

А. И. ЮРЖЕНКО, И. Н. КИРИЧЕНКО, В. А. ВИЛЬШАНСКИЙ,
Н. Н. ЗАЯЦ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГАЛОИДАЛКИЛПИРИДИНИЕВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ЭТИХ СОЕДИНЕНИЙ В ИНИЦИИРОВАНИИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 28 VII 1969)

Интерес к изучению реакционной способности галоидалкилпиридиниев и их производных связан с тем, что в присутствии катионоактивных эмульгаторов была впервые показана возможность получения стереорегулярных полимеров в водно-эмульсионных системах (1, 2). Это определяет интерес

к выяснению механизма участия такого рода соединений в процессах инициирования и роста полимерных цепей при эмульсионной полимеризации, осуществляемой в их присутствии.

Нами (3, 4), а в дальнейшем в работах С. С. Медведева (1) было обращено внимание на возможность участия в процессе инициирования псевдоосновных форм галоидалкилпиридиниев, образующихся в результате изомеризации в щелочных средах пиридиниевых солей. Склонность к подобному рода изомеризации у исследованных соединений проявляется в связи с электрофильной активностью α -углеродных атомов пиридиниевого цикла, поэтому факторы, повышаю-

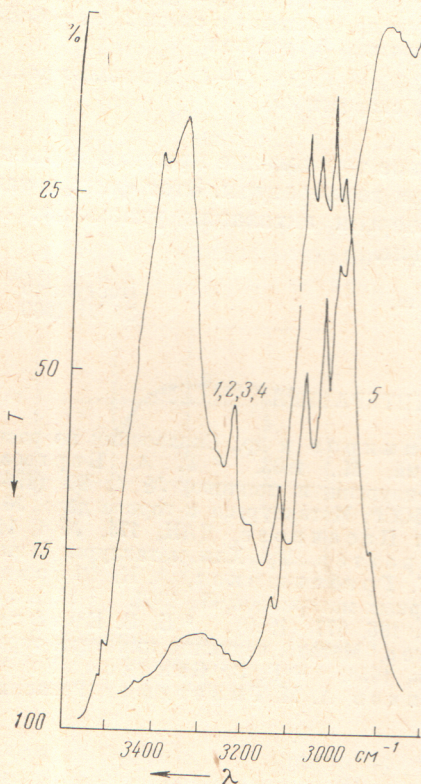


Рис. 1. И.-к. спектр поглощения бромистых 1-алкилпиридиниев и чистого пиридина в области $3300-2700 \text{ см}^{-1}$: 1 — бромистый 1-додецилпиридиний; 2 — бромистый 1-тетрадецилпиридиний; 3 — бромистый 1-тетрадецилпиридиний; 4 — бромистый 1-октадецилпиридиний; 5 — пиридин

щие или понижающие электронную плотность на α -углеродных атомах, оказывают существенное влияние на реакционную способность галоидалкилпиридиниев и их производных при участии в процессах инициирования полимеризации. Поскольку склонность к образованию псевдоосновной формы у данных соединений в конечном счете тесно связана с ароматическими свойствами пиридиниевого цикла, нами было проведено изучение изменений ароматических свойств гетерокольца у ряда галоидалкилпиридиниев и их производных методом инфракрасной спектроскопии с целью

получения сведений об их реакционной способности при взаимодействии с перекисными соединениями.

Для изучения был взят ряд бромистых 1-алкилпиридиниев, у которых величина алкильного радикала менялась от 12 до 18 углеродных атомов, и ряд бромистых 1-алкиламинов никотиновой кислоты, у которых величина радикала менялась от 6 до 18 углеродных атомов. При рассмотрении и.к. спектров поглощения исследованных четвертичных солей пиридиния особое внимание было уделено области ароматических колебаний СН-пиридиниевого кольца ($3100-3000\text{ см}^{-1}$) и области $1600-1400\text{ см}^{-1}$, в которой имеет место взаимодействие колебаний $C=C$ и $C=N$ в пиридиниевом кольце.

Сопоставление спектров поглощения бромистых 1-алкилпиридиниев со спектром чистого пиридина в области ароматических колебаний пиридиниевого кольца, приведенное на рис. 1, показывает, что при переходе от пиридина к его четвертичным солям в этой области спектра наблюдаются изменения, связанные со значительным уменьшением ароматических свойств гетерокольца. К аналогичным выводам о снижении ароматических свойств гетерокольца, происходящем при переходе от пиридина к бромистым 1-алкилпиридиниям, приводят нас и изменения спектра поглощения, наблюдавшиеся в области ароматических $C-C$ -колебаний кольца. Кроме того, наблюдается значительное увеличение интенсивности полосы 1500 см^{-1} , относящейся к взаимодействию колебаний $C=C$ и $C=N$ в пиридиниевом кольце, что свидетельствует об усилении этого сопряжения при переходе к четвертичным солям пиридиния.

Поскольку все наблюдающиеся в и.к. спектре поглощения изменения были одинаковы для ряда бромистых 1-алкилпиридиниев и не было отмечено влияние величины алкильного радикала на ароматические свойства гетерокольца, следует считать, что все соли этого ряда имеют одинаковую реакционную способность при их взаимодействии с перекисными соединениями. Правильность этого вывода подтверждают кинетические данные полимеризации метилметакрилата в эмульсии, стабилизированной рядом бромистых 1-алкилпиридиниев, представленные на рис. 2. Оказывается, что во всех случаях скорость полимеризационного процесса одинакова и не зависит от величины алкильного радикала, входящего в молекулу эмульгатора. Факт независимости скорости полимеризации от длины углеводородного радикала в данном случае позволяет сделать и другой важный вывод, который был предложен нами ранее (⁴), о том, что реакция полимеризации с этими эмульгаторами протекает, минуя стадию коллоидного растворения мономера в мицеллах эмульгатора, так как в этом диапазоне изменения гидрофобной части молекул коллоидных п.а.в. следовало бы ожидать возрастания скорости полимеризационного процесса, обусловленной симбатной зависимостью солюбилизации от величины углеводородного радикала. Такой механизм развития полимеризационного процесса становится возможным благодаря участию адсорбционных слоев п.а.в. в иницировании процесса.

Изучение и.к. спектров поглощения для ряда бромистых 1-алкиламинов никотиновой кислоты в области ароматических валентных колебаний СН гетерокольца (рис. 3), показывает, что при дальнейшем переходе от

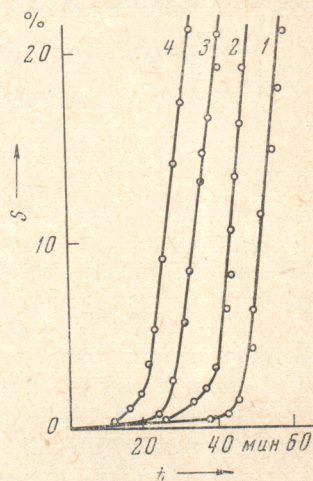


Рис. 2. Зависимость выхода полиметилметакрилата во времени от величины углеводородного радикала, входящего в молекулу эмульгатора; $C_{эм} = 0,05\text{ мол/л}$; $C_{пб} = 0,05\text{ мол/л}$; $\gamma = 1:2$; $t = 20^\circ\text{C}$; $pH = 12,2$. Обозначения те же, что на рис. 1

бромистых 1-алкилпиридиниев к бромистым 1-алкиламидам никотиновой кислоты, т. е. при введении электроотрицательного заместителя в β -положение, происходит значительное уменьшение ароматичности пиридиниевого кольца.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что и в самом ряду бромистых 1-алкиламидами никотиновой кислоты прослеживается последова-

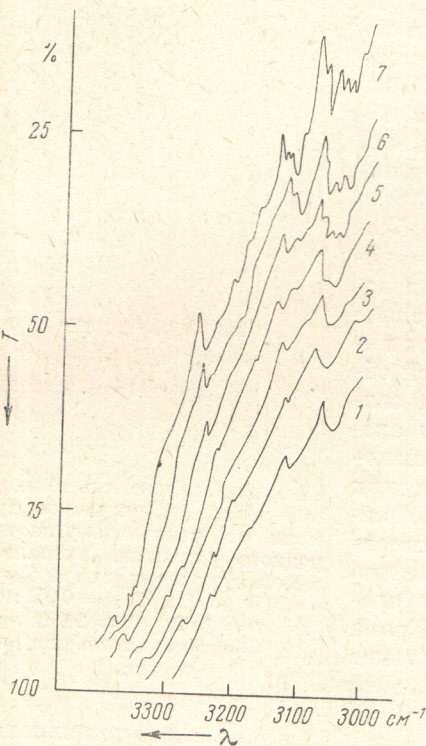


Рис. 3. И.-к. спектр поглощения бромистых 1-алкиламидами никотиновой кислоты в области $3300-2900 \text{ см}^{-1}$: 1 — бромистый 1-октадециламид никотиновой кислоты; 2 — бромистый 1-гептиламид никотиновой кислоты; 3 — бромистый 1-тетрадециламид никотиновой кислоты; 4 — бромистый 1-додециламид никотиновой кислоты; 5 — бромистый 1-дециламид никотиновой кислоты; 6 — бромистый 1-октиламид никотиновой кислоты; 7 — бромистый 1-гексилламид никотиновой кислоты

тельное снижение ароматичности гетерокольца по мере роста величины алкильного радикала. Резкий скачок в снижении ароматических свойств кольца наблюдается при переходе от бромистого 1-дециламида никотиновой кислоты к бромистому 1-додециламиду никотиновой кислоты. Аналогичная зависимость ароматичности пиридиниевого кольца от величины алкильного радикала для этого ряда солей наблюдается и в других областях и.-к. спектра поглощения. Эти данные позволяют прийти к выводу о том, что реакционная способность при взаимодействии с перекисными соединениями для ряда бромистых 1-алкиламидами никотиновой кислоты зависит от величины алкильного радикала, входящего в молекулу этих соединений. Если три первых представителя этого ряда обладают практически одинаковой реакционной способностью, то при дальнейшем увеличении величины углеводородного радикала будет наблюдаться последовательное увеличение реакционной способности этих соединений в процессах их взаимодействия с перекисными соединениями.

Действительно, проведенные кинетические исследования полимеризации метилметакрилата в эмульсии, стабилизированной рядом бромистых 1-алкиламидами никотиновой кислоты, указывают на значительное увеличение скорости полимеризации при увеличении алкильного радикала, входящего в молекулы исследованных солей (нам представляется, что и в этом случае коллоидные факторы не оказывают существенного влияния на скорость полимеризационного процесса). При этом наиболее резкое ускорение процесса наблюдается при переходе от бромистого 1-дециламида никотиновой кислоты к бромистому 1-додециламиду никотиновой кислоты.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило
8 II 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. М. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, ДАН, 166, 381 (1966). ² А. И. Юрженко, В. А. Вильшанский, И. Н. Кириченко, Тез. докл. VII украинск. республиканск. конфер. по физической химии, Киев, 1966, стр. 65. ³ А. И. Юрженко, Н. Я. Иванова, В. Д. Енальев, ДАН, 123, № 2, 324 (1958). ⁴ А. И. Юрженко, В. А. Вильшанский, ДАН, 148, № 5, 1145 (1963).