бы выделяемый из реакционной среды полимер полностью или ча-

стично состоял из промежуточного продукта арбузовской перегруппировки, степень завершенности реакции, рассчитанная по иоду, должна была бы иметь меньшее значение, чем рассчитанная по фосфору.

Кинетические кривые, построенные на основании экспериментальных результатов, приведены на рис. 1. Величины констант скорости реакции, рассчитанные по обычным уравнениям для реакций первого и второго порядков, приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, значения кажущихся констант скоростей реакции не остаются постоянными, а в большинстве случаев имеют тенденцию к уменьшению по мере протекания реакции. Это отличает исследуемую реакцию от арбузовской перегруппировки низкомо-

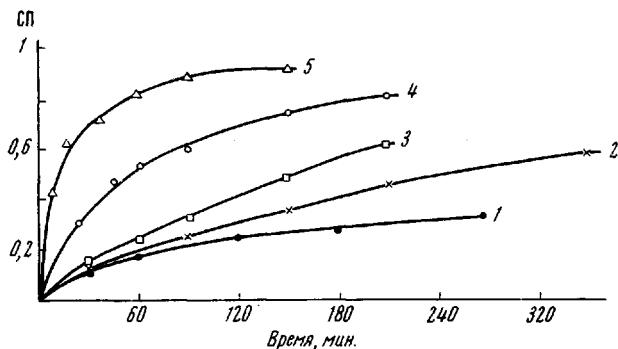


Рис. 1. Зависимость степени превращения (СП) иодометильных групп полистирола от продолжительности реакции при 58,6 (1); 69,9 (2); 73,5 (3); 84,8 (4) и 97,0° (5)

лекулярных соединений, которая, как известно, протекает с самоускорением [24—26].

В изучаемом нами случае замедление реакции с углублением процесса может быть объяснено как стерическими факторами, обусловленными введением в цепь объемных заместителей, так и тем, что в растворах данной концентрации реакция протекает квазигетерогенно, т. е. в первую очередь реагируют верхние слои статистических клубков макромолекул. Взаимодействие реагента с внутренними участками макромолекулярного клубка происходит, очевидно, не в кинетической области, а контролируется диффузией ввиду высокого значения «микровязкости» внутри клубка.

Влияние «микровязкости» на скорость реакции в полимерных системах наблюдали и ранее на примере изучения кинетики распада инициатора в средах с различной микро- и макровязкостью [27].

Наличие диффузионного контроля в исследуемой нами реакции подтверждается данными о температурной зависимости скорости реакции. Так, для начальных степеней завершенности реакции (от 0,2 до 0,6), когда еще в некоторой мере соблюдается постоянство констант, рассчитанных по первому порядку (рис. 2), кажущаяся энергия активации имеет разное значение для низких и высоких температур (17,1 ккал/моль до температуры ~80° и 25,5 ккал/моль для более высоких температур). Это может быть связано с возрастанием скорости диффузии реагента и скорости диффузии участков цепи из внутренних областей макромолекулярных клубков вследствие ослабления межсегментного и межмолекулярного взаимодействия

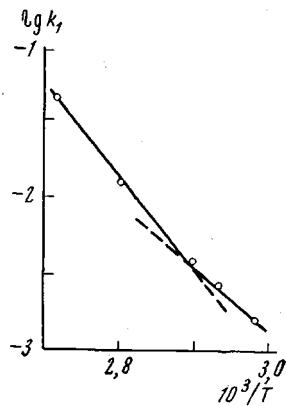


Рис. 2. Зависимость констант скоростей реакции от температуры

Таблица 4

Константы скоростей реакции

Проба, №*	58,6°		69,9°		73,5°		84,8°		97°	
	$k_1 \cdot 10^3$, ж ⁻¹ ·мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, ж ⁻¹ ·моль ⁻¹ · ·макромол ⁻¹	$k_1 \cdot 10^3$, ж ⁻¹ ·мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, ж ⁻¹ ·моль ⁻¹ · ·макромол ⁻¹	$k_1 \cdot 10^3$, ж ⁻¹ ·мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, ж ⁻¹ ·моль ⁻¹ · ·макромол ⁻¹	$k_1 \cdot 10^3$, ж ⁻¹ ·мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, ж ⁻¹ ·моль ⁻¹ · ·макромол ⁻¹	$k_1 \cdot 10^3$, ж ⁻¹ ·мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, ж ⁻¹ ·моль ⁻¹ · ·макромол ⁻¹
1	4,7	2,84	4,7	3,29	9,0	3,45	14,3	5,62	58,4	24,25
2	3,3	2,12	—	—	—	—	13,9	5,72	51,2	24,30
3	2,4	1,52	3,1	2,46	4,2	1,67	12,6	5,37	32,7	16,14
4	1,8	1,30	2,8	2,33	3,4	1,37	9,8	4,31	29,1	15,53
5	1,6	1,11	2,9	2,64	4,2	1,78	8,6	4,02	23,1	12,95
6	1,2	0,90	2,6	2,72	3,3	1,41	7,4	3,62	16,0	9,42

* Номера проб идут в той же последовательности, что и в табл. 2.

при высоких температурах. Известно, например, что в интервале температур 40–80° наблюдается аномальный ход кривых температурной зависимости некоторых свойств растворов полистирола [28, 29]. Такую аномалию объясняют конформационными изменениями макромолекул полистирола [29].

Выводы

1. Исследована кинетика реакции триэтилфосфита с линейным высокомолекулярным иодметилированным полистиролом в растворе в диоксане в интервале температур 58–97°. Найдено, что при температурах выше 70° наряду с арбузовской перегруппировкой с участием макромолекул наблюдается реакция изомеризации триэтилфосфита.

2. Показано, что значения констант скоростей арбузовской перегруппировки триэтилфосфита с иодметилированным полистиролом уменьшаются в ходе реакции, а кажущаяся энергия активации имеет разное значение для низких и высоких температур.

Институт элементоорганических соединений

АН СССР

Казахский государственный университет

Поступила в редакцию

15 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

- А. Е. Арбузов, ЖРФХО, 38, 161, 239, 687, 1906; 42, 395, 1910.
- Б. А. Арбузов, Pure Appl. Chem., 9, 307, 1964.
- М. Г. Гоникберг, И. З. Файнштейн, Докл. АН СССР, 147, 612, 1962.
- А. И. Разумов, Н. Н. Банковская, Докл. АН СССР, 116, 241, 1957.
- W. Geggard, W. J. Green, J. Chem. Soc., 1951, 2550.
- А. Н. Пудовик, Докл. АН СССР, 84, 519, 1952.
- Л. В. Несторов, Ж. общ. химии, 35, 2050, 1965.
- Е. Н. Ростовский, О. В. Щелкунова, Н. С. Бондарева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 451.
- К. Такемото, Н. Маекава, Chem. High Polymers Japan, 22, 813, 1965.
- Е. И. Эильберман, С. Б. Мейман, А. Е. Кулакова, Высокомолек. соед., A9, 1554, 1967.
- C. S. Marvel, B. R. Bluestain, J. Polymer Sci., 6, 351, 1951.
- А. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., 7, 1923, 1965.
- Г. Моравец, Сб. Химические реакции полимеров, под ред. Феттеза, изд-во «Мир», 1967.
- P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2261, 1940.
- Н. А. Платэ, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968.
- Н. Могавет, Svensk. Kemisk. Tidskrift, 79, 309, 1967.
- В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912; Высокомолек. соед., 8, 1275, 1686, 1966.

18. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Г. М. Джилкибаева, Высокомолек. соед., **Б10**, 329, 1968.
 19. И. М. Завлин, Б. И. Ионин, Ж. прикл. химии, **33**, 2376, 1960.
 20. М. Г. Гоникберг, И. З. Файнштейн, Докл. АН СССР, **147**, 612, 1962.
 21. А. И. Разумов, Ж. общ. химии, **29**, 1635, 1959.
 22. А. Н. Ford-Moore, J. H. Williams, J. Chem. Soc., 1947, 1465.
 23. F. C. Vick, J. T. Yoke, J. Organ. Chem., **27**, 3675, 1962.
 24. А. Е. Арбузов, Сб. О явлениях катализа в области превращения некоторых соединений фосфора, Казань, 1914.
 25. А. Е. Арбузов, Л. В. Нестеров, Докл. АН СССР, **92**, 57, 1953; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 427.
 26. J. Zawidsky, W. Staronka, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1915, 319; Abhandl. Akad. Wiss. Krakau, **55**, 101, 1915; Chem. Abstrs, **11**, 2294, 1917.
 27. S. R. Rafikov, P. E. Messerle, G. P. Gladyshev, J. B. Shafranskaya, Polymer Letters, **5**, 715, 1967.
 28. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Сб. Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966, стр. 259.
 29. C. Reiss, H. Benoit, Compt. rend., **253**, 268, 1961.
-

KINETICS OF TRIETHYLPHOSPHITE REACTION WITH LINEAR HALOGENMETHYLATED POLYSTYRENE

S. R. Rafikov, G. M. Jitkibaeva, G. N. Chelnokova, G. B. Shaltupper

Summary

Kinetics of triethylphosphite reaction with linear iodinemethylated polystyrene have been studied in dioxane at 58–97°C. Above 70°C, in parallel with Arbuzov's rearrangement with macromolecules, triethylphosphite isomerization occurs. In contrast to the reactions with low molecular weight compounds the rate constant of the rearrangement is decreased in course of the reaction and apparent activation energy depends on the temperature (17.1 kcal/mole at ~80°C and 2.5 kcal/mole at the higher temperatures).
