

Влияние природы нитрила на кинетику тиоамидирования

Нитрил	$k \cdot 10^{-5}$ (сек $^{-1}$) при температуре, °С					Энергия активации, ккал/моль
	0	20	30	40	50	
Ацетонитрил	—	0,032	—	0,40	0,88	17,52±0,5
Динитрил глутаровой кислоты	—	0,45	—	2,70	4,20	11,8±0,7
1,3,5-Трицианпентан	0,32	0,67	1,42	—	—	7,97±0,5
ПАН	1,46	2,30	—	6,58	—	6,18±0,5

Из таблицы видно, что энергия активации реакции тиоамидирования модельных соединений значительно выше, чем у ПАН, причем наибольшее значение энергии активации наблюдается у ацетонитрила, в котором отсутствует взаимное влияние нитрильных групп.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
1 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы органических препаратов, т. 1, под ред. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 112.
2. H. Sanh, P. Sheifer, Chem. Ber., 92, 736, 1959.
3. H. A. Кретов, Ж. общ. химии, 33, 1539, 1963.
4. M. H. Коренман, Фотометрический анализ, «Химия», 1970, стр. 315.
5. Л. М. Левитес, Г. А. Габриелян, Г. И. Кудрявцев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б12, 309, 1970.
6. Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Ж. общ. химии, 30, 2506, 1960.
7. Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Н. А. Рыбакова, Ж. общ. химии, 31, 2040, 1961.
8. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 359.
9. Ф. Гетман, Ф. Даниельс, Основы физической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 306.

УДК 541.64:547.538:543.47

ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ХЛОР- И *n*-ДИМЕТИЛАМИНОСТИЛЬБЕНА С АЦЕНАФИЛЕНОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. Д. Безуглый, А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева

В продолжение работ по исследованию активности *пара*-замещенных стильтбена в реакции сополимеризации [1, 2] нами было проведено изучение сополимеризации *n*-хлор- и *n*-диметиламиностильбена с аценафтиленом. Определены константы сополимеризации и рассчитаны параметры *Q* и *e* Алфрея — Прайса для указанных производных стильтбена.

Экспериментальная часть

Характеристика *n*-диметиламино- (ДАС) и *n*-хлорстильбена (ХС), диметилформамида (ДМФА), динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) приведена в работах [1, 2].

Сополимеризацию ДАС и ХС с аценафтиленом проводили ампульным методом в ДМФА при 70° в присутствии ДАК в качестве инициатора (1,75% от веса мономеров) по ранее описанной методике [1, 2]; суммарная концентрация мономеров составляла 10%.

Степень превращения и состав сополимера рассчитывали по изменению в процессе реакции концентрации мономеров, определение которых проводили с помощью полярографического метода [2]: для системы аценафтилен — ХС на фоне 0,02 н. N(C₂H₅)₄I в 90%-ном этаноле; для систем аценафтилен — ДАС на фоне 0,05 н. N(C₂H₅)₄I в ДМФА в присутствии 0,05 моль/л фенола.

Проверка методик на искусственных смесях показала, что относительная погрешность определения каждого из исследуемых мономеров составляет ±2%.

Результаты и их обсуждение

Данные, полученные при сополимеризации аценафтилена (M_1) с ХС (M_2) и ДАС (H_2), приведены в таблице. В обоих системах сополимеры обогащены аценафтиленом. Содержание производных стильтбена в сополимере не превышает 50% независимо от концентрации их в исходной смеси мономеров. Степень превращения падает с увеличением их концентрации в составе исходной смеси мономеров.

Константы сополимеризации, рассчитанные с помощью интегрального уравнения состава сополимера по методу Штрайхмана [3], и полученные на их основе параметры Q и e для производных стильтбена приведены в таблице (для аценафтилена были взяты $Q=0,26$ и $e=-0,8$ [4]).

Мономер M_2	r_1	r_2	Q_2	e_2
ХС	$5,30 \pm 0,20$	$0,022 \pm 0,030$	0,058	0,66
ДАС	$7,28 \pm 0,34$	$0,034 \pm 0,055$	0,053	0,38

Величины параметров Q и e для ХС и ДАС в этом случае достаточно хорошо совпадают со значениями, полученными при сополимеризации их со стиролом [2]. Значения Q ниже, чем для аценафтилена, и практически одинаковы для обоих производных стильтбена и равны Q для стильтбена в той же реакции [1]. Это означает, что в реакции сополимеризации производных стильтбена с близким по строению 1,2-дизамещенным этилена — аценафтиленом — так же, как и со стиролом, действует стерический эффект, постоянный для всего исследуемого ряда мономеров.

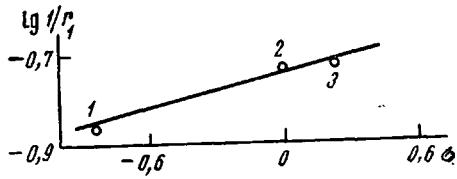
Как видно из рисунка, влияние заместителей в молекулах *пара*-замещенных стильтбена при сополимеризации их с аценафтиленом, так же как и со стиролом [2], подчиняется уравнению Хамметта [5]

$$\lg 1/r_1 = \rho\sigma$$

При этом чувствительность полияценафтиленового радикала ρ к полярности переходного состояния реакции равна 0,139, коэффициент корреля-

Данные о сополимеризации производных стильтбена с аценафтиленом

Начальное содержание мономеров в исходной смеси		Конечное содержание мономеров в конце сополимеризации		Содержание мономеров в сополимере, мол. %		Степень превращения, %	
M_1^0	M_2^0	M_1	M_2	m_1	m_2		
мол. доли							
<i>А ц е н а ф т и л е н — Х С</i>							
0,901	0,099	0,472	0,082	96,1	3,9	42,4	
0,798	0,202	0,423	0,181	94,7	5,3	39,6	
0,651	0,349	0,343	0,314	89,8	10,2	34,3	
0,501	0,499	0,226	0,443	83,1	16,9	33,1	
0,348	0,652	0,169	0,583	72,2	27,8	24,8	
0,200	0,800	0,076	0,722	61,4	38,6	20,2	
0,096	0,904	0,036	0,844	50,0	50,0	12,0	
<i>А ц е н а ф т и л е н — Д А С</i>							
0,899	0,101	0,442	0,092	98,1	1,9	46,6	
0,800	0,200	0,397	0,182	95,7	4,3	42,1	
0,650	0,350	0,356	0,320	90,6	9,4	32,4	
0,498	0,502	0,232	0,436	87,2	12,8	30,5	
0,349	0,651	0,166	0,601	78,6	21,4	23,3	
0,202	0,798	0,099	0,750	68,2	31,8	15,1	
0,099	0,901	0,033	0,843	53,2	46,8	12,4	



Зависимость $\lg 1/r_1$ пара-замещенных стильтбена с аценафтиленом от σ ; заместители $N(CH_3)_2$ (1); H (2); Cl (3)

ции $r = 0,992$, среднеквадратичные ошибки соответственно равны: $s_0 = 0,020$; $s_r = 0,014$.

Положительное значение параметра ρ указывает на электрофильный характер данных соединений в исследуемой реакции.

Значение ρ для указанной выше зависимости близко к соответствующему значению (0,145) для полимеризации *пара*-замещенных стильтбена со стиролом [2]. Это означает, что степень передачи полярных влияний в реакции сополимеризации производных стильтбена с полистирольным и полиаценафтиленовым радикалами, имеющими практически одинаковые значения e (-0,8), совпадает.

Украинский заочный политехнический
институт

Поступила в редакцию
10 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, А. И. Шепелева, Л. И. Дмитриевская, Высокомолек. соед., B11, 212, 1969.
2. В. Д. Безуглый, А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, Л. Я. Малкес, А. И. Назаренко, Высокомолек. соед., A11, 1578, 1969.
3. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншайдт, Г. А. Петров, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
4. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
5. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 1802, 1967.

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

B. B. Коршак, C. B. Виноградова, O. B. Виноградова

Ранее было показано, что реакция поликоординации дигидрофосфиновой кислоты с ацетатом марганца представляет собой равновесный поликонденсационный процесс. Приведенная вязкость образующихся полимеров определяется условиями проведения поликоординации и может варьироваться в определенных пределах в соответствии с закономерностями поликонденсационных процессов [1].

Представляло интерес проследить свойства полидиалкилфосфинатов в зависимости от природы металла, входящего в координационный центр, и природы лиганда, образующего полимерную цепь. С этой целью были синтезированы и исследованы полифосфинаты марганца и цинка на основе ди-*n*-алкилфосфиновых кислот (таблица). Их состав хорошо согласуется с вычисленным для полимеров предполагаемого строения.

Рассматриваемые фосфинаты металлов проявляют свойства, характерные для полимеров. Они переходят в раствор через стадию набухания, имеют характерные для полимеров значения приведенной вязкости, образуют при определенных концентрациях вязкие растворы, студни; из их растворов могут быть вытянуты волокна и отлиты пленки. Однако необычно поведение полифосфинатов металлов в растворе: с ростом концентрации резко возрастают значения приведенной вязкости и молекулярного веса. Объяснение этого агрегацией макромолекул координационного полимера за счет водородных связей [2], по-видимому, не может быть состоятельным в свете данных Кюхена и Хертела [3], так как определение концентрационной зависимости молекулярного веса диэтилтиофосфината кобальта при 37, 45 и 60° показало полное совпадение полученных данных. Это свидетельст-