

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124.27:541.64

ВЛИЯНИЕ МОНОМЕРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ИНИЦИИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПЕРОКСИД
БЕНЗОИЛА—ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНГ. С. СИМОНЯН, Б. М. СОГОМОНЯН, Ж. А. ПОГОСОВА и Э. Р. САРУХАНИЯН
Ереванский государственный университет
Поступило 24 II 1989

Ранее было показано, что эффективность инициирования (F) полимеризации акрилонитрила (АН) в диметилформамиде (ДМФ) [инициатор пероксид бензоила (ПБ)—фенилдиэтанолламин (ФДЭоЛА)] [1] больше таковой для полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе [2]. С другой стороны, в случае стирола (Ст) [инициатор ПБ—диметиланилин (ДМА)] F увеличивается при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в растворе в ДМФ [3]. Эти данные из-за различий в исследуемых системах не сопоставимы и не позволяют оценить роль мономера.

Настоящее сообщение посвящено изучению влияния мономеров на эффективность инициирования системой ПБ—ФДЭоЛА. В качестве мономеров выбраны АН, ММА, Ст, винилацетат (ВА) и хлоропрен (ХП).

Мономеры и инициаторы очищали по известным методикам [4]. Полимеризацию проводили в растворе ДМФ при 313 К, когда можно пренебречь термическим разложением ПБ. Скорость полимеризации определяли dilatометрически, скорость инициирования—методом ингибиторов в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксила. F определяли методом, предложенным в работах [2, 5].

Опыты показали, что закон скорости полимеризации в ДМФ, инициированной системой ПБ—ФДЭоЛА, для пяти мономеров имеет вид:

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,5} [\text{ФДЭоЛА}]^{0,5} [\text{АН}],$$

а скорость инициирования —

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{ПБ}] [\text{ФДЭоЛА}].$$

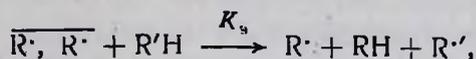
Полученные значения $K_{\text{эф}}$ и $K_{\text{ин}}$ приведены в таблице.

Таблица
Кинетические параметры полимеризации АН, ММА, ВА,
ХП и Ст в растворе ДМФ.
Концентрация мономеров 1,5М

Мономер	АН	ММА	ВА	ХП	Ст
$10^4 \cdot K_{\text{эф}} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	19	23	15,4	3	1,9
$10^4 \cdot K_{\text{ин}} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	15	10,5	7,4	6,7	4,1
F %	30	35	2,5	18,2	4,2

По константам скорости инициирования мономеры располагаются в следующем ряду: АН > ММА > ВА > ХП > Ст. Подобный ряд был получен также для системы ПБ—триэтанолмин при полимеризации ММА, ВА, и Ст (ММА > ВА > Ст) [6]. Сопоставляя значения скорости инициирования с различными физико-химическими характеристиками мономеров, автор приходит к заключению, что основность мономера играет определяющую роль. По данным работы [7] для системы ПБ—ДМА в указанных мономерах скорость реакции инициирования определяется полярностью мономера. При увеличении числа мономеров в рассматриваемых рядах найденные в работах [6, 7] корреляции нарушаются. По нашему мнению, причина заключается в том, что в результате взаимодействия растворитель-мономер [8], влияния растворителя и мономера на распад ПБ [9, 10], на активность иона в комплексообразовании с ПБ [6, 11], а также на константу стойкости комплекса ПБ-амин [5, 6] мономер может влиять как на $K_{расп}$, так и на F и, следовательно, на $K_{ин}$, поскольку $K_{ин} = 2FK_{расп}$.

Взаимодействие ПБ с третичными аминами через КПЗ приводит, помимо радикалов $PhCOO\cdot$ и $Ph\cdot$, к образованию аминных радикалов. Радикалы выходят из клетки как в результате диффузии, так и за счет реакции с окружающей средой (растворитель, мономер):



где $R\cdot$ — Амин \cdot , $PhCOO\cdot$, $Ph\cdot$.

Интересно отметить, что ряды мономеров по $K_{ин}$ и F отличаются последовательностью. Мы находим, что ряд мономеров по F — ММА > АН > ХП > Ст > ВА, характеризует эффективность их действия на выход радикалов из клетки.

Отсутствие корреляции между эффективностью инициирования системой ПБ—ФДЭоЛА и свойствами указанных мономеров, например, их основностью и полярностью, следовало ожидать, т. к. в клетке имеются аминные, бензоатные и фенильные радикалы, которые по-разному взаимодействуют с мономерами.

По литературным данным [12], по скоростям реакций $PhCOO\cdot + M$ мономеры располагаются в ряд АН > ММА > ВА > Ст, который совпадает с рядом мономеров по $K_{ин}$ в нашем случае с инициированием полимеризации бинарной системой ПБ—ФДЭоЛА.

По-видимому, отличие ряда мономеров по F — следствие различного влияния мономеров на бензоатные и аминные радикалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
2. Бейлерян Н. М., Погосова Ж. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 83.
3. Симонян Г. С. — Кинетика полимеризации акрилонитрила в растворе, инициированной окислительно-восстановительной системой пероксид бензоила-аминоспирты. Автореферат. дисс. на соиск. уч. канд. хим. наук, Ереван, 1988.
4. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.

5. Бейдерян Н. М. — Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
6. Согомонян Б. М. — О роли растворителя в реакции перекиси бензоила с триэтиламинол. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1977.
7. Margariou M. F., Stavrova S. D., Trubitsyna S. N., Medvedev S. S. — J. Polym. Sci., 1967. C № 16, Part 4, p. 2251.
8. Саруханян Э. Р., Симонян Г. С. — Арм. хим. ж., 1987. т. 40, № 2, с. 99.
9. Трубицына С. И., Исламов И., Аскарлов М. А. — ДАН УзССР, 1976. № 8; с. 32.
10. Вартапетян О. А., Чалтыкян О. А., Хачатрян С. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 9, с. 735.
11. Ставрова С. Д., Чихачев И. П., Маикова Т. А. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974, т. 17, № 6, с. 886.
12. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H. — Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982, v. 3, p. 533.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 204—210 (1990 г.)

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ГЕТЕРОЛИЗОМ СВЯЗИ С-НУКЛЕОФУГ И РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

А. А. ГЕВОРКЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1989

Дахотомия региоселективности элиминирования объясняется наличием двух типов движущих сил реакции: в молекулах элиминируемых НХ (где Х—нуклеофугная группа) по правилу Зайцева решающим является электромерный эффект (эффект сопряжения), а в молекулах, элиминирующих по правилу Гофмана—индукционные эффекты заместителей [1]. Эти представления Ингольда и сотр. (хотя и в несколько модернизированной форме [2—9]) нашли всеобщее признание и широко применяются в органической химии.

Однако более близкое рассмотрение литературных данных показывает, что существует множество фактов [10—12], которые трудно объяснить классическими представлениями Ингольда [1—9]. Так, в γ -галогеналкиловых эфирах, в которых, согласно [1—9], должен был преобладать эффект сопряжения, элиминирование НХ (Х=галоген) приводит к гомоаллиловым, а не аллиловым эфирам. Аналогично ведет себя большое число других молекул, содержащих соседние группы с р-электронами (р-эффект) [5—12]. Кроме того, выяснилось, что экспериментально не обоснована версия о том, что за региоселективность депротонирования карбкатионоидных частиц ответственны термодинамическая устойчивость переходного состояния и эффект сопряжения [13, 14].

Анализ этого литературного материала и большого ряда данных по элиминированию в ряду производных углеводов привел нас к