

УДК 541.64

О ПАРАМЕТРАХ В УРАВНЕНИЯХ АЛФРЕЯ — ПРАЙСА И ТАФТА

В. И. Кодолов, С. С. Спасский

Проведен анализ корреляций параметров $e - Q$ уравнения Алфрея — Прайса и его аналогов с параметрами Тафта. Показано, что в параметр Q *пара-* и *мета*-замещенных стиролов включены величины, отражающие влияние не только резонансных, но и пространственных эффектов, а на величину e влияет полярность заместителя и, по-видимому, фактор полярного сопряжения заместителя с винильной группой. На основе формул множественной регрессии получены корреляционные уравнения, связывающие суммарную функцию $e - Q$ и $\lg k_p$ в ряду метакрилатов с σ^* , σ' и E_s^0 . Учет σ' и E_s^0 в этих уравнениях дает возможность представить долю влияния этих факторов в реакциях сополимеризации и полимеризации.

Известно применение уравнения Тафта к полимеризации и сополимеризации некоторых классов мономеров [1, 2]. Вместе с тем для определения констант сополимеризации используют уравнение Алфрея — Прайса

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e^*(e_1 - e_2)]$$

и

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e^*(e_2 - e_1)], \quad (1)$$

где r_1 и r_2 — относительные активности мономеров M_1 и M_2 (константы сополимеризации) в реакции, e^* — величина полярности радикала, e_1 и e_2 характеризуют полярность соответствующих мономеров, а Q_1 и Q_2 отражают удельную активность мономеров [3]. Величины Q отождествляют также с резонансным фактором [4]. Между величиной e *пара*-замещенных стиролов и величинами полярности заместителей Гамметта с этих мономеров найдена хорошая корреляция [3—5]. Однако роль стерического эффекта в уравнении Алфрея — Прайса не выявлена, хотя существует достаточно оснований для учета этого эффекта в схеме $e - Q$.

В данной работе сопоставлены параметры уравнения Алфрея — Прайса и параметры Тафта с целью уточнения природы величин $e - Q$ и сделана попытка оценить влияние основных факторов в полимеризации в зависимости от строения заместителей.

Для анализа из различных шкал $e - Q$ выбраны шкала Янга [6] и «исправленные» шкалы $e - Q$ [7], $\Sigma - \alpha\beta$ [8], в которых резонансный и полярный факторы более четко разделены. В шкале $\Sigma - \alpha\beta$ параметр Σ характеризует полярный эффект, параметр α — резонансный, а параметр β — стерический. В общем случае шкалы $e - Q$ не коррелируют со шкалами $\sigma(\sigma^*) - \sigma_r$, где σ^* соответствует полярному фактору Тафта, σ_r — резонансному фактору (табл. 1). Поэтому сопоставление параметров e , Q и их аналогов проводили с параметрами Тафта для отдельных классов мономеров, в частности *пара*- и *мета*-замещенных стиролов, метакрилатов. В табл. 2 приведены параметры e , Q и их аналоги для некоторых из указанных классов мономеров и параметры Тафта соответствующих заместите-

Таблица 1

Сопоставление величин e , $e_{\text{испр}}$ и Σ с σ^* и σ_I некоторых винильных мономеров

R у винильной группы	e [6]	$e_{\text{испр}}$ [7]	Σ [8]	σ^* [15]	σ_I [9, 10]
C≡N	1,20	1,9	1,82	3,600	0,48 (0,53)*
O C=CH ₃	0,68	1,5	1,23	1,650	0,18
O C=OCH ₃	0,60	1,4	1,23	2,000	—
CH ₂ OH	0,29	1,0	—	0,555	0,06
O C=OC ₂ H ₅	0,22	1,0	—	1,950	0,11 (0,21)
CH ₂ Cl	0,11	0,9	0,67	1,050	0,14
O OCCH ₃	-0,22	0,0	-0,22	—	0,27 (0,33)
C ₆ H ₅	-0,80	0,0	-0,58	0,600	0,08
OC ₂ H ₅	-1,17	—	-0,17	1,350	—

* Значения величин в скобках взяты из работы [9].

лей. Сопоставление параметров проводили путем сравнения коэффициентов корреляций, например $\sigma_r^0 - e$ для *пара*-замещенных стиролов, $\sigma_m^0 - e$ для *мета*-замещенных стиролов, $\sigma^* - e$ для метакрилатов и т. д. (табл. 3). Как следует из таблицы, коэффициенты корреляции e и аналогов e с параметрами полярного и резонансного эффектов довольно высоки и близки между собой, что, по-видимому, объясняется наличием взаимосвязи σ_r параметра e^* . В то же время практически нет корреляции между σ_r^0 и Q ($R=0,346$), что можно объяснить влиянием на Q -нарушений полярного сопряжения за счет стерических эффектов: коэффициенты корреляций $\frac{\sigma_r^0 - \sigma_r}{\sigma_r^0} - Q$ и $\frac{V_0 - V}{V_0} - Q$ равны 0,735 и -0,86. Величина $\frac{\sigma_r^0 - \sigma_r}{\sigma_r^0}$ отражает

нарушение полярного сопряжения за счет нарушения копланарности [9], где σ_r и σ_r^0 — значения резонансных постоянных для соединений с наличием стерических препятствий и без них, σ_r находят как $\sigma - \sigma_I$, σ в этой формуле — константа Гамметта, σ_I — величина индукционного эффекта **. Величины стерических эффектов заместителей предложено также определять через относительные изменения объемов заместителей $\frac{V_0 - V}{V_0}$, где

V_0 — объем заместителя, выбранного за стандарт, V — объем заместителя, влияние которого исследуется [11]. Расчет объемов заместителей проведен по следующей схеме: 1) определяли центр тяжести зарядов группы по схеме, приведенной в работе [12]; 2) предполагали вращение группы вокруг линии, соединяющей центр тяжести зарядов с «узловым» атомом реакционного центра, соединенного с группой-заместителем; 3) при из-

* Как отмечено в [9], в некоторых случаях возможна линейная зависимость величин полярного и резонансного эффектов.

** Взяты из [10].

Таблица 2

Параметры уравнения Алфрея – Прайса и его аналогов и параметры Тафта для замещенных стиролов и метакрилатов

R	ϵ [6]	Q [6]	$\epsilon_{\text{испр}}$ [7]	$Q_{\text{испр}}$ [7]	Σ [8]	α [8]	β [8]	σ_{II}^0 [10]	σ_{M}^0 [10]	$\sigma_{\text{I}}^{\text{II}}$ [9]	σ^* [15]	σ_r^{M} [9]	σ_r' [14]	$\frac{V_0 - V}{V_0}$	E_s^0 [10]
<i>Пара-замещенные стиролы</i>															
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	-1,37	1,51	-0,4	1,0	-1,44	12,56	1,79	-0,44	—	-0,520	—	—	—	-0,58	—
CH_3O	-1,11	1,36	-0,2	0,9	-0,96	12,56	1,11	-0,16	—	-0,325	—	—	—	-0,33	—
CH_3	-0,98	1,27	-0,1	0,9	-0,90	13,00	0,93	-0,15	—	—	—	—	—	0,00	—
I	-0,40	1,17	0,6	1,6	-0,30	12,56	0,96	0,27	—	0,030	—	—	—	—	—
Br	-0,32	1,04	0,6	1,4	-0,23	12,80	0,86	0,26	—	-0,080	—	—	—	0,06	—
Cl	-0,33	1,03	0,6	1,4	-0,32	11,25	0,96	0,27	—	-0,030	—	—	—	0,09	—
CN	-0,21	1,86	1,1	3,6	0,44	13,62	1,31	0,69	—	0,300	—	—	—	-0,42	—
NO_2	-0,39	1,63	1,2	5,3	0,68	15,70	1,36	0,82	—	0,390	—	—	—	-0,39	—
<i>Мета-замещенные стиролы</i>															
OH	-0,80	1,10	0,0	1,1	—	—	—	—	0,43	—	—	-0,140	—	0,10	—
CH_3	-0,72	0,91	0,0	1,0	—	—	—	—	-0,07	—	—	—	—	0,00	—
Cl	-0,36	1,03	0,6	1,6	-0,30	12,56	0,84	—	0,37	—	—	-0,034	—	0,09	—
CF_3	-0,29	0,92	0,5	1,4	—	—	—	—	—	—	—	0,120	—	0,03	—
Br	-0,21	1,07	0,7	1,8	-0,31	12,13	0,78	—	0,38	—	—	-0,020	—	0,06	—
NO_2	0,81	2,47	1,0	2,2	—	—	—	—	0,70	—	—	0,340	—	-0,39	—
<i>Метакрилаты</i>															
трет- C_4H_9	-0,35	1,18	0,5	1,3	—	—	—	—	—	-0,300	—	1,15	—	-2,14	—
изо- C_3H_7	-0,15	1,20	0,9	1,8	—	—	—	—	—	-0,190	—	0,80	—	-0,85	—
C_4H_9	-0,23	0,72	1,0	1,5	—	—	—	—	—	-0,130	—	—	—	-0,59	—
изо- C_4H_9	-0,04	0,77	0,9	1,2	—	—	—	—	—	-0,125	—	—	—	-1,13	—
C_5H_5	0,17	0,56	1,2	1,5	—	—	—	—	—	-0,100	—	0,42	—	-0,27	—
CH_3	0,40	0,74	1,2	1,9	—	—	—	—	—	0,000	—	0,00	—	0,00	—
$\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4$	0,55	1,07	1,3	2,8	—	—	—	—	—	0,080	—	1,65	—	-0,58	—
$\beta\text{-CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4$	0,22	0,75	1,0	1,6	—	—	—	—	—	0,190	—	1,60	—	-0,97	—
$\beta\text{-ClC}_2\text{H}_4$	0,50	0,89	1,3	2,5	—	—	—	—	—	0,385	—	—	—	-1,10	—
H	0,65	2,34	1,5	3,0	—	—	—	—	—	0,490	—	—	—	0,25	—
C_6H_5	0,63	1,47	1,4	4,2	—	—	—	—	—	0,600	—	0,69	—	—	—

Таблица 3

Характеристика корреляций параметров уравнений Алфрей – Прайса и Тафта для некоторых классов мономеров

Класс мономеров	Корреляция	Число пар	Коэффициент корреляции	Вероятная ошибка коэффициента корреляции
<i>Пара-замещенные стиролы</i>	$\sigma_{\pi}^0 - e$	9	0,965	0,015
	$\sigma_{\pi}^0 - e_{\text{испр}}$	8	0,988	0,005
	$\sigma_{\pi}^0 - \Sigma$	9	0,998	0,001
	$\sigma_r^{\pi} - e$	7	0,948	0,025
	$\sigma_r^{\pi} - e_{\text{испр}}$	6	0,988	0,006
	$\sigma_r^{\pi} - \Sigma$	7	0,991	0,004
	$\sigma_r^{\pi} - Q$	7	0,346	0,198
	$\sigma_r^{\pi} - Q_{\text{испр}}$	6	0,842	0,082
	$\sigma_r^{\pi} - \alpha$	7	0,731	0,110
	$\frac{\sigma_r^0 - \sigma_r}{\sigma_r^0} - Q$	7	0,735	0,115
	$\frac{V_0 - V}{V_0} - Q$	7	-0,860	0,043
	$\frac{\sigma_r^0 - \sigma_r}{\sigma_r^0} - \alpha\beta$	7	0,878	0,067
	$\frac{V_0 - V}{V_0} - \beta$	7	-0,930	0,033
<i>Мета-замещенные стиролы</i>	$\sigma_m^0 - e$	5	0,930	0,039
	$\sigma_m^0 - e_{\text{испр}}$	5	0,950	0,030
	$\sigma_r^m - e$	5	0,940	0,033
	$\sigma_r^m - e_{\text{испр}}$	4	0,850	0,091
	$\sigma_r^m - Q$	5	0,836	0,091
	$\frac{V_0 - V}{V_0} - Q$	5	-0,980	0,012
	$\sigma_r^m - Q_{\text{испр}}$	4	0,902	0,063
Метакрилаты	$\sigma^* - e$	11	0,868	0,050
	$\sigma^* - e_{\text{испр}}$	11	0,812	0,069
	$\sigma_r' - Q$	6	0,396	0,232

вестных значениях линейных и угловых размеров определяли объем образованного тела вращения для группы-заместителя. Например, при свободном вращении CH_3 - и CH_3O -группы занимают объемы шаровых сегментов (рис. 1). В CH_3 -группе центр тяжести лежит на линии OC° (рис. 1, а). Согласно [11], объем шарового сегмента, полученного при вращении CH_3 -группы, равен $37,4 \text{ \AA}^3$. Центр тяжести CH_3O -группы находится в точке L на прямой OC (рис. 1, б). OL найдено из уравнения $Z_0OL = Z_{\text{CH}_3}(OC - OL)$, где Z_0 – Слэтеровский заряд кислорода (4,55), Z_{CH_3} – заряд CH_3 -группы (2,72) *. Шаровой сегмент, полученный вращением CH_3O относительно LC° , занимает объем 50 \AA^3 при $a = 2,45 \text{ \AA}$ и $h = 3,29 \text{ \AA}$.

* Определен по методу, предложенному в работе [12].

Величина $\frac{V_0 - V}{V_0}$ для CH_3O соответствует 0,34. Аналогично найдены относительные изменения объемов групп $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}=\text{N}$, Br , Cl , NO_2 , CF_3 , OH в *пара*- и *мета*-замещенных стиролах.

Согласно табл. 3, корреляция $\sigma_r^n - Q_{\text{испр}}$ и $\sigma_r^n - \alpha$ лучше приведенной выше $\sigma_r^n - Q$. Коэффициент корреляции $\frac{V_0 - V}{V_0} - \beta$ сравнительно высок

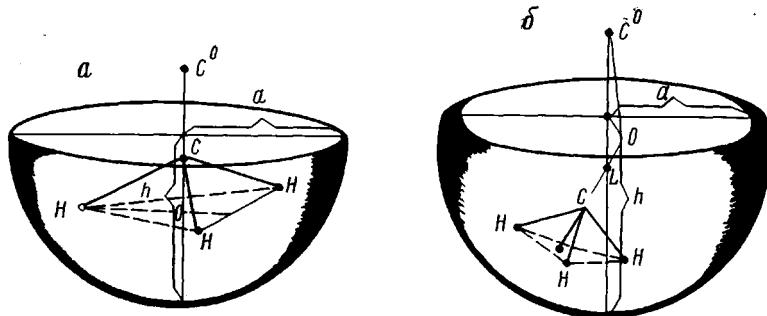


Рис. 1. Модель шарового сегмента, образованного при вращении CH_3 - (a) и CH_3O -группы (b)

(-0,93), что соответствует определению β [7]. Для *мета*-замещенных стиролов наблюдается аналогичная картина взаимосвязи параметров $\frac{V_0 - V}{V_0} - Q$. Таким образом, для *пара*- и *мета*-замещенных стиролов величины, характеризующие стерические эффекты заместителей, находят отражение в Q уравнения Алfreя — Прайса.

Коэффициенты корреляций параметров e , Q и их аналогов метакрилатов с соответствующими параметрами Тафта (σ^* , σ') сравнительно невысоки (табл. 3). Можно полагать, что корреляция параметров Тафта будет лучше с суммарной функцией $e - Q(\lg 1/r_2)$ или $\lg k_p$, отражающим общее влияние полярного, стерического и резонансного эффектов при полимеризации метакрилатов. Основанием этому является хорошая корреляция отклонений измеренных значений $\lg k_p$ от вычисленных по уравнению, предложенному в работе [2]

$$\lg k_p = 0,7\sigma^* + 2,2; \quad R = 0,93, \quad (2)$$

и величин σ'_r (рис. 2).

На основании формул множественной регрессии [13] нами получены уравнения

$$\lg k_p = 0,7\sigma^* + 0,09\sigma'_r + 0,03E_s^* + 2,15; \quad R = 0,994 \quad (3)$$

и

$$(-0,218e_{\text{испр}} - \lg Q_{\text{испр}}) = 0,25\sigma^* - 0,2\sigma'_r - 0,3E_s^* - 0,54; \quad R = 0,985, \quad (4)$$

где величина σ'_r рассчитана по формуле Афанасьева [14], E_s^* — величина постоянной стерического эффекта с учетом гиперконъюгации. Функция $(-0,218e_{\text{испр}} - \lg Q_{\text{испр}})$ получена из выражения для $\lg 1/r_2$ при условии, что M_1 — стирол, а $e_{\text{испр}}$ стирольного радикала соответствует 0,5. Уравнение (4) свидетельствует о влиянии на $\lg 1/r_2$ не только полярности заместителей, но резонансного и пространственных эффектов, создаваемых ими. На величину $\lg k_p$ (уравнение (3)) последние оказывают существенное влияние лишь при высоких абсолютных значениях σ'_r и E_s^* . Значения этих величин, возможно, увеличиваются по мере роста цепи. В результате влияние их становится соизмеримым с влиянием σ^* . В связи с этим представляло интерес проследить изменение полярности заместителя растущей

полимерной цепи, пользуясь уравнением для σ^* [9]. Например, для электроноакцепторных заместителей

$$\sigma_{XCH_2CH(R)CH_2} = 0,36[0,36(\sigma_0^* + \sigma_R^*) - 0,02\sigma_0^*\sigma_R^*] \quad (5)$$

В заместителе XCH_2CHCH_2 - растущей полимерной цепи X соответствует



группе инициатора, присоединенной к мономеру, R – заместителю у ви-

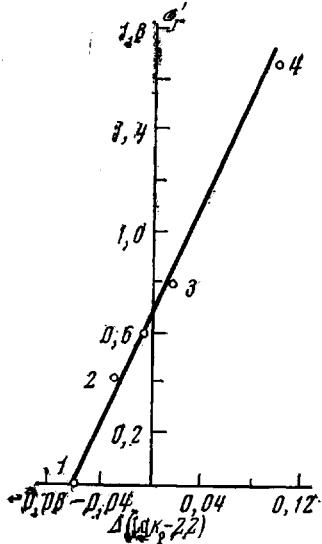


Рис. 2

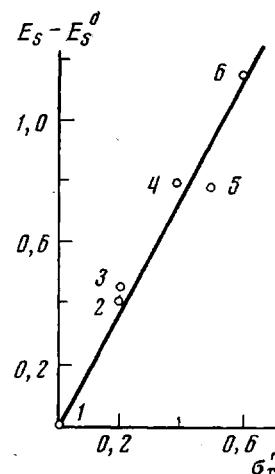


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость отклонений значений $\Delta(lg k_p - 2.2)$, найденных в [2] и вычисленных по уравнению (2), от σ'_r для следующих заместителей: 1 – CH_3 , 2 – C_2H_5 , 3 – изо- C_3H_7 , 4 – $C_6H_5C_2H_4$

Рис. 3. Взаимосвязь $E_s - E_s^0$ с σ'_r для некоторых алифатических заместителей:

1 – CH_3 , 2 – C_2H_5 , 3 – C_3H_7 , 4 – изо- C_3H_7 , 5 – трет- C_3H_8 , 6 – изо- C_4H_9 (расчет C_3H_7 и изо- C_4H_9 проведен по схеме Афанасьева на основании данных работы [16])

нильной связи в мономере. В дальнейшем обозначим σ_{XCH_2} через σ_0^* . Тогда величины σ^* -заместителя растущей полимерной цепи в следующих актах реакции можно представить системой уравнений

$$\begin{aligned} \sigma_1^* &= \sigma_{XCH_2CH(R)CH_2}^* \\ \sigma_2^* &= 0,36[0,36(\sigma_0^* + \sigma_R^*) - 0,02\sigma_0^*\sigma_R^*] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\sigma_3^* = 0,36[0,36(\sigma_2^* + \sigma_R^*) - 0,02\sigma_2^*\sigma_R^*]$$

и т. д.

Например, полярность заместителя в растущей полимерной цепи полистиrola при условии, что $X=H$, меняется: $\sigma_0^*=0,0000$; $\sigma_1^*=0,0777$; $\sigma_2^*=0,0874$; $\sigma_3^*=0,0887$; $\sigma_4^*=0,0888$; $\sigma_5^*=0,0888$ при $\sigma_R^*=0,6$; а в растущей цепи полиметилакрилата – $\sigma_0^*=0,0000$; $\sigma_1^*=0,2592$; $\sigma_2^*=0,2894$; $\sigma_3^*=0,2925$; $\sigma_4^*=0,2928$; $\sigma_5^*=0,2929$; $\sigma_6^*=0,2929$ при $\sigma_R^*=2,0$. Изменения полярности заместителей в указанных цепях после четвертого акта практически не происходит. Это согласуется с основным допущением Алфрея – Прайса [3] о неизменности величины e^* , характеризующей полярность растущего радикала.

Если выразить $\lg k_p$ сходной с уравнением (3) формулой

$$\lg k_p = \sigma^* \rho + \sigma_r' r + E_s^0 \delta + \text{const}, \quad (7)$$

где ρ , r , δ соответствуют параметрам отдельных актов роста, а величины σ^* , σ_r' и E_s^0 определяют факторы полярности, сопряжения и пространственный заместителя растущего радикала, то при $\Delta\sigma^*=0$ изменения $\lg k_p$ можно записать

$$\Delta \lg k_p = \Delta\sigma_r' r + \Delta E_s^0 \delta \quad (8)$$

Величины σ_r' функционально связаны не только с σ^* [14], но и с E_s^0 . Для некоторых алифатических заместителей, например, обнаружена линейная зависимость $(E_s - E_s^0)$ и σ_r' (рис. 3). Поэтому можно предположить, что σ_r' , так же как величины E_s^0 [9], определяется конформационными эффектами.

Таким образом, из проведенного в данной статье анализа e и Q следует, что в случае *пара*- и *мета*-замещенных стиролов параметр Q взаимосвязан с величинами, характеризующими резонансный и пространственный эффекты, а параметр e — с σ_r' и σ^0 . В ряду метакрилатов найти удовлетворительную корреляцию параметров схемы $e-Q$ с величинами σ^* , σ_r' и E_s^0 трудно. Однако связь суммарной функции $e-Q$ с указанными величинами можно выразить корреляционным уравнением, полученным на основе формул множественной регрессии. Сопоставление полярности заместителя растущей цепи дает возможность представить долю влияния этого фактора на различных стадиях полимеризации.

Институт химии
Уральского научного центра
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Чернобай, Ж. Х. Зеличенко, Высокомолек. соед., A11, 1631, 1969.
2. К. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. А. В. Чернобай, К. Х. Зеличенко, Высокомолек. соед., A11, 1470, 1969.
5. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 1802, 1967.
6. Т. Алфрей, Л. Дж. Янг, В кн. Сополимеризация, «Химия», 1971.
7. N. Kawabata, T. Fueno, T. Tsuruta, J. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1168, 1963.
8. С. С. Спасский, Л. Я. Карась, Высокомолек. соед., 3, 505, 1961.
9. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967.
10. Справочник химика, т. 3, «Химия», 1964.
11. В. И. Кодолов, Ж. физ. химии, 40, 56, 1966.
12. К. Секигава, Ж. органич. химии, 11, 475, 1975.
13. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1960.
14. И. Б. Афанасьев, Ж. органич. химии, 11, 1145, 1975.
15. Р. У. Тафт, в кн. Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
16. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 39, 2147, 1963.