

МК в бензоле в присутствии ПЭГ. Возможно, что исследования кинетики полимеризации позволят установить достоверный механизм реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Осада Е., Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Докл. АН ССРС. 1970. Т. 191. № 3. С. 399.
3. Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
4. Недялкова Ц. И., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 174.
5. Кабанов В. А., Каргина О. В., Петровская В. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 348.
6. Tsuchida E., Osada Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 559.
7. Алексина О. А., Паписов И. М., Болячевская К. И., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1463.
8. Shima K., Kakui Y., Kinoshita M., Imoto M. // Makromolek. Chem. 1972. B. 154. № 2. S. 247.
9. Buter R., Tan Y. Y., Challa G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. С. 2975.
10. Fuchimori K. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 7. S. 1143.
11. Синтезы органических препаратов. Т. 2. М., 1949. С. 374.
12. Литманович А. А., Казарин Л. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 681.
13. Казарин Л. А., Барановский В. Ю., Литманович А. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 212.
14. Барановский В. Ю., Казарин Л. А., Литманович А. А., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1480.
15. Беллами Л. Инфракрасная спектроскопия сложных молекул. М., 1963.
16. Белопольская Т. В., Трапезникова О. Н. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. № 3. С. 246.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.II.1988

УДК 541.64:542.952

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА ИНИЦИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНИДА НАТРИЯ В РЕАКЦИИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Клочкова Т. В., Покровская-Духненко Е. М., Комаров Н. В.

Ранее [1—4] была описана полимеризация некоторых виниловых мономеров (акрилонитрила, акриламида, метилметакрилата, винилакрилата, стирола, β -нитrostирола и др.) под действием натриевых солей алкинов (**НСА**) — ацетиленода (**АН**) и фенилацетиленода (**ФАН**) натрия в среде *n*- и π -донорных аprotонных растворителей.

Настоящая работа посвящена изучению полимеризации метилвинилкетона (**МВК**) в присутствии метилацетиленода натрия (**МАН**). Это исследование интересно с точки зрения расширения представлений об инициирующей активности **НСА** в реакции анионной полимеризации.

Полимеризацию **МВК** осуществляли, используя суспензии **МАН** в растворителях, различных по природе и полярности,—ДМФА, ДМСО, гексаметилфосфортриамиде (**ГМФТ**), ТГФ и *o*-ксилоле по методике [1—4].

В ИК-спектре полиметилвинилкетона (**ПМВК**) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1695 см^{-1} , свидетельствующая о наличии в продукте полимеризации карбонильной группы. Поглощение в об-

ласти $1640\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи $\text{C}=\text{C}$) и $1150\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) отсутствует. Таким образом, полимеризация МВК в описанных условиях протекает по винильной группе мономера.

Таблица 1

Зависимость выхода ПМВК от параметров среды *
(Полимеризация МВК под действием МАН в ДАР при 25°)

МАН (% от веса МВК)	Выход ПМВК (% от веса МВК) при полимеризации в среде				
	о-ксилола	ТГФ	ДМФА	ДМСО	ГМФТ
0,05	1,1	2,6	3,6	5,9	7,7
0,07	3,3	9,6	14,2	16,5	28,4
0,09	5,3	19,1	24,8	34,4	46,3
0,11	18,0	37,5	54,8	62,5	70,7
0,13	33,5	56,7	70,5	80,0	86,0
0,15	62,4	75,0	85,8	89,5	92,7
0,17	72,5	86,5	96,5	100	—
0,19	79,0	94,5	100	—	—
0,20	82,3	100	—	—	—
0,30	100	—	—	—	—
0,50 **	2,5	70,0	—	—	—

* Значения z ; DN и q составляют соответственно: о-ксилол — 2,57; — и —; ТГФ — 7,32; 20,0 и 0,85; ДМФА — 36,7; 26,6 и 1,0; ДМСО — 49,0; 29,8 и 1,0; ГМФТ — 29,6; 38,8 и 1,5.

** В качестве инициатора использован ацетиленид, условия эксперимента аналогичны.

Из табл. 1 видно, что полимеризация начинается уже при концентрации МАН 0,05 вес.%, а при 0,15 вес.% МАН выход ПМВК достигает 62,4% в о-ксилоле и 75—92,7 вес.%, в диполярных аprotонных растворителях (ДАР) в зависимости от донорной силы каждого из них.

Полимеризация МВК под действием 0,05—0,15% АН в о-ксилоле вообще не протекает, а в присутствии его в количестве 0,5 вес.% за 1 ч выход ПМВК составляет всего лишь 2,5 вес.%, в ТГФ — 70 вес.%.

Следовательно, инициирующая активность МАН значительно больше, чем у АН. Последнее обусловлено большей нуклеофильностью метилэтильного аниона по сравнению с этиильным.

Данные табл. 1 показывают, что скорость полимеризации МВК повышается в ряду растворителей о-ксилол < ТГФ < ДМФА < ДМСО < ГМФТ, который находится в полном соответствии с порядком увеличения их донорной силы, но не согласуется с расположением этих же растворителей по увеличению их диэлектрической проницаемости.

О донорной силе указанных растворителей судили по величинам донорных чисел DN [5], которые коррелируют со значениями эффективных зарядов на донорном атоме молекулы растворителя q [6].

Анализ наблюдаемого влияния донорной силы растворителя и его полярности на ионизацию МАН и инициирующую активность образующегося аниона в реакции полимеризации подтверждает представление о пре-валирующей роли донорной силы растворителя, поскольку она определяет способность растворителя сольватировать ионы [7]. Нами было показано [3], что в случае АН в ДМФА и в ГМФТ сольватная оболочка катиона натрия больше, чем у аниона. В то же время сольватная оболочка аниона $\text{HC}=\text{C}^-$ в ГМФТ меньше, чем в ДМФА (радиус Стокса аниона $\text{HC}=\text{C}^-$ в системе АН — ГМФТ составляет 2,45 Å, а в системе АН — ДМФА — 2,81 Å), поэтому реакционная способность этиильных анионов в среде ГМФТ больше, чем в ДМФА.

В среде ДАР полимеризация МВК протекает с количественным выходом, но во времени они понижают стабильность НСА в результате

взаимодействия с последними [2] и образования побочных продуктов, не обладающих инициирующей активностью.

В связи с этим в качестве реакционной среды применяли бинарные смеси ДАР – *o*-ксилол.

Выбор ксилола в качестве второго компонента реакционной среды обусловлен сведениями, во-первых, о повышении нуклеофильности этинильного аниона в смесях ДАР – *o*-ксилол [8]; во-вторых, о существенном вкладе селективной сольватации ионов в повышение скорости реакции в бинарных смесях растворителей [7].

Обнаружено (табл. 2), что в большинстве случаев при полимеризации в смесях ДМСО, ГМФТ и ТГФ с *o*-ксилолом независимо от соотношения компонентов скорость реакции больше, чем в индивидуальных ДАР.

Эту особенность полимеризации МВК в смесях ДАР – *o*-ксилол можно объяснить тем, что процесс развивается не только на поверхности инициатора, но и в растворе. Присутствие *o*-ксилола, как известно [8], значительно повышает растворимость НСА в ДАР, что приводит к дополнительному увеличению скорости реакции полимеризации [9].

Таким образом, разбавление реакционной среды π -донорным аprotонным растворителем (*o*-ксилолом) позволяет уменьшить содержание ДАР в ней до 10 об. %, конверсия МВК при этом не только не уменьшается, а наоборот, значительно увеличивается.

Согласно данным табл. 2, введение в реакционную среду *o*-ксилола приводит также к изменению представленного выше ряда влияния донорной силы ДАР на скорость процесса полимеризации МВК.

Очевидно, в случае смеси растворителей метилэтинильные анионы сольватированы более полярным растворителем ($\text{ДМСО} + \text{o-ксилол} > \text{ГМФТ} + \text{o-ксилол} > \text{ТГФ} + \text{o-ксилол}$).

При использовании смеси ДМФА + *o*-ксилол наблюдается аномальная зависимость. Это обусловлено уменьшением концентрации каталитически активного МАН в реакционной среде из-за ускорения его разложения. Например, установлено [2], что в случае системы ацетиленид – ДМФА появление продуктов разложения зафиксировано через 9–12 мин от момента смешивания, а в системе АН – ГМФТ – лишь через 120–180 мин. Поэтому процесс дезактивации МАН в смеси ДМФА + *o*-ксилол конкурирует с реакцией инициирования полимеризации МВК, что приводит к

Таблица 2

Полимеризация МВК под действием МАН в смеси ДАР с ксилолом при 25°
(Время реакции 1 ч, время предварительного контакта с растворителями 10 мин,
объем смеси растворителей 1 мл, вес МВК 1 г)

Смесь растворителей	МАН (% от веса МВК)	Выход ПМВК (% от веса МВК) при соотношении растворителей в реакционной среде, об. %			
		65 : 35	35 : 65	15 : 85	10 : 90
ДМСО + <i>o</i> -ксилол	0,05	64,1	47,3	40,5	32,5
	0,09	81,5	68,5	65,0	67,5
	0,11	97,7	86,2	79,3	78,0
ГМФТ + <i>o</i> -ксилол	0,05	44,5	39,2	36,7	28,2
	0,09	68,6	60,4	55,2	49,1
	0,11	92,0	81,4	68,0	63,0
ТГФ + <i>o</i> -ксилол	0,05	33,2	29,0	23,5	13,0
	0,09	62,0	56,0	45,9	33,4
	0,11	73,8	67,5	53,5	45,7
ДМФА + <i>o</i> -ксилол	0,09	17,1	16,0	47,5	19,1
	0,10	20,0	28,0	54,1	22,0
	0,12	38,0	45,0	67,4	30,7

понижению выхода ПМВК. Как видно из табл. 2, оптимально объемное соотношение ДМФА : *o*-ксилол = 15 : 85, для всех остальных ДАР – 65 : 35.

Подготовка *o*-ксилола, ТГФ, ДМФА, ДМСО и ГМФТ описана в работе [3]. МВК сушили в течение 3–4 сут свежепрокаленным CaCl_2 , ежедневно заменяя его новой порцией, далее многократно перегоняли и хранили над цеолитами 4 А. Перед использованием МВК вновь перегоняли. Исходные реагенты имели следующие характеристики: МВК – т. кип. 81,4°, n_D^{20} 1,4086; *o*-ксилол т. кип. 144,4°, n_D^{20} 1,5054; ТГФ – т. кип. 65,4°, n_D^{20} 1,4050; ДМФА – т. кип. 48,5–49,5°/1,33 кПа, n_D^{20} 1,4270; ДМСО – т. кип. 68,5–69,5°/0,8 кПа, n_D^{20} 1,4783; ГМФТ – т. кип. 87–88°/0,26 кПа, n_D^{20} 1,4582.

Ацетиленид синтезировали по методике [5], чистота его, по данным титрования и элементного анализа, не менее 98%. МАН синтезировали в среде абсолютного дистиллового эфира путем взаимодействия метилацетилен и мелкодиспергированного металлического натрия. Метилацетилен получали метилированием ацетиленид-настрия диметилсульфатом в среде абсолютного *o*-ксилола при 90–95°.

МАН из реакционной среды выделялся в виде тонкодисперсного порошка белого цвета, который отфильтровывали в атмосфере сухого аргона, сушили и хранили в экскаторе.

Полимеризацию МВК проводили в ампулах емкостью 15–20 мл, снабженных пробками из самозатягивающейся резины, под аргоном с помощью шприцевой методики. В ампулу с заданным количеством МАН при 25° вводили 1 мл термостатированного растворителя или смеси растворителей, взятых в определенных соотношениях, выдерживали при постоянном встряхивании 10 мин, затем добавляли МВК. Момент внесения МВК считали за начало реакции. Продолжительность реакции при 25° и встряхивании 1 ч. ПМВК выделяли осаждением реакционной массы в 10–15-кратный избыток воды, отфильтровывали и сушили в вакууме при 50–60°. ПМВК представляет собой твердое прозрачное вещество, растворимое в ацетоне, спиртах, хлорированных углеводородах и др.

ИК-спектры ПМВК снимали на спектрометре UR-20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров Н. В., Духненко Е. М., Янковский Ю. Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 1. С. 80.
2. Янковский Ю. Н., Духненко Е. М., Комаров Н. В., Янковская Т. Н. // React. Kinetic Catalyst Letters. 1979. V. 11. № 2. P. 117.
3. Духненко Е. М., Янковский Ю. Н., Комаров Н. В. // Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки. 1979. № 3. С. 50.
4. Покровская Е. М., Комаров Н. В., Клочкова Т. В., Пушкирева К. С. // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 8. С. 961.
5. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971. С. 30.
6. Мишустин А. И. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 641.
7. Райхард Х. Растворители в органической химии. Л., 1973.
8. Талалаева Т. В., Кошечков К. А. Методы элементоорганической химии. М., 1971. С. 1037.
9. Покровская-Духненко Е. М., Комаров Н. В. // IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Т. 3. Л., 1984. С. 172.

Кубанский государственный
университет

Поступила в редакцию
8.II.1988