

УДК 543.878+547.571+677.861.25+547.538.141

О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В КАЧЕСТВЕ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ ЕДИНИЦ

При исследовании зависимости реакционной способности молекул от их строения используются различные уравнения типа Гаммета. При этом влияние заместителей, в основном, разделяется на полярный, пространственный и резонансный (эффект сопряжения) факторы [1, 2, 3]. Известно, что в некоторых случаях растворители или другие посторонние вещества, не расходующиеся в реакции, очень сильно влияют на скорость реакции даже при их малых количествах. Отсюда становится ясным, что заместители могут влиять на реакцию не только взаимодействием с реагирующей группой, но и как посторонние вещества (растворители, примеси, сокатализаторы и т. д.), содержащие данную функциональную группу. Поэтому в уравнениях типа Гаммета необходимо отделить последнее влияние от других (когда оно имеет место). Это относится и к качественным интерпретациям влияния заместителей на реакционную способность.

Полученные нами данные о влиянии заместителей на реакционную способность бензальдегида (M_2) при сополимеризации со стиролом (M_1) под действием эфира фтористого бора (ЭФБ) указывают на обоснованность вышеуказанного заключения.

Так как имеется прямолинейная зависимость между отношением концентраций стирола и бензальдегида в сополимере $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ и таким же отношением в смеси мономеров $\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)$, то влияние заместителей можно характеризовать отрезком A , отсекаемым от оси координат $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$, и тангенсом угла наклона (B) этой прямой. Химический смысл этих констант в [4]. Данные приведены на рис. 1, а определенные константы A и B — в таблице.

Заместители, согласно своим влияниям на константы (A и B), располагаются в следующий ряд: $m\text{-NO}_2$, $m\text{-CH}_3\text{O}$, H , $m\text{-Cl}$, а согласно константам (σ , σ^{OD} , σ^+ , σ^R , σ^X) уравнений типа Гаммета располагаются в ряд: $m\text{-NO}_2$, $m\text{-Cl}$, $m\text{-CH}_3\text{O}$, H .

Таким образом, между константами A и B и константами типа Гаммета нет корреляции. Так как было известно, что ароматические (в особенности нитробензол) и хлорсодержащие соединения влияют на состав

Таблица

Константы сополимеризации стирола с альдегидами (M_2) в массе (А и В) и в растворителях (Д), под действием ЭФБ при 50°

Мономеры, M_2	Растворители	А	В	Д
Бензальдегид	—	1,5	0,4	—
<i>м</i> -нитробензальдегид	—	3,0	1,3	—
"	нитробензол	—	—	2,0
"	хлорбензол	—	—	0,0
<i>м</i> -хлорбензальдегид	—	1,3	0,4	—
"	хлорбензол	—	—	0,16
<i>м</i> -метоксibenзальдегид	—	2,0	0,6	—

сополимера при сополимеризации бензальдегида со стиролом, то вышеуказанное несоответствие можно объяснить тем, что заместители оказывают влияние не только на реакционную способность альдегидной группы, но и как растворители с аналогичными группами.

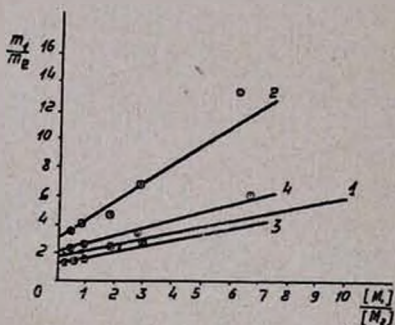


Рис. 1. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида ($\frac{m_1}{m_2}$) в сополимере от их отношения в смеси мономеров $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ при сополимеризации: 1 — бензальдегида; 2 — *м*-нитро-; 3 — *м*-хлор-; 4 — *м*-метоксибензальдегидов в массе, при 50°.

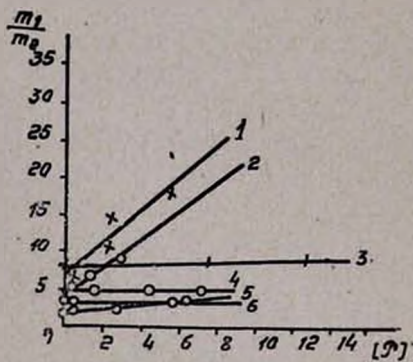


Рис. 1. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида ($\frac{m_1}{m_2}$) в сополимере от отношения молей растворителя к молям замещенного бензальдегида в реакционной смеси, при постоянном соотношении мономеров в их смеси ($\frac{[M_1]}{[M_2]} = \text{const}$) при сополимеризации *м*-нитробензальдегида в нитробензоле: 1 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,2$; 2 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,4$, в хлорбензоле; 3 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,2$; 4 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,4$; 5 — $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,4$; 6 — *м*-хлорбензальдегида в хлорбензоле: $\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,2$.

Для проверки этой возможности нами исследована сополимеризация *м*-нитробензальдегида со стиролом в растворе нитробензола и хлорбензола и *м*-хлорбензальдегида со стиролом в хлорбензоле. Эти данные приведены на рис. 2. Как видим, влияние растворителей можно характеризовать тангенсом угла наклона (Δ) прямой [4]. Эти данные приведены в таблице. Они показывают, что нитробензол, аналогично *м*-нитрозаместителю нитробензальдегида, уменьшает количество последнего в сополимере. Хлорбензол тоже уменьшает количество хлорбензальдегида в сополимере, хотя и незначительно.

Таким образом, в случае сополимеризации замещенных бензальдегидов со стиролом, заместители влияют не только на относительную активность альдегидных групп, но и на состав сополимера, аналогично растворителям, в качестве отдельных кинетических единиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, Изд. ИЛ, М., 1960, стр. 562.
2. В. А. Палм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. Химия, Л., 1967.
3. К. Д. Риче, У. Ф. Сэджер, «Современные проблемы физической органической химии», Изд. Мир, М., 1967, стр. 498.
4. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, Высокомолекулярные соединения, 8А, 1755 (1971).

А. А. ДУРГАРЯН,
А. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 5 VII 1972