ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Инженерно-физический ж., 9, 211, 1965.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
4. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A11, 407, 1969.
5. А. А. Берлин, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1955.

УДК 541.64 : 547(431.2 + 239.1)

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОТИОЦИАНАТОВ И α-ТИООКИСЕЙ В ПРОЦЕССЕ АНИОННОЙ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ж. Д. Чернова, А. И. Кольцов, Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Б. А. Долгоплоск

Высокая реакционная способность изотиоцианатов (RNCS) по отношению к нуклеофильным агентам, связанная с низкой электронной плотностью на углероде — NCS-группы [1], в значительной степени зависит от природы радикала R. При изучении влияния строения заместителя R изотиоцианатов на их реакционную способность при взаимодействии с ионом OH — или RNH_2 [2—4] показано, что в ряду алкилизотиоцианатов с увеличением радикала R и возрастанием +J-эффекта константа скорости нуклеофильного присоединения k_1 и относительная скорость реакции уменьшаются. Значительное увеличение k_1 в этих реакциях наблюдается при переходе к арилизотиоцианатам. Так, при замене R изотиоцианата с $—C_2H_5$ на $—C_6H_5—$, несмотря на большой стерический эффект фенильной группы, k_1 в реакции с OH-ионом возрастает более, чем в три раза, а энергия активации уменьшается с 12 до 9 *ккал/моль*. Высокую реакционную способность фенилизотиоцианата (ФИТ) к нуклеофильному присоединению авторы связывают с —J-эффектом фенильной группы и значительным понижением электронной плотности на углероде изотиоцианатной группы.

Представляло интерес выяснить, проявятся ли эти закономерности в процессе анионной сополимеризации алкил- и арилизотиоцианатов с α-тиоокисями. Известно, что под влиянием возбудителей анионного типа изотиоцианаты сополимеризуются с тиоранами с образованием сополимеров идеально чередующейся структуры типа $\left[—\overset{R}{\overset{|}{C}}H—CH_2—S—\overset{NR}{\overset{\|}{C}}—S\right]_n$ [5, 6]. В этом процессе раскрытие связи >C=S изотиоцианатов происходит при нуклеофильной атаке активного центра $—\overset{R}{\overset{|}{C}}H—CH_2—S^-Me^+$ на углерод группы — NCS.

$$RN{=}\overset{+}{C}{-}\bar{S} \underset{\sim CH_2CH_2S^-}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \left[\begin{array}{c} RN{=}\overset{\delta+}{C}{-}\bar{S} \\ | \\ | \\ | \\ | \\ CH_2CH_2S^{\delta-} \end{array}\right] \xrightarrow{k_2} —CH_2CH_2—S—\overset{RN}{\overset{\|}{C}}—S^-$$

Настоящая работа посвящена изучению относительной реакционной способности различных изотиоцианатов при их сополимеризации с α-тиоокисями в растворе тетрагидрофурана под влиянием литийбутила. Для этой цели мы изучали состав сополимеров, полученных на начальных стадиях превращения при проведении процесса сополимеризации этиленсульфида (ЭС) со смесью двух изотиоцианатов, различающихся природой радикала, с переменным соотношением ЭС : RNCS : R'NCS. При изменении соотношений ЭС : пропиленсульфида (ПС) : RNCS оценена относительная реакционность этилен- и ПС в этих процессах.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка мономеров и растворителей и методика сополимеризации аналогичны описанным ранее [7—9]. Метил- и этилизотиоцианаты синтезировали по известной методике [10]. Чистота основной фракции 99,8—99,9%.

Метилизотиоцианат — т. кип. 117—119°; n_D^{40} 1,5245 (литературные данные 1,5245).

Этилизотиоцианат (ЭИТ) — т. кип. 131—132°; n_D^{18} 1,5144 (литературные данные 1,5142).

Состав сополимеров изотиоцианатов с α-тиоокисями в зависимости от соотношения мономеров в исходной смеси (по данным ПМР)

([LiC_4H_9] = 0,01 *моль/л*, 20°, в растворе тетрагидрофурана, выход сополимера до 10% от теоретич.)

Опыт, №	Состав исходной смеси мономеров, мол. %					Состав сополимера, мол. %				
	ЭС	ПС	C_6H_5NCS	C_2H_5NCS	CH_3NCS	ЭС	ПС	C_6H_5NCS	C_2H_5NCS	CH_3NCS
1	50	—	50	—	—	50	—	50	—	—
2	50	—	—	50	—	50	—	—	50	—
3*	—	50	50	—	—	—	50	50	—	—
4	50	—	15	35	—	50	—	50	0	—
5	50	—	25	25	—	50	—	50	0	—
6	50	—	35	15	—	50	—	50	0	—
7*	—	50	15	35	—	—	50	50	0	—
8*	—	50	35	15	—	—	50	50	0	—
9	50	—	15	—	35	50	—	50	—	0
10	50	—	35	—	15	50	—	50	—	0
11	50	—	—	35	15	50	—	—	23	27
12	50	—	—	15	35	50	—	—	9	41
13*	35	15	50	—	—	39	9	50	—	—
14*	15	35	50	—	—	25	23	50	—	—

* Опыты с ПС проводили при 0° для подавления вторичных реакций. Для ускорения процесса использовали добавки гексаметилфосфортриамида [9].

Для определения состава сополимера использовали метод ПМР. Содержание звеньев различных типов оценивали по интенсивности соответствующих сигналов ПМР с погрешностью 3—5%. Ниже в шкале τ [11] даны химические сдвиги сигналов ПМР различных групп изучаемых сополимеров: —CH_3 в звеньях ПС и ЭИТ — 8,6—8,8τ; —CH_3 в звеньях $-\overset{NCH_3}{\overset{\|}{C}}-S-$; —$CH_2$ в звеньях ЭС, ПС, ЭИТ и $-\overset{|}{\underset{|}{CH}}$ в звеньях ПС — 6,0—6,8 τ; —C_6H_5 в звеньях $-\overset{N-C_6H_5}{\underset{-C-S}{\|}}$ — 2,7—3,1 τ.

Спектры ПМР получены на частоте 40 *Мгц* (спектрометр JNM-3) при комнатной температуре для 10%-ных растворов сополимеров в $CDCl_3$ или CCl_4. Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан (9,95 τ).

Обсуждение результатов

Как следует из данных таблицы, в процессе сополимеризации ЭС со смесью ФИТ и алкилизотиоцианатов в широком диапазоне соотношений образуется только сополимер ЭС с ФИТ. Даже в случае метилизотиоцианата, более высокая реакционная способность которого по сравнению с ЭИТ отмечена в работе [3] (см. также наши данные: опыты 11 и 12 таблицы), ионная пара — CH_2 — CH_2 — S^-Li^+ атакует преимущественно углеродный атом — NCS-группы ФИТ.

Реакционная способность изотиоцианатов в ряде случаев оценивалась также методом ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектре сополимера (опыт 5) отсутствует полоса 1340 $см^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям CH_2-группы, что свидетельствует о вхождении в цепь только ФИТ (рис. 1, спектр *3*).

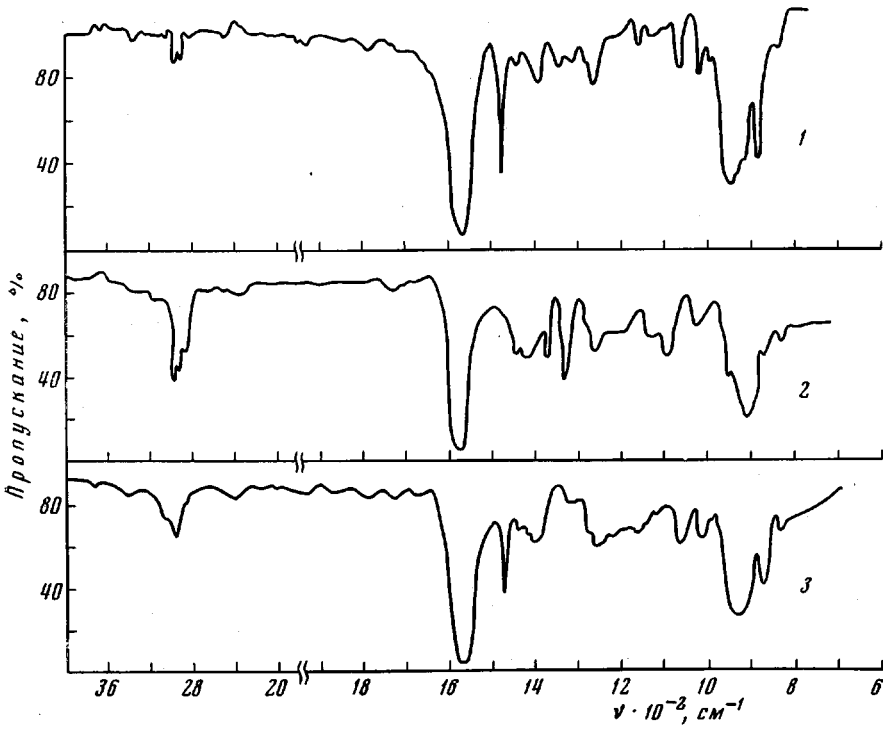


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров ЭС с ФИТ (50 мол.%) (*1*); ЭИТ (50 мол.%) (*2*); сополимер, полученный из исходной смеси мономеров: ЭС — ЭИТ — ФИТ в мольном соотношении 50 : 25 : 25 (*3*)

Построением стерических моделей Бриглеба — Стюарта нами доказано отсутствие каких-либо запретов или затруднений для образования «статистических» сополимеров ЭС с изотиоцианатами типа

$$\left[-CH_2-CH_2-S-\underset{\underset{NC_6H_5}{\|}}{C}-S-CH_2-CH_2-S-\underset{\underset{NC_2H_5}{\|}}{C}-S- \right]_n$$

С другой стороны, показано [6], что кинетические и энергетические параметры процесса сополимеризации α-тиоокисей с изотиоцианатами определяются в основном относительно медленной стадией — раскрытием α-тиоокисного кольца под влиянием малоактивной ионной пары $-\overset{\overset{NR}{\|}}{C}-S^-Li^+$. Тот факт, что скорость процесса сополимеризации не за-

висит от природы радикала R изотиоцианата (рис. 2), позволяет сделать вывод о незначительном влиянии радикала R на активность ионной пары $-\overset{\overset{\displaystyle NR}{\|}}{C}-S^{-}Li^{+}$ при нуклеофильной атаке углерода гетероцикла.

Таким образом, в процессе анионной сополимеризации α-тиоокисей с изотиоцианатами природа радикала R изотиоцианата в значительной степени определяет его относительную реакционноспособность к нуклео-

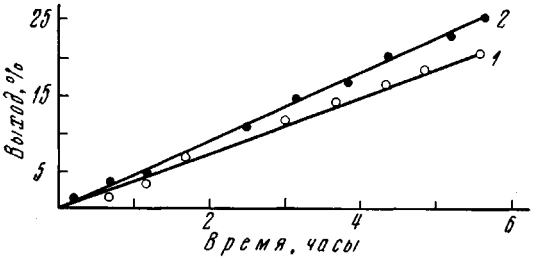


Рис. 2

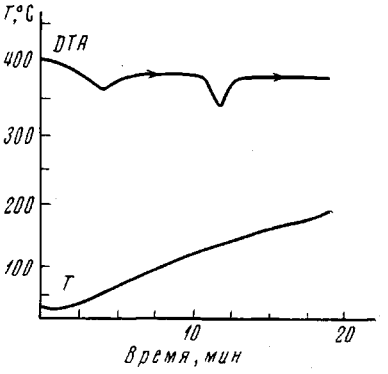


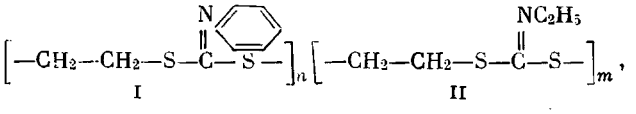
Рис. 3

Рис. 2. Сополимеризация ЭС с ФИТ (*1*) и ЭИТ (*2*); $[LiC_4H_9]$ = 0,01 *моль/л*, 20°

Рис. 3. Кривая ДТА блок-сополимера, полученного при сополимеризации исходной смеси мономеров ЭС, ФИТ, ЭИТ (50 : 25 : 25)

фильной атаке ионной пары $CH_2CH_2S^{-}Li^{+}$, причем ФИТ, обладающий наименьшей плотностью электронов на углероде — NCS-группы по сравнению с алкилизотиоцианатами, проявляет исключительно высокую относительную реакционность в этом процессе.

Процесс избирательной сополимеризации α-тиоокисей с изотиоцианатами, в котором вначале идет сополимеризация только с ФИТ и лишь после его исчерпания — с алкилизотиоцианатом, позволяет использовать эту особенность процесса, обусловленную высокой относительной реакционной способностью ФИТ для синтеза блочных сополимеров типа



где n и m определяются только составом исходной смеси мономеров.

При соотношении ЭС : ФИТ : ЭИТ, равном 50 : 25 : 25, нами получен блок-сополимер с выходом, близким к теоретическому. Блочная структура сополимера доказана дифференциальным термическим анализом (рис. 3). На кривой ДТА имеются два пика, соответствующие температурам плавления 60 (блок II) и 135° (блок I).

Природа радикала изотиоцианатов может сказываться на реакционноспособности групп $-S-\overset{\overset{\displaystyle NR}{\|}}{C}-S-$ сополимеров α-тиоокисей с изотиоцианатами. Известно [5, 7], что под влиянием нуклеофильных агентов, атакующих углерод группы $-S-\overset{\overset{\displaystyle NR}{\|}}{C}-S-$, сополимеры претерпевают распад с образованием дитиоланов $\left[-CH_2CH_2S\overset{\overset{\displaystyle NR}{\|}}{C}-S-\right]_n \xrightarrow{A^-} \begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-S \end{matrix}\!\!>C=NR$ [5, 7, 12].

Реакционная способность группы $\sim S-\overset{\overset{NC_6H_5}{\|}}{C}-S-$ значительно выше, чем группы $\sim S-\overset{\overset{NC_2H_5}{\|}}{C}-S-$, и в связи с этим распад сополимеров α-тиоокисей с ФИТ под влиянием нуклеофильных агентов должен происходить с относительно большей скоростью и при более низкой температуре, чем сополимеров с алкилизотиоцианатами.

Нами изучался распад сополимеров ЭС с ФИТ и ЭИТ, полученных в идентичных условиях. Под влиянием литийбутила сополимер ЭС с ФИТ $\left[-CH_2-CH_2-S-\overset{\overset{NC_2H_5}{\|}}{C}-S-\right]_n$ в растворе тетрагидрофурана полностью распадается с образованием дитиолана при 35° за 1 час. В аналогичных условиях сополимер ЭС с ЭИТ не претерпевает никаких изменений, и его распад осуществляется в более жестких условиях (за 6 час. при 70° и более высокой концентрации литийбутила в дитиолан превращалось лишь 30% полимера).

Данные по сополимеризации ФИТ со смесью ЭС с ПС (опыты 13 и 14) показывают, что ЭС относительно более реакционноспособен к действию активного центра $\sim\overset{\overset{RN}{\|}}{C}-S^-Li^+$, что подтверждает полученные ранее данные о его большей активности в процессе анионной сополимеризации [12, 13].

Авторы выражают глубокую признательность Е. Н. Покровскому и Т. Н. Карповой за помощь в изучении физико-химических характеристик сополимеров и блок-сополимеров.

Выводы

1. С привлечением метода ПМР и ИК-спектроскопии изучена относительная реакционноспособность изотиоцианатов и алкенсульфидов в процессе анионной сополимеризации.

2. Показано, что по сравнению с алкилизотиоцианатами фенилизотиоцианат (ФИТ) обладает исключительно высокой относительной реакционной способностью по отношению к нуклеофильной атаке ионной пары $-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-CH_2-S^-Li^+$. Этиленсульфид более реакционноспособен к действию ионной пары $-\overset{\overset{RN}{\|}}{C}-S^-Li^+$, чем пропиленсульфид.

3. Природа радикала R изотиоцианата определяет также стабильность сополимеров в растворе к действию нуклеофильных агентов. Сополимеры α-тиоокисей с ФИТ менее стабильны в растворе, чем сополимеры с алкилизотиоцианатами.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 23 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Vlachová, R. Zahradník, K. Antoš, P. Kristián, A. Hulka, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 27, 2826, 1962.
2. R. Zahradník, D. Vlachová, J. Koutecky, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 27, 2336, 1962.
3. R. Zahradník, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 24, 3407, 1959.
4. R. Zahradník, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 24, 3422, 1959.
5. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Химия гетероциклич. соед., 1967, № 2, 223.
6. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 178, 376, 1968.

7. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 144, 1969.
8. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 171, 129, 1966.
9. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б14, 543, 1972.
10. Синтез органических препаратов, сб. 3, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 301.
11. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1, изд-во «Мир», 1968.
12. Л. А. Коротнева, Диссертация, 1969.
13. S. Boileau, M. F. Borsali, Compt. rend., C268, 590, 1969.

УДК 541.64 : 547.65 : 542.943

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СМЕСЬЮ ФЕНИЛ-β-НАФТИЛАМИНА И ДИЛАУРИЛТИОДИПРОПИОНАТА

И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников

В работах [1, 2] сообщалось о результатах исследования окисления полипропилена, стабилизированного смесями восстановителя гидроперекиси со слабыми фенольными антиоксидантами, которые в отсутствие

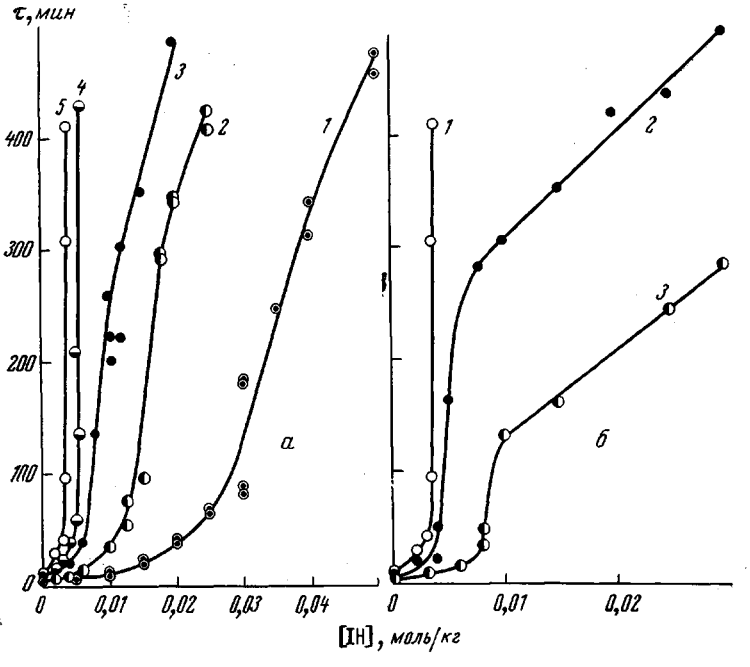


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации фенил-β-нафтиламина при $[R_2S]$ = const:

а — 200°; $[R_2S]$ = 0 (*1*); 0,001 (*2*); 0,002 (*3*); 0,005 (*4*) и 0,01 *моль/кг* (*5*); *б* — $[R_2S]$ = 0,01 *моль/кг* при 200 (*1*), 210 (*2*) и 220° (*3*)

второго компонента не способны перевести процесс окисления в стационарную область и лишь незначительно удлиняют период индукции [3]. Однако восстановители гидроперекиси повышают также эффективность антиоксидантов других классов и химической природы. Один из таких