

УДК 543.878+547.239.2+627.862.25+66.062.539

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ АЦЕТО-, ХЛОРАЦЕТО- И ТРИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ ПО КАТИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Э. Г. АЛАВЕРДЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VII 1972

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом (при 0°), хлорацетонитрилом (при 0, 35 и 70°) и трихлорацетонитрилом (при 0 и 35°) под действием хлорного олова в массе. Определены константы сополимеризации (s и r_1). Найдено, что при сополимеризации эпихлоргидрина с хлор- и трихлорацетонитрилами энергия активации реакции замещения нитрильных концевых единиц активного центра молекулами эпихлоргидрина больше энергии активации присоединения эпихлоргидрина к этому активному центру. Замещение водорода хлором уменьшает относительную реакционную способность ацетонитрила и скорость реакции замещения по сравнению со скоростью присоединения.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Ранее было исследовано влияние хлора и других заместителей на относительную активность нитрилов при сополимеризации эквимольных смесей с эпихлоргидрином и окисью этилена под действием хлорного олова, хлористого цинка и изопропилата алюминия [1]. В настоящей работе исследованы влияние хлор-заместителя на относительную активность ацетонитрила и зависимость относительной активности мономеров от температуры.

Экспериментальная часть

Получение и очистка ацето-, хлорацето- и трихлорацетонитрилов проведены по [1]. Эпихлоргидрин марки «ч.» после ректификации на колонке с 20—25 теорет. тарелками высушен над безводным сульфатом кальция и перегнан перед опытом.

Опыты по сополимеризации проведены ранее описанным способом [2,3]. Полученные сополимеры после удаления катализатора и мономера (в вакууме) переосаждены из ацетоновых («х.ч.») растворов гексаном.

В случае сополимеризации трихлорацетонитрила при обработке сополимеризата иногда образуется амид трихлоруксусной кислоты, с целью удаления которого после освобождения от катализатора и мономеров остаток обработан теплым четыреххлористым углеродом, а потом сополимеры переосаждены из ацетоновых растворов гексаном.

Все сополимеры переосаждены трижды и высушены при 50—70° в вакууме (15 мм рт. ст.).

Полученные данные и их обсуждение

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина с ацето-, хлорацето- и трихлорацетонитрилами под действием хлорного олова при 0°, а также с хлорацетонитрилом при 35 и 70° и трихлорацетонитрилом при 35°. Превращения составляют не более 10%. Составы сополимеров определены по содержанию в них азота по методу Дюма. Эти данные приведены на рис. 1, 2 и 3.

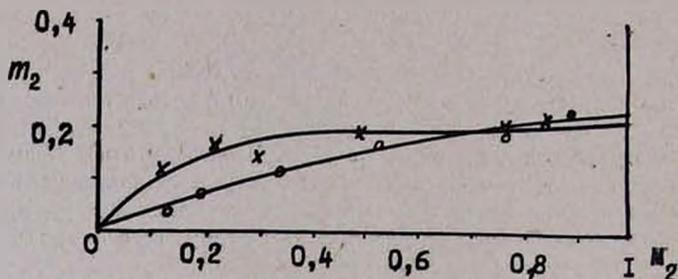


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (M_1) с ацетонитрилом (x) и хлорацетонитрилом (o) в массе при 0°.

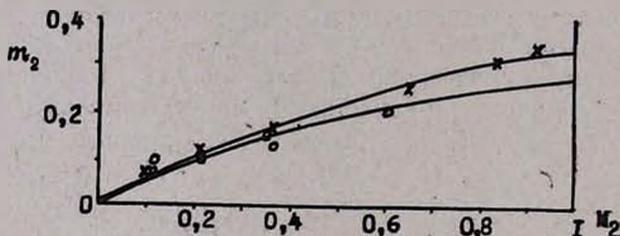
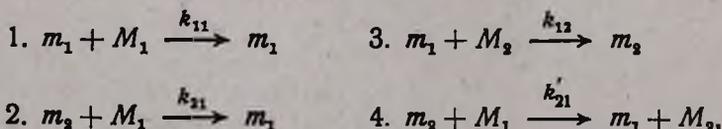


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (M_1) с хлорацетонитрилом в массе при 35 (o) и 70° (x).

Нами было показано [1], что реакции роста цепи при сополимеризации нитрилов с эпоксидами протекают согласно нижеприведенной схеме:



на основе которой выведено следующее уравнение состава сополимера

$$d[M_1]/d[M_2] = m_1/m_2 = 1 + c + (1 + c)r_1s, \quad (1)$$

где

$$c = k'_{21}/k_{11}, \quad r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{и} \quad S = [M_1]/[M_2]$$

Константы уравнения (1) определены графическим способом: m_1/m_2 — прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $(1 + c)r_1$, а отрезок, отсекаемый от оси ординат m_1/m_2 , равен $1 + c$ (рис. 4). Определенные константы (c и r_1) приведены в таблице.

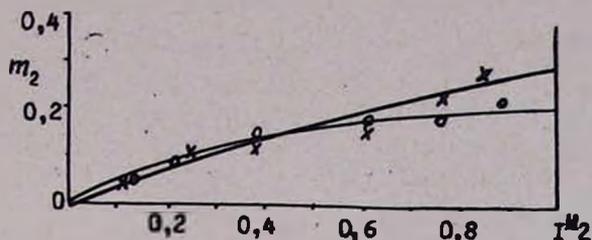


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (M_1) с трихлорацетонитрилом при 0 (o) и 35° (x) в массе.

Кривые зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, рассчитанные с использованием уравнения состава сополимера и констант c и r_1 приведены на рис. 1, 2, 3 и сопоставлены с экспериментальными точками.

Таблица
Константы сополимеризации ЭХГ с нитрилами
в массе под действие хлорного олова
(АцН-ацетонитрил, ХАцН-хлорацетонитрил,
ТХАцН-трихлорацетонитрил)

M_2	Температура реакции, °C	c	r_1
АцН	0	2,4	0,1
ХАцН	0	2,0	0,8
"	35	1,6	0,6
"	70	0,9	0,8
ТХАцН	0	2,3	0,60
"	35	1,3	1,00

Как видно из данных таблицы, замена атома водорода ацетонитрила хлором немного уменьшает константу c и немного увеличивает константу r_1 . Уменьшение c объясняется тем, что электроотрицательный хлор ускоряет реакцию нуклеофильного присоединения эпихлоргидрина к нитрильному активному центру по сравнению со скоростью реакции замещения нитрильных концевых единиц растущей цепи. В случае три-

хлорацетонитрила константа c немного больше, чем в случае хлорацетонитрила, ввиду того, что три хлор-заместителя пространственно затрудняют реакцию присоединения эпихлоргидрина к нитрильному активному центру (K_{21} уменьшается) и относительно мало влияют на реакцию замещения.

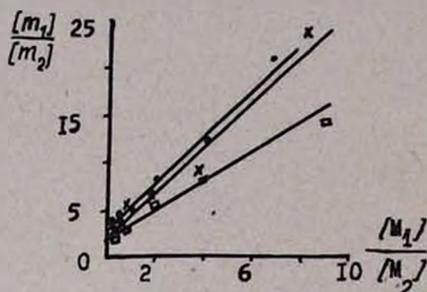


Рис. 4. Зависимость отношения молей эпихлоргидрина к нитрилам в сополимере (m_1/m_2) от этого отношения в смеси мономеров ($[M_1]/[M_2]$) при сополимеризации трихлорацетонитрила при 35 (x), хлорацетонитрила при 0 (●) и 70° [□] с эпихлоргидрином.

Константа r_1 увеличивается, т. к. замещение водорода нитрила хлором уменьшает нуклеофильную реакционную способность нитрилов.

Известно, что константы скорости реакций, а следовательно и константы сополимеризации (c и r_1) зависят от температуры, и если для различных пар мономеров разница энергий активации соответствующих реакций будет различна, тогда сравнение констант при различных температурах может выявить разные закономерности. Поэтому интересно было определить разницу энергий активации, соотношением констант которых определяются значения c и r_1 . С этой целью исследована сополимеризация хлор- и трихлорацетонитрилов с эпихлоргидрином под действием хлорного олова при различных температурах. Используя константы сополимеризации, определенные при различных температурах и принимая уравнение $c = \frac{k'_{21}}{k_{21}} = \frac{A'_{21}}{A_{21}} \exp - \frac{(E'_{21} - E_{21})}{RT}$, графическим способом найдены значения A'_{21}/A_{21} и $E'_{21} - E_{21}$. Разница энергий активации и отношения предэкспоненциальных множителей для пар эпихлоргидрин-хлорацетонитрил и эпихлоргидрин-трихлорацетонитрил в пределах ошибки опыта равна $E'_{21} - E_{21} \approx 1,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $A'_{21}/A_{21} \approx 6,7 \cdot 10^{-2}$, соответственно.

Таким образом, энергия активации реакции замещения (4) нитрильных активных центров молекулами эпихлоргидрина меньше энергии активации реакции присоединения эпихлоргидрина к этому активному центру. Такие же данные получены при исследовании реакции сополимеризации ацето- и бензонитрилов с тетрагидрофураном под действием хлорной сурьмы. Предэкспоненциальный множитель реакции замещения (4) меньше множителя реакции присоединения (2).

ԱՅԵՏՈՒՆ, ՔԼՈՐԱՅԵՏՈՒՆ ԵՆ ՏՐԻՔԼՈՐԱՅԵՏՈՒՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ՀԵՏ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ
ՄԵԽԱՆԻԶՄՈՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԵԼԻՍ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ ԵՎ Է. Գ. ԱԼԱՎԵՐԴՅԱՆ

Հետազոտված է համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը ելային խառնուրդի բաղադրությունից էպիքլորհիդրինը ացետոնիտրիլի հետ (0° -ում), բլորացետոնիտրիլի հետ (0 , 35 և 70° -ում) և տրիքլորացետոնիտրիլի հետ (0 և 35° -ում) անագի տետրաքլորիդի ազդեցությամբ զանգվածում համատեղ պոլիմերելիս:

Ստացված արդյունքներից եզրակացված է, որ քլոր տեղակալիչները սրտը շափով մեծացնում են միացման ռեակցիայի արագության հաստատունը տեղակալման ռեակցիայի արագության հաստատունի հետ համեմատած (Ե հաստատունը փոքրանում է) և փոքրացնում նիտրիլների հարաբերական ակտիվությունը (r_1 հաստատունը մեծանում է):

THE RELATIVE ACTIVITIES OF ACETO-, CHLOROACETO- AND
THREECHLOROACETONITRILES DURING COPOLYMERIZATION
WITH EPICHLOROHYDRINE BY CATIONIC MECHANISM

A. H. DOURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and E. G. ALAVERDIAN

The copolymerization constants have been determined the epichlorohydrine mass copolymerization with acetonitrile, chloroacetonitrile and treechloroacetonitrile in the presence of lead tetrachloride. The influence of hydrogen replacement by chlorine on the reactivity of nitriles has been elucidated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Ф. А. Аракелян, Высокомол. соед., А9, 114 (1967).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соед., 8, 1931 (1966).
3. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соед., 8, 1321 (1966).