

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б9, 313, 1967.
2. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 39, 1974, 1965.
3. F. Wiloth, Kolloid-Z., 143, 130, 1955.

УДК 541.64:543.253:547.636

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ АКТИВНОСТЬЮ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИЛЬБЕНА В РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОТЕНЦИАЛАМИ ПОЛУВОЛН ПРИ ИХ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

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

Имеются работы [1], в которых показано, что для изучения процессов полимеризации может быть успешно применен полярографический метод. Наиболее широкое распространение в этом плане получило применение его в качестве аналитического метода для определения концентрации мономеров в процессе реакции.

В настоящее время можно отметить всего три работы [2–4], в которых авторы делали попытки установить взаимосвязь между полярографической активностью мономеров и реакционной способностью их в процессе сополимеризации. Причем в данных работах, за исключением [4], поиски взаимосвязи носили качественный характер.

Установление количественной закономерности между реакционной способностью мономеров в двух указанных типах реакций позволило бы применять полярографический метод непосредственно для оценки относительной активности мономеров с помощью легко и быстро определяемых потенциалов полуволн $E_{1/2}$, с одной стороны, а с другой — дало бы дополнительную информацию о зависимости реакционной способности мономеров от их строения.

В данной работе мы попытались на основании результатов предыдущих исследований [5, 6] сопоставить значения потенциалов полуволны, констант радикальной сополимеризации и полярных факторов e Алфрея — Прайса в ряду *пара*-замещенных стильтбена.

Основанием для такого сопоставления был тот факт, что относительные активности *пара*-замещенных стильтбена в реакции сополимеризации как со стиролом, так и с аценафтиленом (АЦН) подчиняются уравнению Гамметта в виде $\lg(1/r_1) = \rho\sigma$, а величины e и σ указанных мономеров прямо пропорциональны друг другу [5]. Указанные зависимости обуславливают линейную корреляцию констант сополимеризации и с параметром e (таблица).

В то же время полярографическая активность *пара*-замещенных стильтбена, выражаемая величиной потенциалов полуволны [6], в ДМФА (для первых $E'_{1/2}$ и вторых $E''_{1/2}$ волн) и в этаноле (для суммарных волн $E_{1/2}$) также коррелируют с константами σ (рис. 1, таблица) *.

* Первые волны *пара*-замещенных стильтбена в ДМФА соответствуют однозадачному восстановлению молекул мономера до анион-радикалов. Вторые волны в ДМФА, также однозадачные, отвечают дальнейшему восстановлению анион-радикалов с образованием конечных продуктов восстановления. Суммарные волны в этаноле соответствуют двухзадачному восстановлению *пара*-замещенных стильтбена [6].

Особенность наблюдаемой корреляции $E_{1/2}$ от σ заключается в том, что для всего ряда *пара*-замещенных стильтбена она расположена в области электронодонорных заместителей.

Это обусловлено тем, что у производных стильтбена с электроноакцепторными заместителями восстановление заместителей предшествует восстановлению связи C=C [6], в результате чего образуется новое вещество. Корреляционную зависимость в этом случае приходится устанавливать для вновь образующегося продукта, заместители которого изменили свой

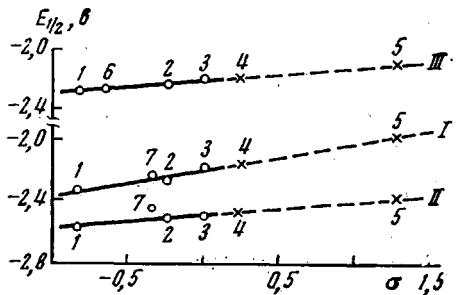


Рис. 1. Зависимость $E_{1/2}'$ (I); $E_{1/2}''$ (II) и $E_{1/2}$ (III) *пара*-замещенных стильтбена от σ в ДМФА (I, II) и в этаноле (III)

Здесь и на рис. 2 и 3 заместители: 1 — $N(CH_3)_2$; 2 — OC_2H_5 ; 3 — NO_2 ; 4 — Cl ; 5 — NH_2 ; 7 — $NHOH$

характер с электроноакцепторного на электронодонорный; например, группа NO_2 восстанавливается до группы NH_2 в ДМФА и группы $NHOH$ в этаноле.

Угловые коэффициенты ρ зависимостей $lg(1/r_1)$ от σ и $E_{1/2}$ от σ (таблица) имеют положительные значения. Следовательно, реакционная способность *пара*-замещенных стильтбена как в реакции сополимеризации, так и в процессе полярографического восстановления растет с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей в бензольном кольце стильтбена. Это

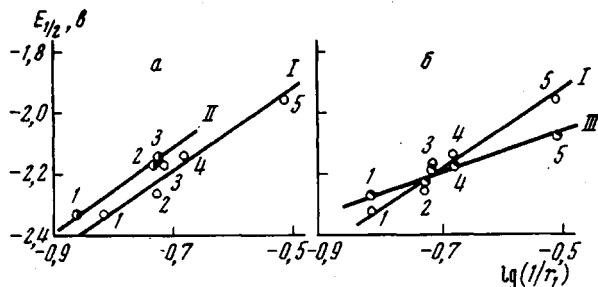


Рис. 2. Взаимная корреляция $E_{1/2}$ с $lg(1/r_1)$ для сополимеризации *пара*-замещенных стильтбена:

а: первые волны в ДМФА; I — M_1 — стирол; II — M_1' — АПН;
б: M_1 — стирол; I — первые волны в ДМФА; III — суммарные волны в этаноле

означает, что исследуемые мономеры в обоих типах реакции поляризуются в одинаковом направлении относительно связи C=C.

Подчинение реакционной способности *пара*-замещенных стильтбена в процессе полярографического восстановления и в реакции сополимеризации принципу линейности свободных энергий позволяет применить корреляционный анализ для установления взаимосвязи $E_{1/2}$ с $lg(1/r_1)$ и полярным фактором e .

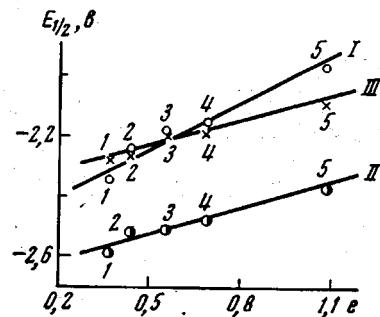
Для включения в область сопоставления с $lg(1/r_1)$ и e значений $E_{1/2}$ для *пара*-замещенных стильтбена с электроноакцепторными заместителями мы попытались найти для указанных соединений величины $E_{1/2}$, которые обусловливались бы непосредственно этими заместителями, путем экстра-

поляции зависимости $E_{1/2}$ от σ в область электроакцепторных заместителей (рис. 1) *.

Из рис. 2 и таблицы видно, что между константами сополимеризации и потенциалами полуволн соответствующих мономеров в ДМФА и этаноле действительно наблюдается прямо пропорциональная зависимость.

Поскольку в реакции сополимеризации *пара*-замещенных стилюбена определяющим фактором является полярный эффект, линейная корреляция должна обнаруживаться и между величинами $E_{1/2}$ и e .

Рис. 3. Корреляция между $E_{1/2}'$ (I); $E_{1/2}''$ (II) и $E_{1/2}$ (III) и e *пара*-замещенных стилюбена в ДМФА (I, II) и в этаноле (III)



Из рис. 3 видно, что потенциалы полуволн производных стилюбена в обоих растворителях коррелируют и с параметром e (таблица) с положительным значением углового коэффициента ρ . Для e были взяты средние значения, рассчитанные из данных о сополимеризации исследуемых мономеров со стиролом и аценафтиленом.

Параметры корреляционных соотношений между относительными активностями *пара*-замещенных стилюбена в реакции сополимеризации и значениями $E_{1/2}$ при их полярографическом восстановлении

Коррелируемые величины	Угол наклона ρ	Коэффициент корреляции r	Среднеквадратичная ошибка	
			коэффициент корреляции S_r	угол наклона S_ρ
$E_{1/2}'$ (ДМФА) от σ	-2,200	0,952	0,024	0,058
$E_{1/2}'$ (ДМФА) от σ	-2,504	0,986	0,010	0,017
$E_{1/2}$ (этанол) от σ	-2,208	0,976	0,009	0,015
$\lg(1/r_1)$ (M_1 — стирол) от e	0,38	0,973	0,096	0,17
$\lg(1/r_1)$ (M_1 — АЦН) от e	0,54	0,976	0,024	0,12
$E_{1/2}'$ (ДМФА) от $\lg(1/r_1)$ (M_1 — стирол)	1,212	0,979	0,033	0,046
$E_{1/2}'$ (ДМФА) от $\lg(1/r_1)$ (M_1 — АЦН)	1,255	0,994	0,009	0,026
$E_{1/2}'$ (ДМФА) от e_{cp}	0,279	0,974	0,024	0,031
$E_{1/2}'$ (ДМФА) от e_{cp}	0,490	0,984	0,028	0,051
$E_{1/2}$ (этанол) от e_{cp}	0,250	0,985	0,025	0,044

Указанная выше зависимость подтверждает вывод о том, что полярографическая активность мономеров и соответствующих им анион-радикалов *пара*-замещенных стилюбена растет с увеличением их электрофильности.

Такие же закономерности наблюдаются и в случае сополимеризации *пара*-замещенных стилюбена с АЦН (рис. 3, таблица).

* При экстраполяции для *n*-нитrostилюбена находили $E_{1/2}$ для группы NO_2 , исходя из наличия прямого полярного сопряжения нитрогруппы с двойной связью в реакции сополимеризаций [5].

Прямо пропорциональная зависимость между полярографической активностью *пара*-замещенных стилюбена и величинами, характеризующими реакционную способность их при сополимеризации, дает возможность применять полярографический метод для оценки относительной активности мономеров (в пределах одной реакционной серии) по значениям E_{η} .

Украинский заочный политехнический
институт
Харьковский авиационный институт

Поступила в редакцию
5 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968.
2. T. Fueno, K. Asada, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 40, 499, 1959.
3. E. S. Ferdinandi, W. P. Carby, D. G. L. James, Canad. J. Chem., 42, 2568, 1964.
4. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Полярография и кинетика химических реакций, ИРЕА, 1964, стр. 42.
5. В. Д. Безуглый, А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, Л. Я. Малкес, А. И. Назаренко, Высокомолек. соед., A11, 1578, 1969.
6. А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, В. Д. Безуглый, Вестник Харьковского ун-та, серия химич., 1970, 98.

УДК 541.64:547.313.4:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АДСОРБИРОВАННОГО ИЗОБУТИЛЕНА

А. П. Богданов, Н. Ф. Шамонина, Ф. Ф. Сухов,
А. Г. Котов

В работе [1] методом ЭПР было показано, что после γ -облучения при 77° К силикагеля с адсорбированным на нем изобутиленом (ИБ) образуется полизобутилен (ПИБ).

Можно ожидать, что роль сорбента с хорошо развитой поверхностью (силикагель, цеолиты) при радиационной полимеризации мономеров может сводиться к изменению как скорости инициирования, так и скорости роста цепи благодаря ориентации адсорбированных молекул мономера.

Информацию о состоянии молекул в адсорбированном слое может дать метод ИК-спектроскопии. Кроме того, этим методом можно следить за образованием полимера непосредственно при температуре облучения образца, а разогрев с регистрацией ИК-спектров дает возможность проследить за протеканием пост-процессов.

В данной работе рассмотрена адсорбция ИБ на силикагеле и цеолите NaY, а также ИК-спектры γ -облученного при 77° К ИБ, адсорбированного на этих двух сорбентах.

Методика эксперимента

ИК-спектры адсорбированного ИБ регистрировали в вакуумной кювете, описанной в [2] на спектрометрах UR-40 и UR-20. Облучение проводили при 77° К на источнике Co^{60} . Силикагель (поверхность 400 $\text{m}^2/\text{г}$) получали омылением этилового эфира ортокремниевой кислоты. Цеолит NaY без связующего, Горьковской опытной базы, использовали без дополнительной обработки. ИБ (99,8%) сушили по методике [1].

Порошкообразный сорбент через сетку с диаметром отверстий 200 μm наносили тонким слоем на пластину из каменной соли, накрывали второй пластины и прессовали при давлении 1–5 kG/cm^2 . Таким способом получали образцы толщиной сорбента 2–3 $\text{мкм}/\text{см}^2$, что позволяло исследовать область характеристического поглощения олефинов (800 – 1000 см^{-1}). Таблетку помещали в держатель ИК-куветы и