

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

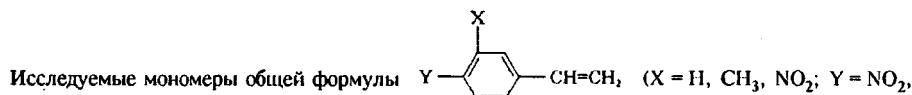
УДК 541.64:542.952:547.538.141

© 1992 г. А. П. Доня, М. К. Пактер

## РАДИКАЛЬНАЯ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОСТИРОЛОВ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИХ СО СТИРОЛОМ

Изучена кинетика гомополимеризации ряда замещенных нитrostиролов и сополимеризация их со стиролом. Проведено разделение вкладов электронного влияния заместителей на активность исследованных нитростиролов путем построения одно- и двухфакторных корреляций констант скорости реакции гомо- и сополимеризации от  $\sigma$ -констант заместителей. Показана зависимость полярности и резонансной стабилизации этих мономеров от донорно-акцепторных свойств заместителей.

В продолжение работ по оценке влияния заместителей на полимеризационную активность монозамещенных стиролов [1—3] в настоящем исследовании представлены результаты изучения кинетики гомополимеризации ряда дизамещенных стиролов (замещенных нитростиролов) и сополимеризации их со стиролом в рамках  $\sigma$ -гамметовского подхода и схемы  $Q - e$  Алфрея — Прейса. Как и ранее [3], представляло интерес разделение вкладов электронного влияния заместителей в исследуемых реакциях на активность замещенных нитростиролов, поскольку нитрогруппа у незамещенного *n*-нитrostирола находится в прямом полярном сопряжении с vinylной. Это предопределило постановку и цель настоящей работы.



$\text{H}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3$ ) получали по известным методикам и представляли собой индивидуальные вещества, характеристики которых отмечали литературным данным [4—6]. Гомополимеризацию мономеров проводили в циклогексаноне (концентрация мономеров 2 моль/л) при  $70^\circ$  в присутствии 0,01 моль/л инициатора ДАК в атмосфере азота до 10%-ной конверсии. За скорость следили гравиметрическим методом после осаждения и двукратного переосаждения диметилформамидного раствора полимера в эфире и метаноле и последующего вакуумирования до постоянной массы при  $40^\circ$ . Константы скорости гомополимеризации  $k$  рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка. Сополимеризацию указанных мономеров ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ) осуществляли без растворителя в запаянных ампулах в атмосфере азота при той же температуре в присутствии 1 мас.% ДАК в течение 40—80 мин до 10%-ной конверсии при различных соотношениях сомономеров. Трижды переосажденные из диметилформамидных растворов в воду и метанол сополимеры сушили в вакууме при  $40^\circ$  до постоянной массы. Состав сополимеров определяли элементным анализом на азот по Дюма (среднее из трех определений). Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали по Файнеману — Россу.

Таблица 1

Параметры гомо- и сополимеризации замещенных нитростиролов и  $\sigma$ -константы заместителей

Мономер	Заместитель в мономере $M_2$	Константы заместителей* [7]			$k \cdot 10^4$ , мин $^{-1}$	$r_1$	$r_2$
		$\sigma$	$\bar{\sigma}^0$	$\sigma_R^-$			
I	3-Н, 4-NO <sub>2</sub>	0,778	0,792	0,45	24,90**	0,19***	1,15***
II	3-CH <sub>3</sub> , 4-NO <sub>2</sub>	0,709	0,728	0,45	11,65	0,20	1,38
III	3-NO <sub>2</sub> , 4-Н	0,710	0,690	0	2,81	0,45***	0,85***
IV	3-NO <sub>2</sub> , 4-Br	0,942	0,962	0	2,16	0,33	0,37
V	3-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	0,937	0,936	0	2,05	0,34	0,39
VI	3-NO <sub>2</sub> , 4-F	0,772	0,847	0	1,85	0,43	0,49
VII	3-NO <sub>2</sub> , 4-OH	0,340	0,611	0	1,37	0,48	0,72
VIII	3-NO <sub>2</sub> , 4-OCH <sub>3</sub>	0,442	0,612	0	1,25	0,51	0,69
IX	3-NO <sub>2</sub> , 4-CH <sub>3</sub>	0,540	0,585	0	1,18	0,52	0,73

\* Значения констант Гамметта приведены в виде суммы величин  $(\sigma_3 + \sigma_4)$  и  $(\bar{\sigma}_3^0 + \bar{\sigma}_4^0)$ .

\*\* В работе [2]  $k = 25,30 \cdot 10^{-4}$  мин $^{-1}$ .

\*\*\* Значения  $r_1$  и  $r_2$  взяты из работы [1].

Таблица 2

Показатели корреляций  $\lg k$  и  $\lg 1/r_1$  с  $\sigma$ -константами

Корреляция, №	Константы	$r_k$	$s_0$	Корреляция, №	Константы	$r_k$	$s_0$	
						гомополимеризация		
						сополимеризация		
1	$\sigma$	0,3527	0,4074	5	$\sigma$	0,5098	0,1356	
2	$\bar{\sigma}^0$	0,2158	0,4251	6	$\bar{\sigma}^0$	0,4310	0,1422	
3	$\sigma_R^-$	0,9482	0,1383	7	$\sigma_R^-$	0,9090	0,0657	
4	$\bar{\sigma}^0, \sigma_R^-$	0,9658	0,1198	8	$\bar{\sigma}^0, \sigma_R^-$	0,9932	0,0195	

Кинетические данные по радикальной гомо- и сополимеризации для девяти двузамещенных нитростиролов (в том числе и для *n*- и *M*-нитростиролов) приведены в табл. 1. Здесь же даны значения соответствующих  $\sigma$ -констант заместителей. При этом  $\sigma$ -константы для замещенных нитростиролов представлены в виде суммы  $\sigma$ -констант отдельных заместителей ( $\sigma = \sigma_3 + \sigma_4$  и  $\bar{\sigma}^0 = \bar{\sigma}_3^0 + \bar{\sigma}_4^0$ ), поскольку предварительно проведенные нами двухпараметровые корреляции

$$\lg k = A\sigma_3 + B\sigma_4 + C$$

и

$$\lg \frac{1}{r_1} = A_1 \bar{\sigma}_3^0 + B_1 \bar{\sigma}_4^0 + C_1$$

показали, что коэффициенты  $A$  и  $B$  ( $A_1$  и  $B_1$ ) практически одинаковы. Последнее свидетельствует об отсутствии взаимодействия между орто-расположенными заместителями и аддитивности их электронного воздействия на реакционный центр (винильную группу) в замещенных нитростиролах, что находится в согласии с первым постулатом Тафта [7].

Влияние заместителей на активность указанных мономеров в гомополимеризации и реакционную способность их по отношению к макрорадикалу, оканчивающемуся стирольным звеном, в сополимеризации оценивали построением одно- и двухфакторных корреляций в виде функций  $\lg k$  и  $\lg \frac{1}{r_1}$  от соответствующих  $\sigma$ -констант заместителей ( $\sigma$  — константа Гамметта

Таблица 3

Активность замещенных нитростиролов в гомополимеризации ( $\lg k$ ) и по отношению к полистирольному радикалу ( $\lg 1/r_1$ ) в сополимеризации со стиролом ( $M_1$ )

Мономер $M_2$	$\lg k$			$\lg 1/r_1$		
	расчет по уравнениям		эксперимент	расчет по уравнениям		эксперимент
	(1)	(6)		(2)	(7)	
I	-2,7496	-2,7465	-2,6038	0,7253	0,7300	0,7212
II	-2,7879	-2,7847	-2,9337	0,6950	0,7162	0,6990
III	-3,7971	-3,7558	-3,5513	0,3376	0,3643	0,3468
IV	-3,6342	-3,6176	-3,6655	0,4662	0,4144	0,4815
V	-3,6498	-3,6398	-3,6882	0,4539	0,4063	0,4685
VI	-3,7031	-3,7831	-3,7328	0,4118	0,3544	0,3665
VII	-3,8444	-3,8201	-3,8633	0,3003	0,3410	0,3188
VIII	-3,8438	-3,8580	-3,9031	0,3007	0,3272	0,2924
IX	-3,8599	-3,8643	-3,9281	0,2880	0,3249	0,2840

по Мак-Даниэлю и Брауну,  $\bar{\sigma}^0$  — константа Гаммета, свободная от прямого полярного сопряжения, и  $\sigma_R^-$  — константа прямого полярного сопряжения в реакциях нуклеофильного замещения [7].

В табл. 2 сведены показатели этих корреляций (корреляции 1—4 — для  $\lg k$  в гомополимеризации; 5—8 — для  $\lg \frac{1}{r_1}$  в сополимеризации). Уравнения регрессий

$$\lg k = (0,599 \pm 0,036) \bar{\sigma}^0 + (2,192 \pm 0,080) \sigma_R^- - (4,210 \pm 0,035) \quad (1)$$

$s_0 = 0,120; r_k = 0,966; n = 9$

$$\lg \frac{1}{r_1} = (0,473 \pm 0,001) \bar{\sigma}^0 + (0,754 \pm 0,002) \sigma_R^- + (0,011 \pm 0,002) \quad (2)$$

$s_0 = 0,020; r_k = 0,993; n = 9,$

отвечающие корреляциям 4 и 8 (табл. 2), наиболее адекватно описывают экспериментальные данные (табл. 3) и свидетельствуют о том, что влияние заместителя на реакционный центр как при гомополимеризации, так и при сополимеризации передается не только по индукционному и мезомерному механизмам ( $\bar{\sigma}^0$ ), но и по механизму прямого полярного сопряжения ( $\sigma_R^-$ ), вклад которого в общее влияние заместителя является доминирующим в обоих процессах (особенно в гомополимеризации). Наличие в ядре в *n*-положении к винильной группе сильного электроотрицательного заместителя приводит к перераспределению (по сравнению с типовым в отсутствие акцепторного заместителя в этом положении) заряда в переходном состоянии, что понижает свободную энергию активации реакции гомо- и сополимеризации и, следовательно, повышает активность мономера. В соответствии с уравнениями (1) и (2) электронодонорные заместители в положениях 3 и 4 молекулы стирола понижают активность мономеров и сомономеров, тогда как электроакцепторные — повышают.

Определение констант сополимеризации стирола с замещенными нитростиролами позволило в рамках схемы  $Q - e$  Алфрея — Прайса найти для них собственные значения  $Q_2$  и  $e_2$  (для стирола  $Q_1 = 1, e_1 = -0,8$ ) и по ним факторы реакционности мономеров  $R$  (по Чернобаю [2]  $R = Q_2(e_2 + 1,8)$ ), а затем построить зависимости этих параметров

Таблица 4

Показатели корреляции  $e_2$  (9—12),  $Q_2$  (13—16) и  $R$  (17—20) с  $\sigma$ -константами

Корреляция, №	Константы	$r_k$	$s_0$	Корреляция, №	Константы	$r_k$	$s_0$
9	$\sigma$	0,8366	0,0943	15	$\bar{\sigma}_R^-$	0,9949	0,0452
10	$\bar{\sigma}^0$	0,9672	0,0437	16	$\bar{\sigma}^0, \bar{\sigma}_R^-$	0,9949	0,0469
11	$\bar{\sigma}_R^-$	0,0449	0,1719	17	$\sigma$	0,3235	0,9480
12	$\bar{\sigma}^0, \bar{\sigma}_R^-$	0,9672	0,0464	18	$\bar{\sigma}^0$	0,2116	0,9792
13	$\sigma$	0,1938	0,4418	19	$\bar{\sigma}_R^-$	0,9811	0,1937
14	$\bar{\sigma}^0$	0,0565	0,4497	20	$\bar{\sigma}^0, \bar{\sigma}_R^-$	0,9972	0,0800

Таблица 5

Факторы реакционности ( $R$ ), резонансные и полярные характеристики замещенных нитростиролов ( $M_2$ )

Мономер $M_2$	$e_2$		$Q_2$		$R$	
	расчет по уравнению (3)	эксперимент	расчет по уравнению (4)	эксперимент	расчет по уравнению (5)	эксперимент
I	0,42	0,43	1,99	1,97	4,3906	4,3931
II	0,34	0,33	1,99	2,02	4,3051	4,3026
III	0,29	0,18	0,92	1,01	1,9045	1,9998
IV	0,63	0,65	0,92	0,95	2,2683	2,3275
V	0,60	0,62	0,92	0,94	2,2336	2,2748
VI	0,48	0,45	0,92	0,86	2,1145	1,9350
VII	0,19	0,23	0,92	0,91	1,7989	1,8473
VIII	0,19	0,22	0,92	0,87	1,8002	1,7574
IX	0,16	0,18	0,92	0,88	1,7641	1,7424

( $Q_2$ ,  $e_2$ ,  $R$ ) мономеров от  $\sigma$ ,  $\bar{\sigma}^0$  и  $\sigma$ ,  $\bar{\sigma}_R^-$  констант заместителей (табл. 4; корреляция 9—12 для  $e_2$ , 13—16 для  $Q_2$  и 17—20 для  $R$ ). Уравнения регрессий

$$e_2 = (1,247 \pm 0,109)\bar{\sigma}^0 - (0,571 \pm 0,083); s_0 = 0,044; r_k = 0,967; n = 9 \quad (3)$$

$$Q_2 = (2,395 \pm 0,081)\bar{\sigma}_R^- + (0,917 \pm 0,017); s_0 = 0,045; \\ r_k = 0,995; n = 9 \quad (4)$$

$$R = (1,337 \pm 0,016)\bar{\sigma}^0 + (5,222 \pm 0,059)\bar{\sigma}_R^- + (0,982 \pm 0,011); \\ s_0 = 0,080; r_k = 0,997; n = 9, \quad (5)$$

отвечающие корреляциям 10, 15 и 20 (табл. 4), которые наиболее адекватно описывают экспериментальные данные (табл. 5), свидетельствуют о том, что влияние полярности ( $e_2$ ) и резонансной стабилизации ( $Q_2$ ) мономеров на их активность в сополимеризации зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей и может быть описано  $\bar{\sigma}^0$ - и  $\bar{\sigma}_R^-$ -константами. При этом, если  $e_2$  определяется величиной  $\bar{\sigma}^0$  (индукционным и мезомерным

<sup>1</sup> Если при построении уравнения регрессии (4) учесть дополнительно данные по трем мономерам с сильными электроноакцепторными заместителями в положении 4 : 3-Н, 4-CN ( $Q_2 = 1,86$ ;  $\bar{\sigma}_R^- = 0,29$ ); 3-Н, 4-COCH<sub>3</sub> ( $Q_2 = 1,63$ ;  $\bar{\sigma}_R^- = 0,32$ ) и 3-Н, 4-COOH ( $Q_2 = 1,47$ ;  $\bar{\sigma}_R^- = 0,28$ ) [3], то угловой коэффициент и свободный член практически не изменяются:  $Q_2 = (2,421 \pm 0,141)\bar{\sigma}_R^- + (0,920 \pm 0,033); s_0 = 0,089; r_k = 0,980; n = 12$ .

Таблица 6

Параметры микроструктуры оптимальных сополимеров стирола ( $M_1$ ) с производными стирола ( $M_2$ )

Моно- мер $M_2$	$P_{M_1-M_2} =$ $= P_{M_2-M_1}$	$P_{M_1-M_1} =$ $= P_{M_2-M_2}$	$\bar{l}_1 = \bar{l}_2$	$R_{max}$	$([M_1]/[M_2])_{opt}$	
					экспери- мент по $r_1$ и $r_2$	расчет по уравнению (9)
I	0,341	0,159	1,47	68,15	2,4602	2,5278
II	0,328	0,172	1,53	65,56	2,6268	2,5592
III	0,309	0,191	1,62	61,79	1,3744	1,1925
IV	0,370	0,129	1,35	74,11	1,0589	1,0589
V	0,366	0,133	1,36	73,31	1,0710	1,0717
VI	0,343	0,157	1,46	68,54	1,0675	1,1154
VII	0,315	0,185	1,59	62,98	1,2247	1,2313
VIII	0,314	0,186	1,59	62,77	1,1632	1,2308
IX	0,309	0,191	1,62	61,88	1,1848	1,2440

эффектом заместителя), а  $Q_2$  величиной  $\sigma_R^-$  (эффектом прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром), то фактор реакционности зависит от обеих величин с доминирующим влиянием  $\sigma_R^-$  (уравнение (5)). Это дает основание полагать, что кинетические параметры гомополимеризации ( $\lg k$ ) и сополимеризации ( $\lg \frac{1}{r_1}$ ) этих мономеров должны хорошо коррелировать как с фактором их реакционности  $R$ , так и друг с другом, что наблюдается в действительности (уравнения регрессий)

$$\lg k = (0,422 \pm 0,035)R - (4,599 \pm 0,095); s_0 = 0,105; \quad (6)$$

$$r_k = 0,970; n = 9$$

$$\lg \frac{1}{r_1} = (0,153 \pm 0,012) R + (0,059 \pm 0,034); s_0 = 0,037; r_k = 0,971; n = 9 \quad (7)$$

$$\lg k = (2,592 \pm 0,319) \lg \frac{1}{r_1} - (4,687 \pm 0,149); s_0 = 0,151; r_k = 0,938; n = 9 \quad (8)$$

Таким образом, изучая гомополимеризацию производного стирола ( $M_2$ ), можно прогнозировать его реакционную способность в сополимеризации со стиролом ( $M_1$ ), т. е. по величине константы скорости реакции гомополимеризации вычислять величину константы сополимеризации  $r_1$ . Отметим также, что, поскольку сополимеры стирола с функционально замещенными производными стирола могут иметь и самостоятельный практический интерес как исходные продукты для целенаправленной их модификации по реакционноспособной группе, разделение вкладов электронного влияния заместителей в мономерах в реакции сополимеризации со стиролом может быть использовано не только для понимания механизма радикальной сополимеризации, но в конечном счете — для оценки микроструктуры сополимера и регулирования распределения звеньев в цепях его макромолекул путем варьирования состава исходных сомономерных смесей. Так, например, двухпараметровая корреляционная зависимость оптимальных составов исходных смесей  $([M_1]/[M_2])_{opt}$  (полученные из таких сомономерных смесей сополимеры характеризуются величинами параметра блочности Харвуда  $R_{max}$ ) от  $\sigma^0$  и  $\sigma_R^-$ -констант заместителей выражается следующим уравнением регрессии (отношение  $[M_1]/[M_2]$  в оптимальной исходной смеси мономеров вычисляется как  $\sqrt{r_2/r_1}$ ) [8]:

$$([M_1]/[M_2])_{opt} = (-0,491 \pm 0,016) \bar{\sigma}^0 + (3,079 \pm 0,068) \sigma_K^- + \\ + (1,531 \pm 0,022) s_0 = 0,081; r_k = 0,991; n = 9 \quad (9)$$

Как показывает сопоставление экспериментальных значений мольных отношений в оптимальных сомономерных смесях<sup>2</sup> (рассчитаны по экспериментально найденным величинам  $r_1$  и  $r_2$ ) с вычисленными по уравнению (9) (табл. 6), между ними наблюдается достаточно хорошее совпадение. Это позволяет, пользуясь уравнением (9) и не определяя экспериментально константы сополимеризации, рассчитывать по значениям  $\bar{\sigma}^0$  и  $\sigma_K^-$ -констант заместителя в молекуле замещенного стирола ( $M_2$ ) оптимальный состав сомономерной смеси его со стиролом ( $M_1$ ), из которой может получиться наиболее регулярный сополимер с максимальным параметром блочности Харвуда. По величине  $([M_1]/[M_2])_{opt}$ , вычисленной по этому уравнению, возможно также прогнозировать численное значение отношения констант сополимеризации  $r_2/r_1$  для любой системы, содержащей новый замещенный стирольный мономер и стирол.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев В. А., Штрайхман Г. А.//Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 438.
2. Чернобай А. В., Зеличенко Ж. Х.//Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1470.
3. Доня А. П., Кацурик О. И., Высоцкий Ю. Б., Муравьева В. М.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1309.
4. Барба Н. А., Доня А. П., Шур А. М. Азотсодержащие виниларены. Кишинев, 1985. 190 с.
5. Барба Н. А., Кептанарапу К. Ф., Робу С. В.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 8. С. 1652.
6. Барба Н. А., Кептанарапу К. Ф.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. № 5. С. 1002.
7. Пальм В. Н. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977. 323 с.
8. Зильберман Е. И., Наволокина Р. А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М., 1984. 155 с.
9. Доня А. П., Муравьева В. М., Высоцкий Ю. Б., Кацурик О. И.//Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 7. С. 769.

Макеевский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
23.01.92

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс,  
Донецк

A. P. Donya, M. K. Pakter

#### RADICAL HOMOPOLYMERIZATION OF SUBSTITUTED NITROSTYRENES AND THEIR COPOLYMERIZATION WITH STYRENE

#### Summary

Kinetics of homopolymerization of some substituted nitrostyrenes and their copolymerization with styrene has been studied. The contributions of electronic effect of substituents on activity of nitrostyrenes under study were separated using the derivation of one- and two-factor correlations of rate constants of homo- and copolymerization and  $\sigma$ -constants of substituents. The dependence of polarity and resonance stabilization of these monomers on the donor-acceptor properties of substituents was shown.

<sup>2</sup> Для сополимеров, полученных из сомономерных смесей оптимального состава (с максимальной величиной параметра блочности Харвуда  $R_{max}$ ), имеет место равенство вероятностей  $P$  образования диад мономеров  $M_1-M_1$  и  $M_2-M_2$  ( $P_{M_1} - P_{M_1} = P_{M_2} - P_{M_2}$ ) и средних длин блоков из однотипных звеньев этих мономеров  $M_1$  и  $M_2$  ( $\bar{l}_1 = \bar{l}_2$ ) [9].