

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛЬНОГО РАДИКАЛА
С ХИМИЧЕСКИМИ СДВИГАМИ ^1H В СПЕКТРАХ ЯМР**

Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д.

Методы линейности свободной энергии широко используются в органической химии [1], но в химии полимеров они развиты в меньшей мере. В этой связи ниже приведены некоторые корреляции между кинетическими параметрами реакционной способности винильных соединений в полим

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{H}_a \quad \text{H}_c \\ | \\ \text{H}_b \end{array}$$

меризации общей формулы и реакции присоединения к ним метильного радикала и химическим сдвигом δ_{H_c} олефинов в их спектрах ЯМР (δ_{H_c} , м. д.) [2].

На рис. 1, а показана линейная зависимость между логарифмом константы скорости роста цепи (k_p , л/моль·с [3]) и δ_{H_c} *n*-замещенных стиро-

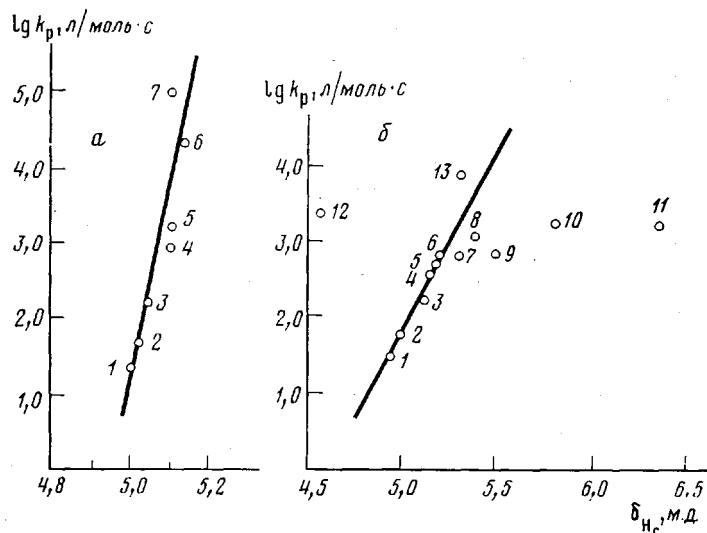


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости роста цепи k_p от химического сдвига ^1H в спектрах ЯМР *n*-замещенных стиролов в анионной полимеризации (а) и винильных мономеров в радикальной полимеризации (б). а: 1 - α -метилстирол, 2 - *n*-метоксицирол, 3 - *n*-метилстирол, 4 - стирол, 5 - *n*-фтостирол, 6 - *n*-хлорстирол, 7 - 2-метил-5-винилпиридин; б: 1 - 2-винилкарбазол, 2 - *n*-метоксистирол, 3 - стирол, 4 - *n*-хлорстирол, 5 - *n*-йодстирол, 6 - *n*-бромстирол, 7 - *n*-цианстирол, 8 - *n*-нитростирол, 9 - метилметакрилат, 10 - акрилонитрил, 11 - метилакрилат, 12 - винилацетат, 13 - хлористый винил

лов [4] в анионной полимеризации. Уравнение прямой имеет вид

$$\lg k_p = 19,0 \cdot \delta_{\text{H}_c} - 93,25 \quad (1)$$

При этом обращает на себя внимание одно обстоятельство. Если приведенная на рис. 1, а связь $\lg k_p - \delta_{\text{H}_c}$ закономерна, то экстраполируя прямую на шкалу химического сдвига, получим определенное значение δ_{H_c} , которое должны иметь мономеры, неспособные к анионной полимеризации. Такое

значение δ_{Hc} имеют протоны в молекулах 9-винилкарбазола и простых виниловых эфиров, протоны которых более экранированы по сравнению с протонами *n*-замещенных стирола. Эти мономеры не полимеризуются по анионному механизму.

Следует отметить, что отсутствие сравнимых данных по катионной полимеризации тех же мономеров не позволило установить наличие аналогичной (рис. 1, а) связи $\lg k_p - \delta_{\text{Hc}}$. Однако для ряда олефинов, таких как изобутилен, *n*-метилстирол, *n*-хлорстирол и стирол, связь $\lg k_p$ от δ_{Hc} , как и следовало ожидать, антибатна вышеприведенной зависимости (рис. 1, а).

Что же касается радикальной полимеризации *n*-замещенных стиролов (данные [5]), то для них справедливо уравнение регрессии вида

$$\lg k_p = 3,595 \cdot \delta_{\text{Hc}} - 16,025 \quad (2)$$

$$r=0,962 \text{ и } s=0,140,$$

где r и s — коэффициент корреляции и ошибка соответственно.

Анализ линейных зависимостей, представленных в виде соотношений (1) и (2), для производных стирола показал, что величина угла наклона кривых $\lg k_p - \delta_{\text{Hc}}$ одна и та же. В этом смысле химический сдвиг δ_{Hc} этих веществ отражает качественную сторону симбатности изменения реакционной способности анионов и радикалов в полимеризации. Вероятно, обнаруженные нами линейные корреляции можно использовать для прогнозирования механизма процесса полимеризации винильных соединений, недостаточно изученных в кинетическом плане.

На рис. 1, б показана зависимость $\lg k_p$ от δ_{Hc} мономеров, включающих кроме упомянутых выше стиролов алифатические и гетероциклические мономеры [5]. Видно, что нет единой линейной связи между рассматриваемыми параметрами.

Отсутствие единой линейной корреляции в широком диапазоне изменения химической природы олефиновых соединений, по-видимому, связано с тем, что химический сдвиг δ_{Hc} в спектрах ЯМР винильных мономеров является статическим параметром, который учитывает реакционную способность мономеров в исходном состоянии. Картина резко меняется в переходном состоянии, когда имеет место взаимодействие между мономером и его радикалом. Скорость роста цепи в этом случае определяется свойствами радикала, а не свойствами мономера [5].

В этой связи целесообразно также проанализировать данные по присоединению метильного радикала к винильным мономерам при 65° в жидкой фазе [5, 6] в зависимости от химического сдвига δ_{Hc} .

На рис. 2 приведена связь $\lg k_2/k_1$, где k_2 и k_1 — константы скоростей реакций присоединения радикала к мономеру и эталонному веществу соответственно, от δ_{Hc} мономеров. Видно, что нет единой линейной связи между всеми соединениями. Однако мы наблюдаем здесь две прямые. Одна из них принадлежит стиролу, α -метилстиролу, акрилонитрилу и бутадиену-1,3, другая — этилену, изобутилену, винилацетату. К первой группе относятся мономеры, содержащие заместители, обладающие сильными резонансными свойствами.

Уместно отметить, что эти ряды одинаковы для радикалов CH_3 и CF_3 .

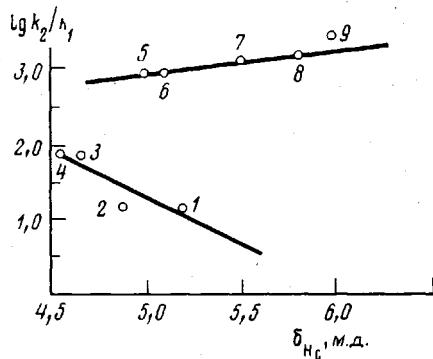


Рис. 2. Линейные соотношения между $\lg k_2/k_1$ и δ_{Hc} ненасыщенных соединений в реакции присоединения к ним метильного радикала: 1 — этилен, 2 — пропилен, 3 — изобутилен, 4 — винилацетат, 5 — α -метилстирол, 6 — стирол, 7 — метилметакрилат, 8 — акрилонитрил, 9 — бутадиен-1,3

Приведенные данные также подтверждают ранее сказанное о статическом вкладе $\delta_{\text{пс}}$ олефинов в реакционную способность.

Реакционная способность винильных мономеров в радикальных процессах зависит от ряда факторов, таких как степень сольватации мономер — радикал, степень сопряжения, а также вкладом, какой вносят соответствующие эффекты заместителей при двойной связи мономеров (индуктивный, резонансный и стерический) на основное и переходное состояние. В этой связи нами впервые проанализированы результаты рис. 1, б и 2 с привлечением многопараметрового уравнения вида

$$\lg k_p = \rho_r \sigma_r^0 + \rho_i \sigma_i, \quad (3)$$

где σ_r^0 и σ_i — резонансная и индуктивная константа заместителей при двойной связи мономеров; ρ_r и ρ_i — коэффициенты, отражающие долю вкладов индуктивной и резонансной составляющей электронных эффектов заместителей [7].

Обработка данных по методу наименьших квадратов проводилась на ЭВМ.

Соответствующие уравнения для радикальной полимеризации и присоединения CH_3 радикала к винильным мономерам имеют следующий вид:

$$\lg k_p = 1,5350 - 0,17 \cdot \sigma_r^0 + 5,14 \sigma_i, \quad (4)$$

$$r = 0,998 \text{ и } s = 0,8513$$

$$\lg k_2/k_1 = 3,7532 + 3,54 \cdot \sigma_r^0 - 2,87 \cdot \sigma_i, \quad (5)$$

$$r = 0,997 \text{ и } s = 0,8872$$

Впервые удалось вовлечь в корреляцию все мономеры, как алифатические, так и ароматические.

Видно, что в уравнении (4) величина ρ , невелика и имеет отрицательное значение. Это свидетельствует о сравнительно малом эффекте сопряжения неспаренного электрона радикалов с π -подобными электронами винильных соединений.

При сравнении уравнений (4) и (5) можно видеть, что меняются знаки при коэффициенте ρ_r и преобладает вклад резонансных заместителей в активность мономеров в реакции присоединения радикалов.

Хотя индуктивная константа заместителей не является доминирующей в реакции метильного радикала с олефиновыми соединениями, но ее величина имеет отрицательное значение, а ρ_r положительное. Вероятно, это обстоятельство с учетом данных [5] о различии в значениях межатомных расстояний в переходном состоянии (1,54 Å в полимеризации и 2,30 Å в реакции присоединения CH_3 радикала) указанных выше реакций не позволяет рассматривать последнюю реакцию как модель реакции роста цепи в радикальной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967.
2. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 46.
3. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 531.
4. Hamer G. K., Peat J. R., Reynolds W. F. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, № 6, p. 900.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1966.
6. Fuoco T., Tsuruta T., Furukawa I. J. Polymer Sci., 1959, v. 40, № 4, p. 487.
7. Тафт Р. У. В сб. Пространственные эффекты в органической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 588.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.VII.1983