

УДК 541.64:542.952:547.538.141

© 1990 г. А. П. Доля, О. И. Качурин, Ю. Б. Высоцкий,
В. М. Муравьева

**ПРЯМОЕ ПОЛЯРНОЕ СОПРЯЖЕНИЕ В РАДИКАЛЬНОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ЗАМЕЩЕННЫМИ
СТИРОЛА**

В реакциях сополимеризации стирола с его замещенными проведено разделение электронного влияния заместителей на константы сополимеризации. Показано, что определяющим является прямое полярное сопряжение заместителя с нуклеофильным реакционным центром. Предложено двухпараметровое корреляционное уравнение, удовлетворительно описывающее имеющиеся экспериментальные данные по реакционной способности сомономеров. Экспериментально определены константы сополимеризации *n*- и *m*-аминостиролов со стиролом.

Ранее [1—4] на основе данных по совместной полимеризации стирола (M_1) с различными замещенными стирола (M_2) показано, что реакционная способность стирольных радикалов при их взаимодействии с молекулами замещенных стирола ($\lg 1/r_1$) может быть описана в рамках гамметовского подхода. При построении подобных корреляций в большинстве случаев применяли не единые наборы σ -констант заместителей, а в шкалу включали электрофильные константы σ^+ (для электронодонорных) и нуклеофильные σ^- (для электроноакцепторных) *para*-замещенных стирола и σ^0 -константы Тафта для *meta*-замещенных. Однако даже такой несколько эклектический подход, как правило, не приводит к единой корреляционной зависимости, а дает две пересекающиеся ветви с различными по величине и знаку угловыми коэффициентами и, как следствие, не позволяет судить с единых позиций о влиянии природы заместителя и его положения в кольце на процесс сополимеризации.

Вместе с тем для понимания механизма радикальной сополимеризации и в конечном счете для оценки микроструктуры сополимера и регулирования распределения звеньев в нем представляет интерес разделение вкладов электронного влияния заместителей в исследуемой реакции на активность сомономеров. Решению данной задачи и посвящена настоящая работа.

Для повышения статистической достоверности результатов наряду с данными работ [1—3, 5, 6] было проведено экспериментальное изучение активности *n*- и *m*-аминостиролов при их сополимеризации со стиролом. Отметим также, что сополимеры стирола с аминостиролами представляют и самостоятельный практический интерес как исходные продукты для целенаправленной их модификации по реакционноспособной аминогруппе.

Кинетические данные (табл. 1) по радикальной сополимеризации стирола с его замещенными (всего 21 соединение) использовали для построения одно-, двух- и трехпараметровых корреляций с σ -константами различных типов. Кроме гамметовских σ -констант (по Мак-Даниэлю и Брауну [7]) использовали: 1) чисто индукционные константы $\bar{\sigma}_I^0$; 2) константы $\bar{\sigma}^0$, свободные от прямого полярного сопряжения; 3) резонансные константы $\bar{\sigma}_R^0$; 4) константы прямого полярного сопряжения в реакциях нуклеофильного замещения σ_R^- [8]. Константы прямого полярного сопряжения в реакциях электрофильного замещения σ_R^+ не использовали ввиду очевидного характера реакции (субстрат-мономер с электроотрицательными заместителями более реакционноспособен, чем незамещенный). Значения констант этих четырех типов и способ их расчета приведены в работе [9].

Таблица 1

Зависимость констант сополимеризации замещенных стиролов (M_2) со стиролом (M_1) от σ -постоянных заместителей

Заместитель в замещенном стироле R	Константы сополимеризации [1-6]		Константы заместителей				
	r_1	r_2	σ [7]	$\bar{\sigma}^0$ [9]	$\bar{\sigma}_I^0$ [9]	$\bar{\sigma}_R^0$ [9]	$\bar{\sigma}_R^-$ [8]
<i>n</i> -NO ₂	0,19	1,15	0,778	0,792	0,58	0,21	0,45
<i>n</i> -COCH ₃	0,25	1,15	0,502	0,487	0,27	0,22	0,32
<i>n</i> -CN	0,28	1,16	0,660	0,720	0,51	0,21	0,29
<i>n</i> -COOH	0,28	1,04	0,450	0,460*	0,26	0,20	0,28
<i>m</i> -NO ₂	0,45	0,85	0,710	0,690	0,58	0	0
<i>m</i> -Br	0,55	1,05	0,391	0,374	0,46	0	0
<i>n</i> -I	0,62	1,25	0,180	0,297	0,40	-0,10	0
<i>m</i> -Cl	0,64	1,09	0,373	0,350	0,44	0	0
<i>n</i> -Br	0,69	0,99	0,232	0,272	0,46	-0,19	0
<i>n</i> -F	0,70	0,90	0,062	0,157	0,44	-0,28	0
<i>n</i> -Cl	0,74	1,02	0,227	0,246	0,44	-0,19	0
<i>m</i> -NH ₂	0,79**	1,16**	-0,16	-0,061	0,10	0	0
<i>n</i> -NHCOCH ₃ ***	0,81	1,20	0	0,144	0,27	-0,12	0
<i>n</i> -CH ₃	0,83	0,96	-0,17	-0,105	0	-0,16	0
<i>n</i> -NH ₂	0,88**	1,06**	-0,66	-0,234	0,10	-0,33	0
<i>m</i> -OH	0,90	1,21	0,121	0,102	0,27	0	0
<i>n</i> -OH***	0,93	1,05	-0,37	-0,079	0,27	-0,35	0
<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	1,01	0,84	-0,83	-0,163	-0,04	-0,12	0
<i>m</i> -CH ₃ ***	1,03	0,96	-0,069	-0,064	0	0	0
<i>n</i> -OCH ₃	1,05	0,79	-0,268	-0,078	0,28	-0,36	0
H	1,00	1,00	0	0,009	0	0	0

* Взято из работы [23].

** Данные настоящей работы.

*** r_1 и r_2 рассчитаны по величинам e и Q [5, 6].

Таблица 2

Показатели корреляций $\lg 1/r_1$ с σ -константами

Корреляция, №	σ -константы	Коэффициент корреляции R	Остаточная дисперсия S	Корреляция, №	σ -константы	Коэффициент корреляции R	Остаточная дисперсия S
1	σ	0,795	0,133	6	$\bar{\sigma}_I^0, \bar{\sigma}_R^0$	0,880	0,107
2	$\bar{\sigma}^0$	0,885	0,102	7	$\sigma, \bar{\sigma}_R^-$	0,964	0,060
3	$\bar{\sigma}_I^0$	0,582	0,178	8	$\bar{\sigma}^0, \bar{\sigma}_R^-$	0,977	0,048
4	$\bar{\sigma}_R^0$	0,762	0,141	9	$\bar{\sigma}_I^0, \bar{\sigma}_R^0, \bar{\sigma}_R^-$	0,968	0,060
5	$\bar{\sigma}_R^-$	0,908	0,092				

Таблица 3

Активность замещенных стиролов по отношению к полистирольному радикалу ($\lg 1/r_1$)

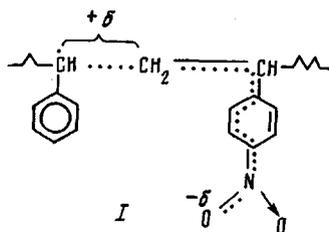
Заместитель	Расчет по уравнению (1)	Эксперимент	Заместитель	Расчет по уравнению (1)	Эксперимент
<i>n</i> -NO ₂	0,772	0,721	<i>m</i> -NH ₂	0,046	0,102
<i>n</i> -COCH ₃	0,541	0,602	<i>n</i> -NHCOCH ₃	0,121	0,092
<i>n</i> -CN	0,599	0,553	<i>n</i> -CH ₃	0,030	0,081
<i>n</i> -COOH	0,494	0,553	<i>n</i> -NH ₂	-0,017	0,056
<i>m</i> -NO ₂	0,321	0,347	<i>m</i> -OH	0,106	0,046
<i>m</i> -Br	0,205	0,260	<i>n</i> -OH	0,040	0,032
<i>n</i> -I	0,177	0,208	H	0,072	0,000
<i>m</i> -Cl	0,197	0,194	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	-0,009	-0,007
<i>n</i> -Br	0,168	0,158	<i>m</i> -CH ₃	0,045	-0,013
<i>n</i> -F	0,126	0,155	<i>n</i> -OCH ₃	0,040	-0,021
<i>n</i> -Cl	0,158	0,131			

Показатели корреляций представлены в табл. 2, из которой следует, что все однопараметровые корреляции неудовлетворительны. Наилучшая из них (5) отвечает механизму прямого полярного сопряжения. Двухпараметровая корреляция (6), которая этот эффект игнорирует, также плохого качества. Наоборот, двух- и трехпараметровые корреляции (7–9), учитывающие эффект прямого полярного сопряжения, наряду с индукционным и мезомерным, вполне удовлетворительны и одинакового качества. Например, различие остаточных дисперсий в корреляциях (8) и (9) значимо лишь при уровне риска 20%. Корреляция (8) отвечает уравнению

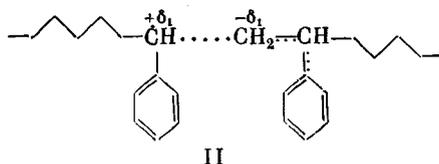
$$\lg(1/r_1) = (0,366 \pm 0,002) \bar{\sigma}^0 + (0,919 \pm 0,006) \sigma_R^- + (0,070 \pm 0,005) \quad (1)$$

Как показывают данные табл. 3, рассчитанные по этому уравнению значения $\lg(1/r_1)$ хорошо согласуются с экспериментальными.

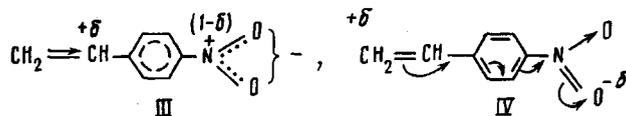
Результаты проведенного корреляционного анализа имеют очевидную интерпретацию. Положительные значения реакционных постоянных ρ^0 и ρ_R отражают тот факт, что увеличение электронного сродства терминального углеродного атома замещенного стирола способствует акцептированию неспаренного электрона реагента, т. е. растущей цепи полимера, и его делокализации в переходном состоянии



Таким образом, при наличии в ядре сильного электроотрицательного заместителя распределение заряда в переходном состоянии I отличается от типового при отсутствии акцепторного заместителя



Это приводит к снижению свободной энергии активации и, следовательно, к увеличению скорости реакции. Влияние заместителя передается как по индукционному механизму, включая π -индукционный (III), так и по механизму прямого полярного сопряжения (IV), что описывается соответственно константами $\bar{\sigma}^0$ и σ_R^-



Вклад механизма прямого полярного сопряжения IV в общее влияние заместителя является доминирующим (уравнение (1)). Именно по этой причине влияние заместителя в ароматическом ядре растущей цепи полимера существенно более слабое, чем влияние такого же заместителя в молекуле мономера, и эти противоположные эффекты не компенсируются.

Определение констант сополимеризации стирола с изомерными аминостиролами проводили по методу Файнемана — Росса (см., например, работу [10]) на основе данных табл. 4, статистическая обработка которых

Таблица 4

Сополимеризация аминостиролов (M_2) со стиролом (M_1)

Мольное соотношение мономеров в исходной смеси $[M_1] : [M_2]$	Глубина полимеризации, %	Содержание азота в сополимере, %	Мольное соотношение мономерных звеньев в сополимере $[m_1] : [m_2]$
Стирол — <i>n</i> -аминостирол			
0,15 : 1	8,39	10,48	0,14 : 1
0,37 : 1	7,96	9,05	0,34 : 1
0,96 : 1	9,15	6,66	0,88 : 1
2,05 : 1	10,06	5,22	1,85 : 1
5,27 : 1	8,49	2,31	4,69 : 1
9,20 : 1	9,62	1,45	8,16 : 1
Стирол — <i>m</i> -аминостирол			
0,13 : 1	10,04	10,72	0,11 : 1
0,44 : 1	9,48	8,87	0,37 : 1
0,99 : 1	8,17	6,85	0,82 : 1
2,26 : 1	8,92	4,51	1,86 : 1
5,14 : 1	7,95	2,55	4,13 : 1
8,49 : 1	9,14	1,70	6,78 : 1

дает следующие значения констант r_1 и r_2 : для системы стирол-*n*-аминостирол $r_1=0,88\pm 0,01$, $r_2=1,06\pm 0,02$ и для системы стирол-*m*-аминостирол $r_1=0,79\pm 0,01$, $r_2=1,16\pm 0,02$ (коэффициенты корреляции выше 0,999, а остаточная дисперсия менее 0,03).

Стирол использовали очищенным от ингибитора и свежеперегнанным. *n*-Аминостирол получали дегидратацией β -(4-аминофенил)этанол, синтезированного из окиси 4-нитростирола по известной методике [14]. *m*-Аминостирол синтезировали восстановлением *m*-нитростирола, полученного из *m*-нитробензальдегида через соответствующую *m*-нитрокоричную кислоту декарбокислированием в хинолине [12, 13]. Физические константы аминостиролов, УФ-, ИК- и ПМР-спектры соответствовали литературным данным [14]. Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота при 70° в присутствии 1%-ного ДАК в течение 40–80 мин до 10%-ной конверсии при различных соотношениях мономеров (табл. 4). После достижения определенной конверсии образцы сополимеров переносили в колбу с 50 мл метанола; выпавший сополимер отфильтровывали, растворяли в 100 мл ДМФА и осаждали водой. После трех переосаждений продукты сушили в вакууме при 45° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли элементным анализом на азот по Дюма (среднее из трех определений).

Применение найденных констант сополимеризации стирола с аминостиролами кроме их использования в корреляциях типа 1 позволяет направленно регулировать состав сополимеров и распределение сомономерных звеньев в макромолекулах, что весьма важно для дальнейшей модификации этих соединений в полимераналогичных превращениях, например для получения структурно окрашенных полимеров [15–17], высокомолекулярных ингибиторов коррозии и структурно-стабилизированных полимеров к термо- и фотоокислительному старению [18], комплексообразующих полимеров, селективных ионитов, редокситов [19–21] и других продуктов [14, 22]. Возможно также использование сополимеров стирола с аминостиролами, а также продуктов их модификации в композициях с другими полимерами [14, 18].

Таким образом, вклад прямого полярного сопряжения заместителей с реакционным центром является доминирующим эффектом в реакциях сополимеризации стирола с его замещенными; активность замещенных стиролов по отношению к ПС-радикалу $\lg 1/r_1$ удовлетворительно описывается двухпараметровой корреляцией с $\bar{\sigma}^0$ и σ_{R^-} , учитывающей наряду с прямым полярным сопряжением индукционный и мезомерный эффекты заместителей, а однопараметровые корреляции с $\bar{\sigma}^0$, σ , $\bar{\sigma}_I^0$, $\bar{\sigma}_R^0$, σ_{R^-} оказываются несостоятельными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев Б. А., Штрайхман Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 438.
2. Зайцев Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 8. С. 1802.
3. Чернобай А. В., Зеличенко Ж. Х. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1470.
4. Walling C., Briggs E. R., Wolistyn K. B., Mayo F. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 4. P. 1537.
5. Хэм Д. Соплимеризация. М., 1971. 615 с.
6. Greenley R. Z. // J. Macromolec. Sci. A. 1975. V. 9. № 4. P. 505.
7. McDaniel D. H., Brown H. C. // J. Organ. Chem. 1958. V. 23. P. 420.
8. Yukaва Y., Tsuno Y., Sawada M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 45. P. 1198.
9. Пальм В. Н. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977. 323 с.
10. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М., 1984. 155 с.
11. Снявский В. Г., Турбина А. И., Романкевич М. Я. // Укр. хим. журн. 1966. Т. 32. № 5. С. 490.
12. Willey R., Smith N. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 5198.
13. Шур А. М., Барба Н. А., Доня А. П. // Учен. зап. Кншинев. ун-та. 1965. Т. 85. С. 38.
14. Барба Н. А., Доня А. П., Шур А. М. Азотсодержащие виниларены. Кишинев, 1985. 190 с.
15. Доня А. П., Созина С. И., Шур А. М. А. с. 602639 СССР // Б. И. 1978. № 14.
16. Доня А. П., Созина С. И., Шур А. М. А. с. 608808 СССР // Б. И. 1978. № 20.
17. Доня А. П., Созина С. И. А. с. 654590 СССР // Б. И. 1979. № 12.
18. Шур А. М., Доня А. П., Барба Н. А. Азотсодержащие поливиниларены. Кишинев, 1987. 154 с.
19. Снявский В. Г. Селективные иониты. Киев, 1967. 167 с.
20. Снявский В. Г., Корниенко Р. А., Дзюбенко А. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 560.
21. Доня А. П., Созина С. И., Снявский В. Г., Кубрак Ю. П. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 10. С. 1087.
22. Доня А. П., Шур А. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2396.
23. Пальм В. А. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 9. С. 1069.

Макеевский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию
24.04.89

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР

А. Р. Donya, О. I. Kachurin, Yu. B. Vysotskii, V. M. Murav'eva

DIRECT POLAR CONJUGATION IN RADICAL COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND SUBSTITUTED STYRENES

Summary

The electron effect of substituents on constants of copolymerization of styrene with its substituted derivatives has been separated. The main effect is shown to be the direct polar conjugation of a substituent with the nucleophilic reaction centre. The two-parametric correlational equation describing satisfactorily the experimental data on reactivity of comonomers is proposed. The constants of copolymerization of styrene with *p*- and *m*-aminostyrene have been experimentally determined.