

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 2

УДК 541.64:547.257.1

### ВЛИЯНИЕ ССІ, НА РЕАКЦИЮ РАЗЛОЖЕНИЯ *бис*-(АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО)КАРБОКСИЛАТОВ МАРГАНЦА (ІІІ)

Шерц Ш., Белогородская К. В., Николаев А. Ф.

Ранее было показано, что хелаты, синтезированные при взаимодействии *трис*-(ацетилацетонато)марганца (ІІІ) (ТАМ) с непредельными карбоновыми кислотами, разлагаются при нагревании с выделением непредельного карбоксилатного лиганда [1]. Инициирование полимеризации хелатами такого типа сопровождается появлением ненасыщенных групп в молекуле полимера. Эти группы достаточно реакционноспособны и участвуют в ряде дальнейших превращений [2].

Ограничение длины цепи молекул и одновременно сохранение высоко-реакционных двойных связей на конце цепи может быть достигнуто при теломеризации стирола в присутствии обычных телогенов. Среди них наибольшее значение приобрел ССІ<sub>4</sub>, константа скорости реакции передачи цепи которого в присутствии перекиси бензоила составляет 920·10<sup>-5</sup> л/моль·с [3].

Известно, что электрофильный характер иона металла в хелате обуславливает его высокую способность к комплексообразованию, а это, по существу, определяет параметры разложения и соответственно инициирования [4]. Использование в качестве телогенов галогенсодержащих углеводородов, по-видимому, должно существенно повлиять на параметры реакции инициирования, а возможно, и на ее механизм. Ранее в работах Бэмфорда, Отцу и Кастинга указывалось на изменение параметров полимеризации, возбужденной ТАМ в присутствии ССІ<sub>4</sub> и алкилхлоридов [5].

В настоящей статье представлены новые сведения о влиянии ССІ<sub>4</sub> на термодинамические параметры реакции разложения *бис*-(ацетилацетонато)карбоксилатов марганца, содержащих ненасыщенные карбоксилатные лиганды, которые дают возможность понять механизм разложения хелатов в условиях, моделирующих полимеризацию стирола и других мономеров.

Синтез *бис*-(ацетилацетонато)карбоксилатов [4] осуществляли взаимодействием ТАМ с ненасыщенными карбоновыми кислотами, предварительно очищенными по методике работы [6]. Карбоксилаты идентифицированы по элементному составу, ММ и ИК-спектрам. Полученные соединения отвечают общей формуле (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MnOCOR, где R=—CH=CH<sub>2</sub>, —C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, —CH=CH—CH<sub>3</sub>; —CH=CH—COOH.

Растворители этилбензол, ДМСО и четыреххлористый углерод очищали перегонкой. Характеристики веществ соответствовали лит. данным [7]. Разложение хелатов изучали при концентрации 0,06 моль/л и различных температурах методом подкисленного титрования Mn(ІІІ) [8]. Константу скорости реакции разложения хелата [9] и термодинамические параметры [10] рассчитывали по уравнению первого порядка.

Данные рисунка свидетельствуют о том, что хелат в этилбензole разлагается в два периода: начальный период характеризуется высокой скоростью разложения и заканчивается при достижении ~50% превращения; второй период отличается очень низкой скоростью разложения хелата.

Подобный ход реакции свидетельствует, по-видимому, о существенной роли продуктов распада, замедляющих дальнейший распад на глубоких степенях превращения.

Параметры реакции разложения хелатов различной структуры, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о значительном влиянии строения карбоксилатного лиганда.

Из этих данных следует, что скорость разложения карбоксилатов значительно выше, чем ТАМ (III). Среди изученных хелатов наибольшее зна-

Таблица 1  
Параметры реакции разложения хелатов типа  $(acac)_2MnOCOR$  в этилбензоле

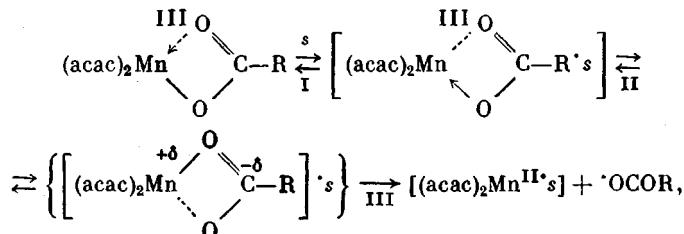
R	$k_d \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$				$E_d, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{э.е.}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$A_d, \text{с}^{-1}$
	60°	70°	80°	90°				
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	5,4	13,2	30,5	—	85,6	19,1	82,4	$11,34 \cdot 10^9$
$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,3	7,5	19,1	—	86,5	19,6	83,2	$7,94 \cdot 10^8$
$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	2,2	5,1	17,2	—	89,7	18,0	86,5	$2,2 \cdot 10^8$
$(acac)_3\text{Mn}$	—	—	3,89	9,7	97,2	15,6	94,1	—

Таблица 2  
Параметры реакции разложения хелатов типа  $(acac)_2MnOCOR$   
в смеси с этилбензолом и  $\text{CCl}_4$   
(Концентрация хелата 0,06, этилбензола 8,02,  $\text{CCl}_4$  0,207 моль/л)

R	$k_d \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$				$E_d, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{э.е.}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$A_d \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$
	60°	70°	80°	90°				
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	10,4	20,5	43,5	—	66,8	34,0	63,5	2,77
$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	6,3	12,8	21,9	—	67,6	34,7	64,4	2,3
$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	4,4	8,3	18,1	—	68,6	34,9	65,1	2,0
$(acac)_3\text{Mn}$	—	—	10,1	19,3	71,1	34,3	68,0	—

чение константы скорости реакции наблюдается для бис-(ацетилацетонато)акрилата марганца (III).

Реакция разложения непредельных соединений марганца (III), содержащих карбоксилатные группы, происходит в соответствии со схемой [2]



где  $s$  — растворитель.

Скорость этой реакции при одинаковых температурах и концентрациях зависит от эффекта комплексообразования растворителя с хелатом (стадия I) и резонансной стабилизации конечного продукта.

Введение метильного заместителя в карбоксилатный радикал обусловливает нарушение энергии резонанса, что и выражается в повышении энталпии активации реакции разложения бис-(ацетилацетонато)метакрилата и кротоната по сравнению с бис-(ацетилацетонато)акрилатом марганца (III). Энтропия системы остается на одном уровне для ряда бис-ацетил-

ацетонатов Mn (III): акрилат, метакрилат и кротонат. Однако эти величины значительно ниже, чем энталпия активации разложения ТАМ.

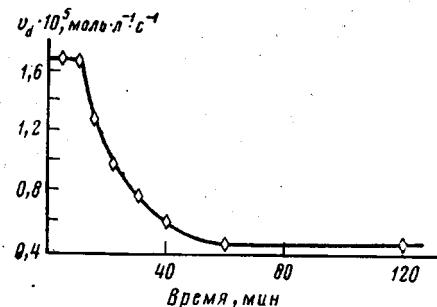
В случае карбоксилатов реакция разложения осуществляется через полярное переходное состояние и характеризуется появлением частичных зарядов по типу, описанному ранее в этилбензоле для ТАМ (III) [5] (стадия II). Соответственно с повышением полярности переходного состояния сольватация его растворителем возрастает и термодинамическая подвижность системы снижается. Последнее выражается в значительном снижении энтропии активации реакции разложения. Общая скорость реакции может быть описана уравнением

$$w = A_d \cdot e^{-\frac{E_d}{RT} \cdot c},$$

где  $c$  — начальная концентрация хелата;  $A_d$ ,  $E_d$  — параметры в уравнении Аррениуса (табл. 1).

Введение четыреххлористого углерода значительно ускоряет реакцию разложения (табл. 2).

Анализ термодинамических параметров свидетельствует о значительном снижении энталпии и энтропии активации разложения при введении  $\text{CCl}_4$ . Следует рассмотреть два аспекта влияния  $\text{CCl}_4$ : эффект комплексообразования по типу донорно-акцепторного взаимодействия (уравнение I, где  $s = \text{CCl}_4$ ) и непосредственное участие  $\text{CCl}_4$  в образовании первичного радикала в соответствии с известны-



Изменение скорости реакции разложения бис-(ацетилацетонато)акрилата марганца (III) во времени в этилбензоле при  $80^\circ$ , концентрация  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Таблица 3

Данные дериватографического исследования хелатных комплексов Mn(III)

R	Интервал температур ( $^\circ\text{C}$ ), соответствующий потере веса		Потеря веса, %			
			найдено		расчитано на лиганды	
	в твердой фазе	в присутствии $\text{CCl}_4$	в твердой фазе	в присутствии $\text{CCl}_4$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$	$\text{RCOO}$
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	130–210	120–170	18	22,0	32,4	22,0
$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	140–220	130–210	22	22,5	33,8	25,1
$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	140–220	130–210	20	23,5	33,8	25,1

ми данными Бэмфорда об инициировании системой карбонил металла —  $\text{CCl}_4$  [5].

Экспериментальные данные свидетельствуют о преимущественной роли эффекта комплексообразования. В частности, изменение энталпии активации согласуется с нарушением хелатной структуры карбоксилатного лиганда и снижением стабильности всего комплекса в целом, либо свидетельствует о стабилизации радикала. Одновременно резкое понижение энтропии активации является результатом высокой заселенности внешнего уровня в переходном состоянии, что согласуется с сольватационным действием  $\text{CCl}_4$ , несмотря на то, что его донорная сила очень мала.

Интересно отметить, что величина энтропии активации разложения бис-(ацетилацетонато)карбоксилатов Mn(III) в присутствии  $\text{CCl}_4$  совпадает с величиной для ТАМ. Следовательно, комплексообразование между  $\text{CCl}_4$  и хелатными комплексами носит одинаковый характер.

Взаимодействие между хелатом и  $\text{CCl}_4$ , по-видимому, осуществляется за счет атома хлора, имеющего свободные электронные пары. Данные дериватографического анализа (табл. 3) позволяют сделать заключение об уменьшении устойчивости комплекса, а также о преимущественном разрушении с отщеплением карбоксилатного радикала. Из табл. 3 видно, что разложение бис-(ацетилацетонato)карбоксилатов Mn(III) в  $\text{CCl}_4$  начинается на  $10^\circ$  ниже, чем в отсутствие  $\text{CCl}_4$ .

Важным выводом, вытекающим из проведенного исследования, является образование непредельного карбоксилатного радикала при разложении хелата. Это отличается от опубликованных Бэмфордом результатов об образовании инициирующих процесс трихлорметильных радикалов в системе карбонил переходного металла —  $\text{CCl}_4$  [5].

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
4 IX 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Пушкирева, К. В. Белогородская, А. Ф. Николаев, Е. Д. Андреева, Ж. прикл. химии, 49, 937, 1976.
2. Л. И. Пушкирева, К. В. Белогородская, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., A20, 511, 1976.
3. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, 143.
4. К. В. Белогородская, Л. И. Гинзбург, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., B18, 208, 1976.
5. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, под ред. А. Джэнкинса и А. Ледвис, «Мир», 1977.
6. П. Вацулек, Химия полимеров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960.
7. Справочник химика, т. 2, «Химия», 1961.
8. С. А. Шапиро, Я. А. Гуревич, Аналитическая химия, «Высшая школа», 1963, стр. 884.
9. Л. Б. Яцумирский, Химические методы анализа, Госхимиздат, 1967, стр. 16.
10. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976, стр. 158.

УДК 541.64:547.39

#### ВЛИЯНИЕ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДА И ВОДЫ НА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ С МЕТАКАРИЛОНИТРИЛОМ

Баёрас Г. И., Алишаускене Т. Н., Славницкая Н. Н.,  
Эльсон В. Г., Егоров Б. А.

При изучении полимеризации акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот в растворах воды, формальдегида и ДМСО было установлено [1, 2], что константа скорости роста  $k_p$  уменьшается при переходе от воды к ДМСО. Это явление авторы связывают с наличием специфической сольватации в данных системах, заключающейся в образовании комплекса между растворителем и радикалами. Представляло интерес сравнить влияние протофильтных сред на реакционную способность АК и МАК, так как в литературе отсутствуют кинетические параметры, характеризующие полимеризацию АК и МАК в растворе гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) и его смеси с водой.

В данной работе приведены результаты раздельного определения значений  $k_p$  и  $k_o$  при полимеризации АК и МАК в растворах ГМФТА и смеси этого растворителя с 20% воды, с сохранением гомофазности системы, а также результаты их сополимеризации с метакарилонитрилом.