ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 3, 1975

УДК 541.64+547.538.141

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXIX. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИЗОМЕРНЫХ *о*-, *м*- И *п*-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Т. Г. КАРАПЕТЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН, С. Г. МАЦОЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 V 1974

Изучено влияние карбоксильного заместителя в *о*-, *м*- и *п*-положениях стирола на способность к полимеризации и сополимеризации изомерных винилбензойных кислот (ВБК). Определены константы диссоциации исследуемых кислот, вычислены σ_s- константы для соответствующих винильных групп, а также изучены УФ спектры. Мономеры по реакционной способности располагаются в ряд: *п*-ВБК>*м*-ВБК>*о*-ВБК.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 9.

С целью изучения сравнительной реакционноспособности изомерных *о*-, *м*- и *п*-винилбензойных кислот (ВБК) нами исследована кинетика их полимеризации и сополимеризации со стиролом. Для количественной оценки влияния карбоксильной группы на активность ВБК были определены эффективные константы их скорости полимеризации (K) из обычного уравнения цепного процесса для стирольных мономеров ($v = K[M][Y]^{1/2}$); константы сополимеризации ВБК со стиролом (M_1), r_1 и r_2 определялись методом пересечения прямых Майо и Льюиса [1] и вычислялись параметры Q и l по Алфрею и Прайсу [2]. Одновременно были определены константы диссоциации (K_a) исследуемых бензойных кислот, из которых вычислены аналогичные σ-константам Гаммета σ_s-константы соответствующих винильных групп [3—5]. Изучены также УФ спектры этих мономеров (табл. 1—3, рис. 1 и 2).

Таблица 1

Эффективные константы скорости полимеризации, константы сополимеризации, диссоциации и σ_s-константы изомерных ВБК

Мономер	K, *л/моль сек* $\times 10^{-8}$, при 80°	$1/r_1$ при 60°	$K_a \times 10^5$ при 25°	σ_s-константа
п-ВБК	1,80	3,57 [7]	2,089	—0,08
м-ВБК	1,62	1,82	2,239	—0,05
о-ВБК	1,17	1,25	5,250	—
Бензойная кислота	—	—	2,512	0

Таблица 2

Сополимеризация *о*-винилбензойной кислоты (M_2) и *м*-винилбензойной кислоты (M_3) со стиролом (M_1)

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина реакции	Состав сополимера, мол. доли	
M_1	M_2	%	m_1	m_2
о-ВБК—стирол				
0,7876	0,2124	9,3	0,7238	0,2702
0,6297	0,3703	7,2	0,5825	0,4175
0,4457	0,5543	6,0	0,3750	0,6250
м-ВБК—стирол				
0,7876	0,2124	10,1	0,7200	0,2800
0,6297	0,3703	9,4	0,5491	0,4509
0,4457	0,5543	8,2	0,4156	0,5844

Таблица 3

Константы сополимеризации и факторы активностей

Система M_1—M_2	r_1	r_2	Q_2	e_2
Стирол—*п*-ВБК*	0,28	1,04	1,47	0,3
Стирол—*м*-ВБК	0,55	0,95	0,99	0,0
Стирол—*о*-ВБК	0,80	1,30	1,25	−0,8

* — [7].

Из величин констант скоростей полимеризации видно, что изученные мономеры заметно отличаются между собой по реакционной способности и располагаются в ряд: *п*-ВБК> *м*-ВБК> *о*-ВБК. Сравнение обратных величин констант сополимеризации $1/r_1$, являющихся непосредственной мерой реакционной способности изомерных ВБК по отношению к стирольному радикалу, подтверждает полученную последовательность мономеров.

При радикальных гомо- и сополимеризации *м*- и *п*-ядернозамещенных стиролов определяющим фактором реакционной способности является полярный эффект (σ, e) заместителя [6].

Вычисленные значения σ_s-констант показывают, что винильная группа проявляет сильно выраженные электронодонорные свойства как в *п*-, так и в *м*-положениях (σ_{sn}, $\sigma_{sM} < 0$). Как и следовало ожидать, в соответствии с σ_s-константами (табл. 1) наблюдается сравнительно большая скорость полимеризации *п*-ВБК и повышенная активность ее к стирольному радикалу $1/r_1$ по сравнению с *м*-ВБК.

В случае *о*-ВБК наблюдается понижение активности как при полимеризации, так и при сополимеризации, что, по-видимому, обусловлено *орто*-эффектом, приводящим к уменьшению сопряжения вследствие нарушения копланарности. Как видно из рис. 2, максимум поглощения в УФ спектрах *п*-ВБК по сравнению с *о*- и *м*-изомерами сдвинут в сторону длинных волн (267 mμ). Это объясняется тем, что эффект сопряжения заместителей, как известно, в спектрах поглощения вызывает большие сдвиги, чем индуктивный эффект. Действительно, спектры *м*-ВБК и *о-ВБК* в отличие от *п*-ВБК имеют своеобразные сложные формы вследствие исчезновения эффекта сопряжения карбоксильного заместителя в *м*-положении, а также его уменьшения в *о*-положении из-за *орто*-эффекта.

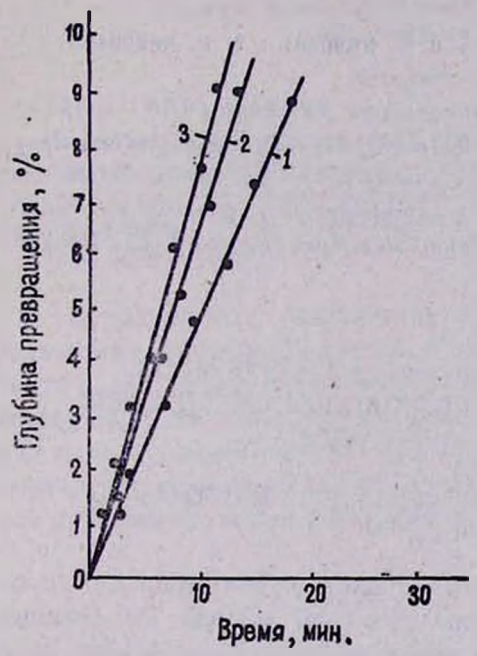

Рис. 1. Начальные скорости полимеризации винилбензойных кислот: 1 — *о*-ВБК, 2 — *м*-ВБК, 3 — *п*-ВБК.

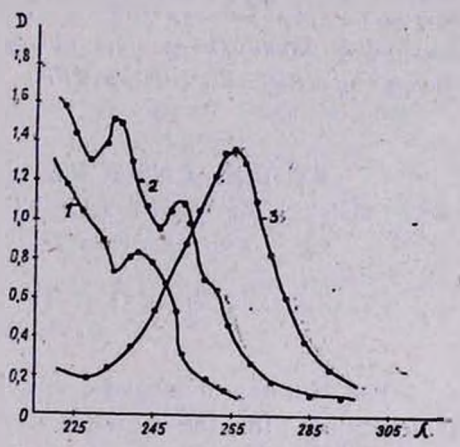

Рис. 2. УФ спектры поглощения изомерных винилбензойных кислот: 1 — *о*-ВБК, 2 — *м*-ВБК, 3 — *п*-ВБК.

Экспериментальная часть

Полимеризацию *о*-, *м*- и *п*-ВБК проводили дилатометрически в диметилформамиде в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°; концентрация мономера 1 *моль/л*, концентрация ДАК $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* [8, 9].

Сополимеризацию *о*- и *м*-ВБК со стиролом проводили при 60° согласно [7]. Состав сополимеров определяли в диоксане потенциометрическим титрованием карбоксильных групп 0,1 *н* раствором едкого натра.

Константы диссоциации K_a *о-, м-* и *п*-ВБК определяли pH-метром ЛПМ-60М со стеклянным электродом при 25° в 20% спирто-водном растворе для труднорастворимых в воде бензойных кислот [3,4].

УФ спектры *о-, м-* и *п*-ВБК сняты на спектрофотометре СФ-4А при толщине поглощения слоя 1 *см* при 20°; концентрация растворов исследуемых веществ в метаноле 10^{-4} *моль/л*.

ՍՏԻՐՈԼԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXIX. o- մ- և պ-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է իզոմեր վինիլբենզոական թթուների (ՎԲԹ) պոլիմերման կինետիկան, ինչպես նաև նրանց համապոլիմերումը ստիրոլի հետ։ Որոշվել է հետազոտվող թթուների դիսոցման հաստատունները, որոնց հիման վրա հաշվվել է վինիլ խմբերի ՎԲԹ σ_s հաստատունները։ Ցույց է տրվել, որ ուսումնասիրվող մոնոմերները ըստ ռեակցիոնունակության կազմում են հետևյալ շարքը՝ պ-ՎԲԹ > մ -ՎԲԹ > o-ՎԲԹ։

STUDIES ON ISOMERIC *o-, m-, p*-VINYLBENZOIC ACID REACTIVITY DURING RADICAL POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

T. G. KARAPETIAN, G. H. ZHAMKOCHIAN, S. G. MATSOYAN and G. M. POGHOSSIAN

The kinetics of isomeric vinylbenzoic acid polymerization and copolymerization with the monomer-styrene has been studied. The Hammet constants for vinyl groups in *o-, m-* and *p*-positions of VBA have been calculated and it has been shown that their reactivity increases as follows $p > m > o$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. R. Mayo, F. M. Lewis*, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
2. *Jr. T. Alfrey, C. C. Price*, J. Polymer Sci., 2, 101 (1947).
3. *А. Альберт, Е. Сержент*, Константы ионизации кислот и оснований, Изд. «Химия», М., 1964.
4. *Н. Исаакс*, Практикум по физической органической химии, Изд. «Мир», М., 1972.
5. *С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер*, Кинетика реакций в жидкой фазе, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 292.
6. *Х. С. Багдасарян*, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966.
7. *Б. А. Зайцев*, Высокомол. соед., А9, 1802 (1967).
8. *Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян*, Арм. хим. ж., 23, 814 (1970).
9. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян*, Высокомол. соед., 12*Б*, 463 (1970).