

5. О. Ш. Курманалиев, А. Ш. Шарифканов, Н. Н. Королева, Ш. С. Тульбаев. Сб. Химия и химич. технол. Алма-Ата, 1977, вып. 21, стр. 88.
 6. Б. А. Жубанов, О. Ш. Курманалиев, Т. М. Мухаметкалиев, Ш. С. Тульбаев, Изв. АН КазССР, серия химич., 1978, № 2, 79.
 7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 35.

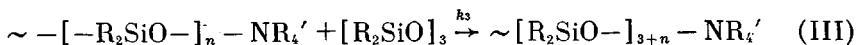
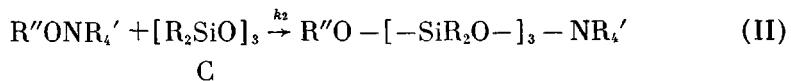
УДК 541.64:547.1'128:547.26

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА СО СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ИНИЦИATORA

**Андранинов К. А., Валиниекс Ю. Р., Копылов В. М.,
Румба Г. Я., Хананашвили Л. М.**

Исследование полимеризации органоциклооксанов под действием нуклеофильного инициатора в присутствии спиртов показало, что последние принимают активное участие в реакции, приводя к образованию алкохисилоксанов [1, 2]. Эта реакция представляет значительный интерес для выяснения механизма воздействия гидроксилсодержащих соединений на полимеризацию органоциклооксанов в присутствии нуклеофильного инициатора.

Так как в результате реакции образуются олигомерные органоалкохисилоксаны, можно сделать вывод, что наряду с реакцией взаимодействия органоциклооксана со спиртами идет полимеризация. В работе [1] предложена схема взаимодействия органического спирта с органоциклотрисилоксаном, которая в упрощенном виде может быть представлена в следующем виде:



Ранее проведен анализ возможного механизма реакции и показано, что порядок реакции по органоциклооксану должен быть первым. Это было подтверждено экспериментально.

Целью настоящей работы являлось определение зависимости скорости реакции спирта с органоциклооксантами от концентрации реагентов. Согласно предполагаемой схеме реакции уравнение скорости расходования спирта можно представить следующей формулой:

$$-\frac{d[B]}{dt} = w_B = k_2[C][N] \quad (1)$$

Расходом спирта на образование алкоголята можно пренебречь, так как концентрация инициатора значительно ниже концентрации спирта. В то же время, согласно предложенной схеме реакции, скорость расходования спирта может быть выведена из уравнения (1)

$$w_B = k_1[A][B] - k_{-1}[N][M] \quad (2)$$

Так как $[A_0] = [A] + [N]$ (3), то, используя формулы (1)–(3), можно выразить $[N]$ через нулевую концентрацию инициатора

$$[N] = \frac{k_1[A_0][B]}{k_1[B] + k_2[C] + k_{-1}[M]} \quad (4)$$

Подставив полученное значение $[N]$ в формулу (1), получим зависимость скорости расходования спирта от концентрации всех реагентов

$$w_B = \frac{k_1 k_2 [A_0][B][C]}{k_1[B] + k_2[C] + k_{-1}[M]} \quad (5)$$

Рассмотрение уравнения (5) показывает, что скорость расходования спирта имеет очень сложную зависимость от концентрации взятых реагентов, поэтому имеет смысл рассмотреть предельные случаи. Так, если

$$k_2[C] \gg k_1[B] + k_{-1}[M],$$

то

$$w_B = k_1[A_0][B], \quad (6)$$

т. е. скорость не зависит от концентрации цикла. Это возможно, если прямая и обратная реакции уравнения I будут протекать значительно медленнее, чем уравнения II. Если

$$k_1[B] \gg k_2[C] + k_{-1}[M],$$

то

$$w_B = k_2[C][A_0], \quad (7)$$

т. е. скорость не зависит от концентрации спирта. Это возможно, если определяющей стадией является реакция II и обратная реакция уравнения I. Возможен также вариант, когда знаменатель в формуле (5) является малоизменяющейся величиной. Это возможно, так как величина $k_1[B] + k_2[C]$ в процессе реакции уменьшается, а величина $k_{-1}[M]$ увеличивается. В этом случае уравнение скорости будет иметь следующий вид:

$$w_B = k_1 k_2 [A_0][B][C] \quad (8)$$

Для уточнения действительного уравнения скорости расходования спирта при взаимодействии с органоциклюксанами изучили полимеризацию гексаметилциклотрисилоксана в присутствии *n*-пропилового спирта (концентрация гексаметилциклотрисилоксана 1 моль/л, *n*-пропилового спирта 0,069 моль/л) и *n*-бутилового спирта (концентрация гексаметилциклотрисилоксана 0,5 моль/л, *n*-бутилового спирта 0,062 моль/л). Реакции проводили в анизоле при 60° и концентрации инициатора α,ω -бис(тетраметиламмоний) – диметилсилоанолята $2,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л в пересчете на гидроокись тетраметиламмония. Анализ состава реакционной смеси проводили методом ГЖХ. На рис. 1 приведены зависимости изменения конверсии от времени для гексаметилциклотрисилоксана и спиртов. Анализ реакционной смеси показал, что в продуктах реакции полностью отсутствуют высшие циклы. Это указывает на то, что в условиях эксперимента реакция перегруппировки и деполимеризации не идет. Было найдено, что скорость расходования гексаметилциклотрисилоксана прямо пропорциональна концентрации цикла и не зависит от изменения концентрации спирта. Константа скорости расходования гексаметилциклотрисилоксана составила $2,5 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ в присутствии *n*-пропилового спирта и $3,3 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ в присутствии *n*-бутилового спирта. Для определения зависимости скорости расходования спирта от концентрации реагентов определяли скорость в зависимости от времени протекания реакции путем дифференцирования кривой методом отрезков. Зависимость скорости расходования спиртов от времени реакции приведена на рис. 2. Найдено, что скорость расходования спирта не имеет прямой зависимости от его кон-

центрации или от концентрации гексаметилциклотрисилоксана. Это указывает, что условия, которые приводят к формулам (6) и (7), не соблюдаются. Однако было найдено, что скорость расходования спирта имеет линейную зависимость от произведения концентраций гексаметилциклотрисилоксана и спирта (рис. 3), т. е. уравнение скорости расходования спирта описывается формулой (8). Кроме того, это свидетельствует о том, что в процессе реакции величина знаменателя в формуле (5) изменяется очень незначительно. Значения констант скоростей расходования спирта, рассчитанные по формуле (8), на основании рис. 3 составляют для *n*-пропилового спирта $(7,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, а для *n*-бутилового спирта $(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек. Однако полученные выводы нельзя полностью распространить на случаи, когда концентрация спирта будет со-

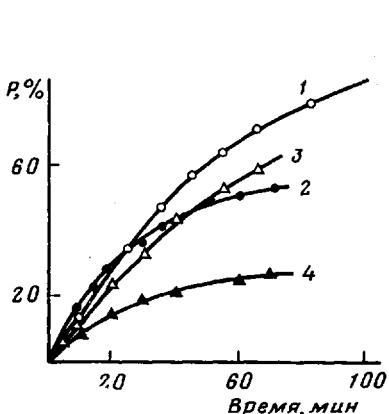


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость конверсии P от времени при реакции гексаметилциклотрисилоксана (D_3) со спиртами:

1 — D_3 +пропиловый спирт для цикла; 2 — то же для пропилового спирта; 3 — D_3 +бутиловый спирт для цикла; 4 — то же для бутилового спирта

Рис. 2. Зависимость скорости реакции от времени при реакции гексаметилциклотрисилоксана со спиртами. Здесь и на рис. 3 1 — *n*-пропанол, 2 — *n*-бутанол

Рис. 3. Зависимость скорости реакции от произведения концентраций гексаметилциклотрисилоксана и спирта

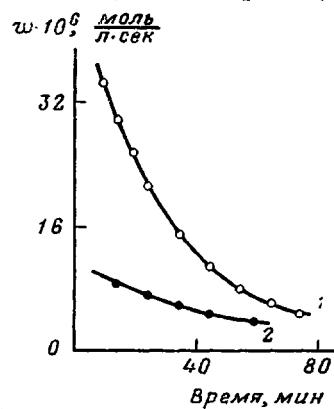


Рис. 2

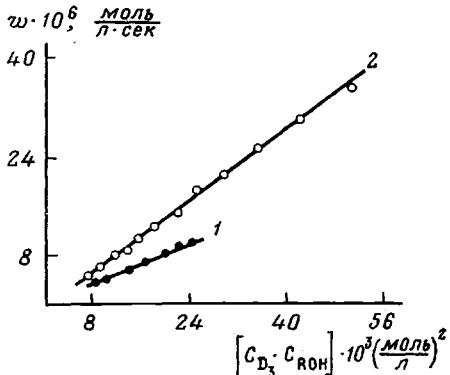
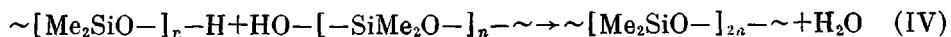
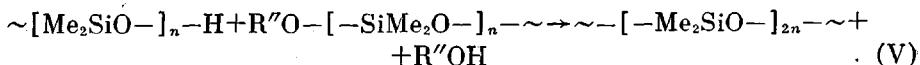


Рис. 3

измерима с концентрацией гексаметилциклотрисилоксана или значительно больше ее. В этом случае наряду с изменением характера зависимости знаменателя уравнения (5) от концентрации реагентов существенную роль будут играть процессы конденсации силанольных групп

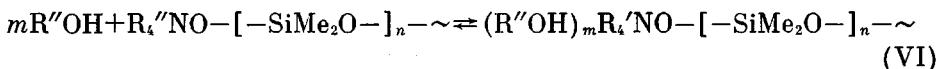


и взаимодействия концевых силанольных и аллоксигрупп, приводящие к образованию воды и спирта



В нашем случае роль этих реакций сведена к минимуму из-за малых концентраций спирта. Исследование реакции полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (концентрация 0,5 моль/л) в присутствии различных концентраций *n*-бутилового спирта (0,097, 0,062 и 0,027 моль/л) и без

спирта показало, что при введении спирта в реакционную смесь константа скорости расходования гексаметилциклотрисилоксана уменьшается от $7,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$, но в то же время при изменении концентрации спирта в несколько раз константа практически не изменяется. Так, в присутствии вышеуказанных количеств спирта значения констант составили соответственно $2,8 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Тормозящее действие спирта, по-видимому, обусловлено образованием сольватного комплекса с концевой силоксанолятной группой инициатора



Не исключено, что взаимодействие гексаметилциклотрисилоксана со спиртом идет в сольватном комплексе. Отсутствие видимой зависимости константы скорости расходования гексаметилциклотрисилоксана от концентрации спирта указывает, что на образование этого комплекса идет ограниченное число молекул спирта, а так как концентрация спирта более чем на порядок превосходит концентрацию инициатора, то изменение концентрации спирта не оказывает существенного влияния на состав комплекса.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию
15 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, Э. И. Хубулаза, Л. М. Хананашвили, А. И. Ногайдели, Т. Е. Старховская, Докл. АН СССР, 233, 854, 1975.
2. C. L. Lee, O. K. Johansson, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 743, 1976.

УДК 541.64:547.86

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 10-ВИНИЛФЕНТИАЗИНА И 10-ВИНИЛ-2-ХЛОРФЕНТИАЗИНА

*Курев Г. Н., Троценко Л. И., Гайнцева Л. Л.,
Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г.*

Под влиянием реагентов ионного типа 10-винилфентиазин легко образует полимерные продукты [1]. Его активность в гомолитических реакциях до сих пор не изучалась. Задачей настоящей работы было исследование реакционной способности 10-винилфентиазина и нового мономера 10-винил-2-хлорфентиазина в условиях радикальной полимеризации с помощью методов полярографии и ЭПР.

Исходные мономеры 10-винилфентиазин (т. кип. $124^\circ/4 \cdot 10^{-2}$ тор), 10-винил-2-хлорфентиазин (т. кип. $158^\circ/8 \cdot 10^{-2}$ тор) и винилкарбазол (т. кип. $120^\circ/4 \cdot 10^{-2}$ тор), полученные методом винилирования [2, 3], подвергали тщательной очистке путем двукратной вакуумной ректификации с последующей кристаллизацией винилкарбазола из этанола и обработкой 10-винилфентиазина и 10-винил-2-хлорфентиазина *n*-гексаном при комнатной температуре. Чистоту выделенного винилкарбазола (т. пл. 65°) определяли методом ГЖХ на приборе ХРОМ-3; она составляла 99,98%. Чистоту 10-винилфентиазина (т. пл. 78°) и 10-винил-2-хлорфентиазина (т. пл. 72°) исследовали масс-спектрометрическим методом при непосредственном введении образцов в предварительно вакуумированную (10^{-7} тор) ионизационную камеру прибора МХ-1303 при 50° ; она составляла 99,86 и 99,92% соответственно. Инициаторы полимеризации ДАК (т. пл. 103°) и перекись бензоила (т. пл. 106°), а также растворители (этанол, *n*-гексан, нитробензол) очищали и сушили обычными способами. Бензол для кинети-