

2. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вуз-ов, Сер. хим. и хим. технология 1985, т. 38, с. 349.
3. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 343.
4. Bertagnolli H., Schultz E., Chleux P. — Ber. Bunsen. Phys. Chem., 1989, № 93, p. 88.
5. Thomas R., Shoemaker C. B., Eriks K. — Acta Crystallog., 1966, v. 21, p. 12.
6. Карапетян А. А., Маркарян Ш. А., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 8, с. 483.
7. Markarian S. A., Beylerian N. M. — Spectr. Im. Acta, 1985, v. 41A, № 10, p. 1173.
8. Барановский В. И., Кукушкин Ю. Н., Панина Н. С., Панин А. И. — ЖНХ, 1973, т. 18, № 6, с. 1602.
9. Tai J. C. — J. Comput. Chem., 1981, v. 2, № 2, p. 161.
10. Mezey P. G., Kapu A. — Canad. J. Chem., 1980, v. 58, № 4, p. 559.
11. Wolfe S., Schlegel H. B. — Gazzetta Chim. Italiana, 1990, v. 120, p. 285.
12. Хурчин Ю. И., Исаев А. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1992, № 6, с. 1340.
13. Carlsen L., Egsgaard H. — J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 110, № 20, p. 6701.
14. Allinger N. I., Kon J. — Tetrah., 1976, v. 32, p. 529.
15. Feder W., Dreizler H., Rudolf H. D., Typke V. — Z. Naturforsch., 1969, v. 24D, p. 266.
16. Vismamitra M. A., Kannan K. K. — Nature (L), 1966, v. 209, p. 1016.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 114—116 (1994 г.)

УДК 541.124.217:541.62

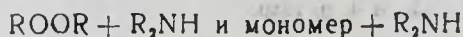
КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ПИПЕРИДИН И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-МОРФОЛИН В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Г. С. СИМОНЯН, Р. М. АКОПЯН, М. Е. ЗУРНАЧЯН, и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 X 1992

Для полимеризации виниловых мономеров при комнатной температуре широко используются иницирующие системы амин-пероксид. В работе [1] показано, что реакции с участием аминов, для которых потенциал ионизации (J) > 8 эВ, протекают преимущественно по нерадикальному механизму, а в случае (J) < 8 эВ — в основном по радикальному механизму. В работе [2] показано, что реакции персульфата калия (ПК) с пиперидином (ПП) и морфолином (МФ) протекают по нерадикальному механизму ($J > 8$ эВ), т. е. указанные системы в принципе не должны инициировать процесс полимеризации. Согласно же работе [3], системы ПК—ПП и ПК—МФ инициируют полимеризацию виниловых мономеров. Причину противоречия, очевидно, можно объяснить тем, что виниловые мономеры взаимодействуют со вторичными аминами [4, 5] с образованием соответствующих третичных аминов, а последние могут конкурировать с исходными вторичными аминами в реакциях с ПК. Поэтому необходимо определить и сравнить значения скоростей реакций:



В качестве мономера нами использован метилметакрилат (ММА), хорошо растворимый в ДМФ, в качестве вторичного амина—ПП и МФ, а ROOR—персульфат калия.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ проводилась согласно работе [6]. Реакция вторичный амин-виниловый мономер протекает с уменьшением объема, поэтому скорость реакции определялась методом дилатометрии. Продукты реакции определялись методом тонкослойной хроматографии.

При изучении реакции ММА—ПП в среде ДМФ получено следующее уравнение скорости реакции:

$$\dot{W} = K [\text{ММА}] [\text{ПП}],$$

т. е. суммарный порядок реакции второй, по компонентам—первый. Аналогичное уравнение получено и для реакции ММА—МФ. Рассчитанные значения $K_{\text{эф}}$ равны $5,4 \cdot 10^{-4}$ и $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно. Исследовано влияние температуры на скорость реакций ММА—ПП и ММА—МФ в среде ДМФ (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость констант скоростей реакций
ММА + ПП (K_1) и ММА + МФ (K_2)
от температуры

Т К	303	331	323
$10^4 K_1 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	3,85	5,4	7,45
$10^4 K_2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	1,6	2,4	3,3

Рассчитанные по данным таблицы значения $E_{\text{эф}}$ для реакции ММА—ПП и ММА—МФ равны $30,5 \pm 0,5$ и $29,2 \pm 0,5 \text{ кДж}$, соответственно.

Сравнение значений скоростей изученных реакций показывает, что $K_1 > K_2$. Это объясняется тем, что первой стадией реакции мономер—вторичный амин является образование цвиттер-иона, чему благоприятствуют основность аминов $K_{\text{пп}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ и $K_{\text{мф}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ [7], а также полярность мономера. Так, для реакций АН—ПП в ДМФ $K_{\text{эф}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ [8], а для реакции ММА—ПП в ДМФ $K_{\text{эф}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ ($\rho_{\text{АН}} = 3,51$, $\rho_{\text{ММА}} = 1,67$) [9].

Для обнаружения продуктов реакции ММА—ПП [метилловый эфир α -метил, β -пиперидилпропионовой кислоты (МЭМППК)]₀ и ММА—МФ [метилловый эфир α -метил, β -морфоллилпропионовой кислоты (МЭММПК)] применяли метод ТСХ. Использовались пластинки «Silufol UV—254», элюент—1,4 диоксан-бензол-насыщенный водный раствор аммиака в соотношении 3:3:0,5 (табл. 2). Пятна проявлялись парами йода.

Таблица 2

Амин	ПП	МЭМППК	МФ	МЭММПК
R _f	1.5	8.0	2.0	8.5

В работе [3] показано, что константа скорости ПК—ПП в воде при 30° равна $1,15 \cdot 10^{-3} \text{М}^{-1} \text{с}^{-1}$, а по нашим данным, константа скорости реакции МП—ММА в тех же условиях $3,85 \cdot 10^{-3} \text{М}^{-1} \text{с}^{-1}$. Для реакции ПК—МФ в воде при 40° константа скорости равна $6,9 \cdot 10^{-3} \text{М}^{-1} \text{с}^{-1}$, а для реакции МФ—ММА в тех же условиях $2,4 \cdot 10^{-3} \text{М}^{-1} \text{с}^{-1}$. Поскольку концентрация мономера (ММА) в полимеризационной системе на 2—3 порядка выше концентрации ПК, можно считать, что вторичные амины ПП и МФ быстрее будут реагировать с мономером (ММА), чем с ПК, а продукт этой реакции (третичный амин) будет реагировать с ПК и инициировать полимеризацию мономера.

Следовательно, утверждение о том, [3], что инициатором полимеризации виниловых мономеров является система ПК—вторичные амины (ПП, МФ), неверно. В действительности, инициатором является ПК—третичный амин (продукт реакции мономер+вторичный амин).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 129.
2. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Есаян Г. А. — ДАН АрмССР, 1967, т. 44, № 4, с. 171.
3. Fend Xinde, Suo Xingui, Qut Kunyuan — Гаофэньзы сюэбао Асиа Ро ут Sin., 1987, № 5, р. 327—РЖХим., 6С412. 1988.
4. Бюлер, Пирсон Д. — Органические синтезы, М., Мир, 1973, т. I, с. 531.
5. Химия алкенов/под ред. С. Патая, М., Химия, 1969, с. 260.
6. Торонцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС, Л., Химия, 1972.
7. Альберт А., Сергент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, 1964, с. 137.
8. Симонян Г. С., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 6, с. 341.
9. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. — Справочник по дипольным моментам, М., Высшая школа, 1971.