

Имеющиеся данные пока не позволяют сделать каких-либо предположений о механизме реакции конденсации под действием алкилсульфонатов.

Выводы

1. Разработан метод исследования кинетики конденсации силанолов в неполярном растворителе в условиях азеотропной отгонки воды, который позволяет измерять скорость реакции без отбора проб.

2. Изучена кинетика конденсации 1,4-бис-(диметилгидроксисилил)-бензола под влиянием полисилоксандиолата калия и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксандиола-1,3 под действием алкилсульфоната натрия. Найдено, что в обоих случаях реакция имеет второй порядок по мономеру. Порядок реакции по катализатору зависит от природы последнего и равен 0,5 для полисилоксандиолата калия и двум — для алкилсульфоната натрия.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
3 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

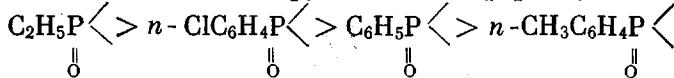
1. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Polymer Sci., A2, 15, 1964.
2. С. Б. Долгоплоск, Е. Г. Каган, А. Д. Ахапова, А. Л. Клебанский
Н. И. Мартякова, Е. Ш. Папер, Высокомолек. соед., A12, 2238, 1970.
3. St. Chrzczonewicz, Z. Lasocki, Roczn. chem., 36, 275, 1962.
4. H. N. Beck, R. A. Chaffee, J. Chem. Engng Data, 8, 602, 1963.
5. G. R. Lucas, R. W. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5225, 1952.
6. F. Török, P. Gomory, Madyar kem. folyoirat, 1960, № 2, 70.
7. W. T. Grubb, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3408, 1954.

УДК 541.64 : 542.952/954 : 547.341

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕШАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ВЕЛИЧИН ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯДЕР ФОСФОРА

*Т. В. Зыкова, Н. Н. Банковская, А. И. Разумов,
И. А. Кривошеева*

Ранее было показано [1, 2], что в реакции инициированной полимеризацией реакционная способность аллилизопропениловых и аллил- β , β' -дихлорвиниловых эфиров замещенных фосфоновых кислот находится в зависимости от заместителя у атома фосфора. Общая скорость полимеризации для одного и другого вида эфиров убывает в следующем ряду:



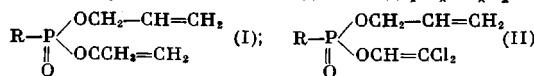
Кроме того, было установлено, что полимеризационная способность изученных соединений зависит от строения непредельного радикала в эфирной группе и убывает в порядке $-\text{OCCH}_3 = \text{CH}_2 > -\text{OCH} = \text{CCl}_2$.

Для выяснения полученной закономерности была изучена зависимость полимеризационной способности этих соединений от диэлектрических свойств их молекул и от распределения электронной плотности на ядрах Р³¹.

С этой целью проведены измерения диэлектрической проницаемости разбавленных растворов, по измеренным диэлектрическим константам рассчитаны дипольные моменты и сняты спектры ЯМР Р³¹ и Н¹ (таблица).

Из таблицы следует, что значения μ и δP^{31} находятся в линейной зависимости от реакционной способности в ряду изученных соединений. Отклонение в случае соединений 2 и 6 (таблица) обусловлено наличием атома хлора в ароматическом заместителе, о чем будет сказано ниже.

Дипольные моменты μ и химические сдвиги ядер фосфора δP^{31} м. д.



соединение, №	I			II			
	R	μ	δP^{31} , м. д.	соединение, №	R	μ	δP^{31} , м. д.
1	C ₆ H ₅	2,56	-33	5	C ₆ H ₅	2,61	-33
2	n-ClC ₆ H ₄	2,25	-14,5	6	n-ClC ₆ H ₄	2,56	-14
3	C ₆ H ₅	2,97	-17	7	C ₆ H ₅	3,15	-20
4	n-CH ₃ C ₆ H ₄	3,15	-14	8	n-CH ₃ C ₆ H ₄	3,30	-15,5

Реакция полимеризации указанных выше соединений протекает по аллильной группировке [1]. В связи с этим можно предположить, что стабильность образовавшегося первичного радикала A—CH₂—CH—CH₂—OP $\begin{array}{c} \text{R} \\ || \\ \text{OR}' \end{array}$

(A — остаток инициатора) будет тем выше, чем сильнее выражены электроотрицательные свойства атома фосфора. Участие фосфора в реакциях в качестве электрофильного реагента не является неожиданностью. Такой «двойственный» характер возможен для элементов третьего периода [3, 4].

Величины химических сдвигов позволяют судить о распределении электронной плотности на ядре фосфора и сделать некоторые выводы о причинах изменения реакционной способности изучаемых соединений. Согласно общей теории экранирования ядер в молекуле, наибольшая асимметрия электронной плотности на ядре, а следовательно, и наибольший положительный заряд характеризуется наиболее отрицательными химическими сдвигами.

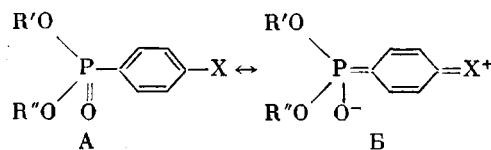
Как видно из таблицы, наиболее реакционноспособным соединениям 1 и 5 соответствуют наиболее отрицательные химические сдвиги.

По мере уменьшения способности к полимеризации химические сдвиги ядер фосфора становятся более положительными, -14 и -15,5 м.д. у соединений 4 и 8.

Таким образом, по величинам химсдвигов можно сказать, что соединениям 1 и 5 соответствует наибольшая асимметрия электронного облака и наибольший положительный заряд на ядре атома Р, что и обуславливает наилучшую способность к полимеризации этих соединений. Повышение значений δP^{31} до -14 м.д. указывает на соответственное уменьшение избыточного положительного заряда, приводящее к снижению реакционной способности в ряду соединений I. Однако значения δP^{31} соединений 2 и 6 составляют исключение из рассматриваемого ряда и не отражают полностью природы изменения полимеризационной способности соединений. При оценке последней немаловажную роль играет пространственный фактор, который в ряде случаев является определяющим. Как следует из анализа моделей молекул Стюарта — Бриглеба, электронное облако связи C=C аллильной группировки попадает в область влияния бензольного

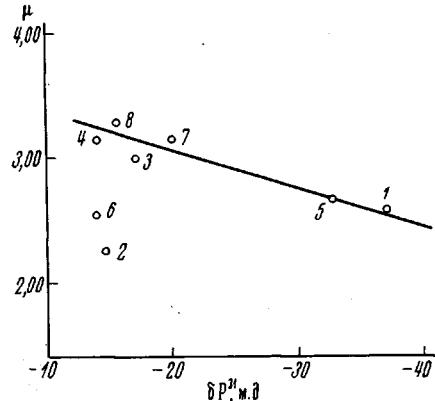
кольца. При этом возможно пространственное влияние атома хлора в соединениях 2 и 4 на распределение электронной плотности связи $C=C$. Это, по-видимому, и является определяющим фактором, благодаря которому полимеризационная способность соединений 2 и 6 повышена по сравнению с другими арилпроизводными. Кроме того, модели молекул Стюарта — Бриглеба указывают на то, что пространственное расположение бензольного ядра относительно полимеризующейся связи оказывает на последнюю экранирующее действие. Это обусловливает понижение реакционной способности фенильных производных по сравнению с этильными. Замена дихлорвинильной группы на изопропенильную в эфирном остатке не приводит к заметному изменению δP^{31} , поскольку влияние удаленных группировок, как правило, не отражается на изменении химических сдвигов ядер фосфора. Поскольку взаимодействие происходит по двойной связи аллильной группировки, возможно ожидать изменения химических сдвигов протонов аллильной группировки в зависимости от изменения реакционной способности соединений. Однако, как показали спектры ПМР, химические сдвиги $-CH=CH_2$ протонов остаются неизменными для всех исследуемых молекул ($\delta = 5,5$ м.д.).

Значения δP^{31} находятся в полном соответствии с величинами дипольных моментов. Как видно из таблицы, наиболее полярной, определяющей общий дипольный момент, является связь $P \rightarrow O$, и распределение зарядов между фосфором и кислородом зависит только от заместителя R, так как в обоих рядах соединений (1 и 2) эфирные группировки неизменны. Для соединений 1 и 5 ($R = C_2H_5$) величина диполя определяется почти исключительно разностью в электроотрицательности у фосфора и кислорода (влияние C_2H_5 невелико), и электрофильность атома фосфора в этих структурах должна быть значительной, что подтверждается значением $\delta P^{31} = -33$ м. д. Для соединений 2 и 6, 3 и 7, 4 и 8 возможно существование мезомерных структур А и Б



для основного и переходного состояний [5]. В этом случае распределение зарядов зависит от донорных свойств заместителя X. Общий дипольный момент обусловлен распределением зарядов между X и O, и величина его тем больше, чем выше донорные свойства X. Электроотрицательность фосфора с увеличением донорных свойств заместителя X будет понижаться, отсюда следует, что величина μ и электрофильность атома фосфора находятся в обратно пропорциональной зависимости (таблица). Низкие значения дипольных моментов соединений 2 и 6 обусловлены двойственным влиянием заместителя X = Cl (+T и -I-эффекты).

Увеличение отрицательных химических сдвигов ядер фосфора и соответствующее уменьшение дипольных моментов отражают повышение элект-



Корреляционная зависимость между химическими сдвигами ядер фосфора δP^{31} и дипольными моментами μ . Номера точек соответствуют номерам соединений в таблице

рофильности атома фосфора, что обуславливает стабилизацию первичного радикала и повышение способности к полимеризации в ряду изучаемых эфиров. Сопоставление величин μ и δP^{31} позволило установить их линейную корреляцию, представленную на рисунке. Для обоих рядов соединений лишь соединения 2 и 6 представляют собой исключение (таблица). Как было упомянуто выше, возможные пространственные эффекты, а также $+T$ и $-I$ -эффекты атома хлора (данные ЯМР и μ) дают наблюдаемое отклонение и для данной корреляции. Полученная зависимость еще раз подтверждает, что рассматриваемые величины δP^{31} и μ имеют в своей основе одинаковую природу и могут служить характеристикой при выяснении тенденций к изменению полимеризационной способности.

Экспериментальная часть

В работе использованы аллилизопропениловый и аллил- β,β' -дихлорвиниловый эфиры этилфосфоновой кислоты [6], аллилизопропениловые [7] и аллил- β,β' -дихлорвиниловые [8] эфиры арилфосфоновых кислот. Там же приведены физические константы этих соединений.

Спектры ПМР записывали при резонансной частоте протонов 40 МГц на спектрометре ЯПР-5535. Химические сдвиги протонов определяли относительно внутреннего стандарта — тетраметилсилаана. Химические сдвиги ядер фосфора определяли методом ДЯМР относительно 85%-ной H_3PO_4 . Резонансная частота протонов 24,342 МГц, резонансная частота ядер фосфора 9,853 МГц.

Измерение диэлектрических констант для расчета дипольных моментов проводили на приборе ИДМ-1, основанном на методе нулевых биений. В качестве растворителя был взят криоскопический бензол, тщательно высущенный и перегнанный над металлическим патрием. Расчеты проводили по формулам Дебая методом [9].

Выводы

1. На основе спектров ЯМР P^{31} и величин дипольных моментов проведен анализ причин изменения полимеризационной способности в ряду непредельных эфиров фосфоновых кислот.

2. Показано, что реакционная способность эфиров определяется величиной положительного заряда на атоме фосфора.

3. Установлено, что способность к полимеризации в ряду изученных эфиров увеличивается с уменьшением дипольных моментов и с увеличением отрицательных химических сдвигов на ядре P^{31} .

4. Найдена линейная корреляция между химическими сдвигами ядер фосфора и дипольными моментами молекул.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Кривошеева, Т. Б. Борисова, А. И. Разумов, Высокомолек. соед., A11, 259, 1969.
2. И. А. Кривошеева, А. И. Разумов, Высокомолек. соед., A12, 1410, 1970.
3. Е. И. Цветков, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, Ж. теорет. и экспер. химии, 2, 459, 1966.
4. Е. И. Цветков, М. М. Махматканов, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 178.
5. H. Goetz, F. Herdel, K. Wiechel, Liebigs Ann. Chem., 665, 1, 1963.
6. А. И. Разумов, Н. Г. Забусова, Р. Л. Позняк, О. И. Король, Труды Казанского хим.-технологич. ин-та, 1960, вып. 29, 22.
7. А. И. Разумов, И. А. Кривошеева, Л. А. Чемоданова, Труды Казанского хим.-технологич. ин-та, 1967, вып. 36, 468.
8. И. А. Кривошеева, Диссертация, 1968.
9. Э. Гуггенгейм, Дж. Ару, Физико-химические расчеты, Изд-во иностр. лит., 1958.