

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1981

УДК 541.64:547.538.141

ИЗУЧЕНИЕ СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИЛЬБЕНА СО СТИРОЛОМ

Шепелева А. И., Безуглый В. Д.

Измерены удельные экзальтации рефракций ряда *пара*-замещенных стильтбена. Изучено поведение двух рядов мономеров (*пара*-замещенных стильтбена и *пара*-замещенных стирола) в реакции сополимеризации со стиролом. Проведено сравнение для двух указанных рядов изменения удельных экзальтаций рефракции $E\Sigma_{Dx}$ и дипольных моментов μ в зависимости от σ -констант заместителей. Показана взаимосвязь $E\Sigma_{Dx}$ и μ с константами сополимеризации и проведена количественная оценка величины стерического эффекта в реакции сополимеризации *пара*-замещенных стильтбена со стиролом с помощью корреляционных уравнений.

Стильбен, как известно [1], не образует гомополимеров по радикальному механизму, но вступает в реакцию сополимеризации с другими мономерами [1–4]. Подобным же образом ведут себя и *пара*-замещенные стильтбена [4]. Было сделано предположение [3–4], что отсутствие гомополимеризации стильтбена и низкая реакционная способность его при сополимеризации обусловлены действием стерического эффекта в переходном состоянии реакции роста цепи. При этом для сополимеризации *пара*-замещенных стильтбена со стиролом было установлено постоянство стерического эффекта в пределах всей реакционной серии [4]. Для реакции сополимеризации 1,2-дизамещенных этилена количественная оценка стерического эффекта, обусловленного наличием второго заместителя у двойной связи, в литературе отсутствует.

В то же время было установлено, что различные параметры реакционной способности мономеров могут быть связаны с некоторыми физико-химическими характеристиками мономеров, такими как удельные экзальтации рефракции [5] и дипольные моменты [6].

В данной работе мы попытались при использовании корреляционных уравнений провести количественную оценку величины стерического эффекта в процессе радикальной сополимеризации стильтбена и его производных со стиролом и установить взаимосвязь констант сополимеризации указанных мономеров с их удельными экзальтациями рефракции и дипольными моментами. С этой целью были измерены удельные экзальтации рефракций *пара*-замещенных стильтбена.

Анализ влияния пространственных факторов на реакцию сополимеризации *пара*-замещенных стильтбена со стиролом проводили путем сравнения изменения активности в реакции сополимеризации двух рядов мономеров: *пара*-замещенных стильтбена и *пара*-замещенных стирола. Различная активность указанных рядов мономеров обусловлена влиянием бензольного кольца в положении 2 C=C-связи в молекуле стильтбена.

С целью определения молекулярной рефракции *пара*-замещенных стильтбена измеряли показатель преломления растворов стильтбена и его производных в ДМФ для D-линии Na при $25 \pm 0,1^\circ$, на рефрактометре ИРФ-23 с термостатируемой кюветой. Поскольку таблицы показателей преломления, прилагаемые к рефрактометру, вычислены для 20° , показатель преломления при 25° рассчитывали по формулам, при-

веденным в работе [7]. Плотность растворов измеряли пикнометрическим методом в термостате при $25 \pm 0,1^\circ$, согласно методике [8], при использовании пикнометров с капиллярными трубками. Для уменьшения ошибки опыта использовали практически насыщенные растворы с мольной долей $\sim 0,03$. Повышение температуры до 25° вызвано малой растворимостью исследуемых веществ при 20° .

Все исследуемые соединения (стильбен, его *пара*-замещенные и ДМФ) имели те же характеристики, что и в работах [3, 4].

Молекулярную рефракцию данных соединений рассчитывали на основании молекулярной рефракции раствора, исходя из аддитивности рефракций. Экспериментальное значение молекулярной рефракции R_0 рассчитывали по формулам Лорентц – Лоренца, а теоретическое значение R_t – по системе атомных рефракций Айзенпора [7], так как она в меньшей степени учитывает повышенную подвижность π -электронов в сопряженных системах.

Для системы стирол (M_1) – *n*-хлорстильбен (M_2), описанной нами в работе [4], были уточнены константы сополимеризации $r_1=4,77 \pm 0,18$; $r_2=0,021 \pm 0,05$; $Q_2=0,062$ и $e_2=0,72$.

Исследуемые *пара*-замещенные стильбена идентичны по строению, и молекулярная масса их лежит в очень узких пределах (табл. 1), поэтому в соответствии с работой [5] мы сочли возможным использовать зна-

Таблица 1

Значения удельных экзальтаций рефракций производных стильбена в диметилформамидных растворах при 25°

Растворенное вещество	M_i	m_i	d_{4}^{25}	n_{4}^{25}	R_p	R_0	$R_{T[9]}$	R_T	$\Sigma R_M = R_0 - R_T$	$E\Sigma_D = \frac{\Sigma R_M}{M_i} \cdot 100, \%$
ДМФ	73,09	1,000000	0,91476	1,428419	19,92	—	—	19,92	0	0
<i>n</i> -Диметиламиностильбен	223,32	0,014536	0,94937	1,439483	20,88	85,79	87,8	69,06	16,73	7,48
<i>n</i> -Этоксистильбен	223,40	0,027363	0,91358	1,444357	21,54	79,23	—	70,06	9,1	4,10
<i>n</i> -Нитrostильбен	223,25	0,02808	0,96144	1,449391	21,60	79,79	—	64,80	14,89	6,67
<i>n</i> -Хлорстильбен	214,70	0,027376	0,90814	1,444962	20,88	73,07	—	64,05	9,02	4,20
Стильбен	180,25	0,027587	0,95034	1,442477	21,20	66,20	65,8	59,18	7,02	3,88

П р и м е ч а н и е. M_i – молекулярная масса, m_i – мольная доля, R_p – мольная рефракция раствора, $R_{T[9]}$ – литературное значение, ΣR_M – мольная экзальтация рефракции, $E\Sigma_D$ – удельная экзальтация рефракции.

чения удельных экзальтаций рефракций $E\Sigma_D$ для сопоставления с параметрами Q Алфрея – Прайса, определяющими активность мономеров. Как видно из табл. 1, величины $E\Sigma_D$ стильбена и его производных высоки и изменяются в довольно широких пределах. Это свидетельствует о наличии в указанных соединениях значительного эффекта сопряжения, который, как известно [1], обусловливает высокую активность мономеров и является основной составляющей параметра Q . Однако все *пара*-замещенные стильбена имеют очень низкие и практически постоянные для всего ряда [4] значения параметра Q ($\sim 0,06$). Это означает, что при их сополимеризации сопряжение практически отсутствует в результате действия стерического эффекта. Следовательно, удельные экзальтации рефракций не могут использоваться для оценки величины Q [5] мономеров, при сополимеризации которых действует стерический эффект.

В работе [5] было также показано, что непосредственное сопоставление удельных экзальтаций рефракций с константами сополимеризации нецелесообразно по двум причинам: во-первых, при этом не учитывается влияние полярности мономеров, во-вторых, такое сравнение предполагает одинаковое влияние стерического эффекта на величину экзальтации рефракции и на кинетические константы сополимеризации.

В реакции сополимеризации *пара*-замещенных стильбена со стиролом действуют одновременно стерический и полярный эффекты. В реакции со-

полимеризации *пара*-замещенных стирола со стиролом стерические препятствия отсутствуют (или очень малы), и на активность мономеров оказывают влияние полярность и эффект сопряжения, которые учитываются корреляцией Q_X/Q_H с $E\Sigma_{DX}$, где X относится к замещенному, а H — незамещенному в ядре стильтбену или стиролу. Полярный эффект в реакции сополимеризации *пара*-замещенных стильтбена [4] и *пара*-замещенных стирола [10] со стиролом учитывается с помощью уравнения Гамметта в

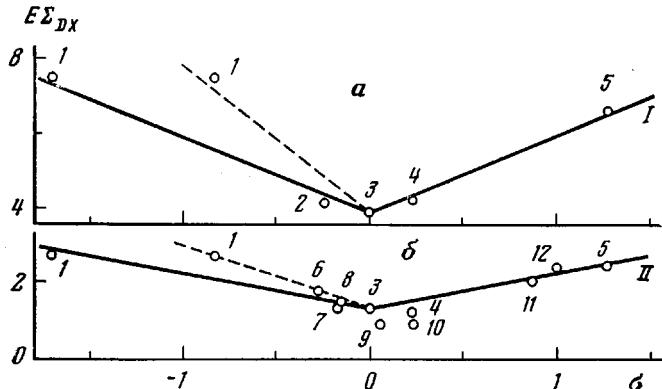


Рис. 1. Корреляция удельных экзальтаций рефракции $E\Sigma_{DX}$ с константами σ для *пара*-замещенных стильтбена (a) и *пара*-замещенных стирола (б) [5]

Заместители: 1 — $N(CH_3)_2$, 2 — OC_2H_5 , 3 — H, 4 — Cl, 5 — NO_2 , 6 — OCH_3 , 7 — CH_3 , 8 — C_2H_5 , 9 — F, 10 — Br, 11 — $COCH_3$, 12 — CN

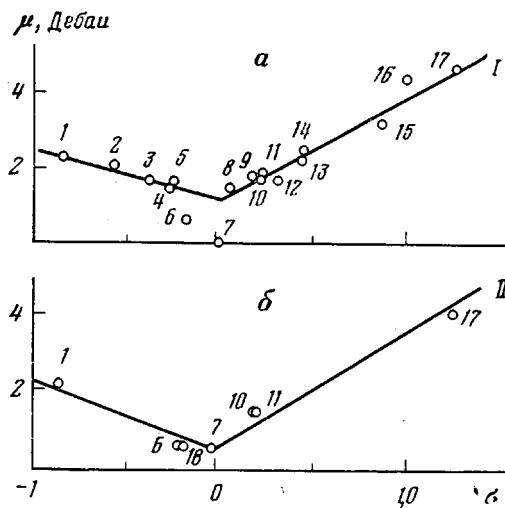


Рис. 2. Корреляционная зависимость μ от σ для *пара*-замещенных стильтбена (a) и *пара*-замещенных стирола (б)

Заместители: 1 — $N(CH_3)_2$, 2 — NH_2 , 3 — OH, 4 — OCH_3 , 5 — OC_2H_5 , 6 — CH_3 , 7 — H, 8 — F, 9 — I, 10 — Cl, 11 — Br, 12 — $OCOCH_3$, 13 — $COOCH_3$, 14 — COOH, 15 — $COCH_3$, 16 — CN, 17 — NO_2 , 18 — C_2H_5

виде $lg 1/r_1 = \rho\sigma$ с двумя параметрами ρ для ряда производных стирола ($\rho^+ = 0,0$; $\rho^- = 0,575$ [10]) и одним значением ρ (0,146 [4]) для обоих типов заместителей в случае ряда производных стильтбена.

С целью выяснения влияния полярности мономеров на удельные экзальтации $E\Sigma_{DX}$ последние сопоставили с σ -константами (рис. 1). Такое же сравнение провели для дипольных моментов мономеров μ , отражающих степень поляризации их молекул (рис. 2). Как видно из рис. 1 и 2, характер обеих зависимостей для двух рядов мономеров одинаков. Для зависимости μ от σ значения ρ (табл. 2) для обоих рядов

Таблица 2

Параметры корреляционных зависимостей для относительных активностей и некоторых физико-химических величин двух рядов мономеров

Коррелируемые величины	Параметр ρ	Коэффициент корреляции	Среднеквадратичная ошибка	
			коэффициента корреляции	параметра ρ
<i>пара</i> -Замещенные стильтбена				
$E\Sigma_{Dx}$ от σ	-2,19 (ρ^+)	0,997	0,220	0,110
	2,25 (ρ^-)	0,998	0,140	0,150
μ от σ	-1,23 (ρ^+)	0,962	0,100	0,200
	2,84 (ρ^-)	0,976	0,270	0,220
$\lg 1/r_1$ от μ	0,031 ($\rho^+, -$)	0,959	0,037	0,006
	-0,029 (ρ^+)	0,999	0,006	0,003
$\lg 1/r_1$ от $E\Sigma_{Dx}$	0,071 (ρ^-)	0,993	0,009	0,003
<i>пара</i> -Замещенные стирола				
$E\Sigma_{Dx}^*$ от σ	-0,810 ρ^+	0,972	0,16	0,11
	1,410 ρ^-	0,978	0,17	0,15
μ от σ	-2,095 ρ^+	0,986	0,16	0,25
	2,770 ρ^-	0,996	0,18	0,49
$\lg 1/r_1^{**}$ от μ	-0,020 ρ^+	0,563	0,05	0,02
	0,200 ρ^-	0,996	0,03	0,01
$\lg 1/r_1$ от $E\Sigma_{Dx}$	0,040	0,771	0,03	0,03
	(-0,06) ρ^+	(0,561)	(0,07)	(0,04)
	0,524 (0,328) ρ^-	0,952 (0,968)	0,11 (0,13)	0,08 (0,08)

* Из работы [5]. ** Из работы [14].

Примечание. В скобках приведены параметры для пунктирной линии (рис. 4).

мономеров практически одинаковые, хотя μ для производных стильтбена [11] выше, чем для производных стирола [12], вероятно, за счет мезомерного дипольного момента и момента взаимодействия [13] в молекулах ряда стильтбена. Следовательно, степень передачи полярных влияний заместителей в молекулах для обоих рядов мономеров является примерно одинаковой. Однако значения $E\Sigma_{Dx}$ и ρ в обеих областях зависимости $E\Sigma_{Dx}$ от σ у *пара*-замещенных стильтбена выше, чем у *пара*-замещенных стирола. Это указывает на большую подвижность π -электронного облака в молекулах производных стильтбена, чем в таких же молекулах стирола, и на возможность высокой активности данных соединений в реакции полимеризации, которая, однако, на практике не проявляется.

Наличие корреляций между $\lg 1/r_1$, $E\Sigma_{Dx}$, μ и σ -константами позволило обнаружить линейную зависимость $\lg (1/r_1)$ от μ (рис. 3) и от $E\Sigma_{Dx}$ (рис. 4). При этом мы в отличие от авторов работы [6] учли направление дипольного момента молекулы относительно двойной связи, в результате чего была получена хорошая корреляция (табл. 2) для обоих рядов мономеров в пределах каждой серии (как для мономеров с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями). Зависимости $\lg (1/r_1)$ от μ идентичны таковым для $\lg (1/r_1)$ от σ [4, 10]. И в этом случае значение ρ^- для ряда стильтбена ниже, чем для ряда стирола.

Поскольку $E\Sigma_{Dx}$ не учитывает направление смещения π -электронного облака в молекуле, корреляция между $\lg (1/r_1)$ и $E\Sigma_{Dx}$ может быть установлена раздельно для молекул с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями (рис. 4). Для мономеров ряда стирола данная закономерность несколько осложнена зависимостью самих величин $E\Sigma_{Dx}$ от молекулярной массы [5]. При этом ρ^- для ряда стирола также выше, чем для ряда стильтбена.

Следовательно, как показывает проведенное выше исследование для двух рядов мономеров, непосредственное сравнение констант сополимери-

зации с удельными экзальтациями молекулярной рефракции является целесообразным при условии учета влияния полярности мономеров на обе сравниваемые величины (даже в том случае, если влияние на них стерического эффекта различно, но постоянно в пределах реакционной серии).

Таким образом, обнаруженные выше зависимости и их характер еще раз подтверждают вывод о том, что причиной различной активности обоих рядов мономеров является наличие стерического эффекта в реакции сополимеризации стильтбена и его производных, который, вероятно, заключается: а) в затруднении атаки радикала мономером в положении $2C=C$ -связи за счет наличия в этом положении у стильтбена бензольного кольца;

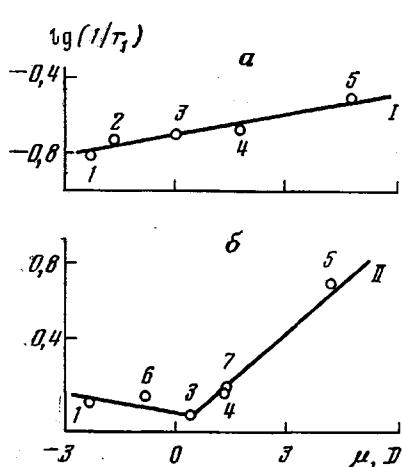


Рис. 3

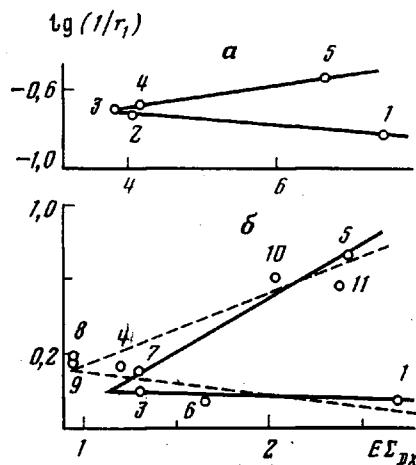


Рис. 4

Рис. 3. Пропорциональность изменения $\lg(1/r_1)$ и μ для сополимеризации со стиролом *пара*-замещенных стильтбена (а) и *пара*-замещенных стиролов (б) [14]

Заместители: 1 — $N(CH_3)_2$, 2 — OC_6H_5 , 3 — H, 4 — Cl, 5 — NO_2 , 6 — CH_3 , 7 — Br

Рис. 4. Соотношения между $\lg(1/r_1)$ и $E\Sigma_{DX}$ для сополимеризации со стиролом *пара*-замещенных стильтбена (а) и *пара*-замещенных стиролов (б)

Заместители: 1 — $N(CH_3)_2$, 2 — OC_6H_5 , 3 — H, 4 — Cl, 5 — NO_2 , 6 — OC_2H_5 , 7 — CH_3 , 8 — F, 9 — Br, 10 — $COCH_3$, 11 — CN

б) в большей потере энергии сопряжения у *пара*-замещенных стильтбена, чем у *пара*-замещенных стиролов, в результате отсутствия у стильтбена коллипариального переходного состояния одновременно для обоих бензольных колец. В рамках $Q-e$ -схемы учет стерического фактора в реакции сополимеризации 1,2-дизамещенных этилена происходит с помощью параметра Q , который в подобных случаях имеет низкие значения.

Количественную оценку стерического эффекта можно провести следующим образом. Поскольку сополимеризация производных стильтбена со стиролом контролируется двумя факторами, для нее действительно уравнение Тафта * [15]

$$\lg(1/r_1) = \rho\sigma + \delta E_s,$$

где E_s — стерическая константа второго незамещенного бензольного кольца стильтбена, а δ — чувствительность данной реакционной серии к пространственным требованиям заместителей. Для незамещенного стильтбена, когда $\sigma=0$

$$\lg(1/r_1) = \delta E_{sh} = -0,71$$

Так как разница в строении *пара*-замещенных стильтбена и *пара*-замещенных стиролов постоянная, $\delta E_s = \delta E_{sh} = \text{const} = E_s'$, где E_s' по величине не равна стерической константе Тафта.

* Использование уравнения Тафта для оценки стерического эффекта в реакции сополимеризации 1,2-дизамещенных этилена в литературе отсутствует.

Сополимеризации *пара*-замещенных стирола должно соответствовать уравнение

$$\lg (1/r_1') = \rho' \sigma$$

Разница относительных активностей обоих рядов мономеров, обусловленная действием стерического эффекта, равна

$$\lg (1/r_1) - \lg (1/r_1') = (\rho - \rho') \sigma + E_s'$$

Величина E_s' представляет собой относительную скорость присоединения к радикалу стирола молекулы стильтбена по сравнению с таковой для молекулы стирола

$$\lg \frac{k_{12}}{k_{11}} = E_s'$$

Величину $(\rho - \rho') \sigma$, вероятно, можно считать мерой потери энергии сопряжения в переходном состоянии реакции роста цепи за счет стерического эффекта при сополимеризации *пара*-замещенных стильтбена со стиролом [16].

Харьковский авиационный
институт им. Н. Е. Жуковского
Харьковский фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
10 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Альфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 49, 60, 84.
2. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1533, 1948.
3. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, А. И. Шепелева, Высокомолек. соед., B11, 212, 1969.
4. В. Д. Безуглый, А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, Л. Я. Малкес, А. И. Назаренко, Высокомолек. соед., A11, 1578, 1969.
5. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 2343, 1967.
6. К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, Т. Р. Соколова, Высокомолек. соед., B12, 485, 1970.
7. Б. В. Йоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960, стр. 161, 322.
8. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 188.
9. K. B. Everard, L. Kumar, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1951, 2807.
10. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A10, 1852, 1968.
11. А. Е. Луцкий, Л. Я. Малкес, Е. М. Обухова, А. И. Тимченко, Ж. физ. химии, 37, 1076, 1963.
12. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», 1965.
13. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», 1968, стр. 187.
14. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 1802, 1967.
15. Р. У. Тафт мл., В. кн. Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960, гл. 13.
16. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1977, стр. 244.

STUDY OF THE STERIC EFFECT IN RADICAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH *para*-SUBSTITUTED STILBENE

Shepeleva A. I., Bezuglyi V. D.

Summary

The specific excitations of refractions of the *para*-substituted stilbene samples have been measured. The behaviour of two sets of monomers (*p*-substituted stilbenes and *p*-substituted styrenes) in the copolymerization with styrene has been studied. The change of the specific excitation of refractions $E\Sigma_{Dx}$ and dipole moments μ depending on σ -constants of substituents is compared for these two sets. The relation of $E\Sigma_{Dx}$ and μ with copolymerization constants is shown and the steric effect in the copolymerization of *p*-substituted stilbene with styrene is quantitatively evaluated with the aid of correlation equations.