

研究简报

芳香族重氮盐氧化还原引发体系的研究

II. 邻位取代基对于苯重氮硼氟酸盐的氧化还原引发丙烯腈聚合反应速度影响的研究*

蒋 硕 健 林 楚 华

(北京大学化学系)

我们曾研究不同间、对位取代基对于苯重氮硼氟酸盐与莫尔盐氧化还原引发丙烯腈聚合反应速度的影响,结果是取代基与聚合速度之间的关系能符合 Hammett 公式^[1]。关于邻位取代苯重氮硼氟酸盐则尚没有人研究过。本工作研究了邻位取代基对于苯重氮硼氟酸盐与莫尔盐(分析纯,内含有微量铜盐)的氧化还原引发丙烯腈聚合速度的影响,并测定了部分重氮盐的紫外吸收光谱,拟进一步了解氧化还原反应的机理。

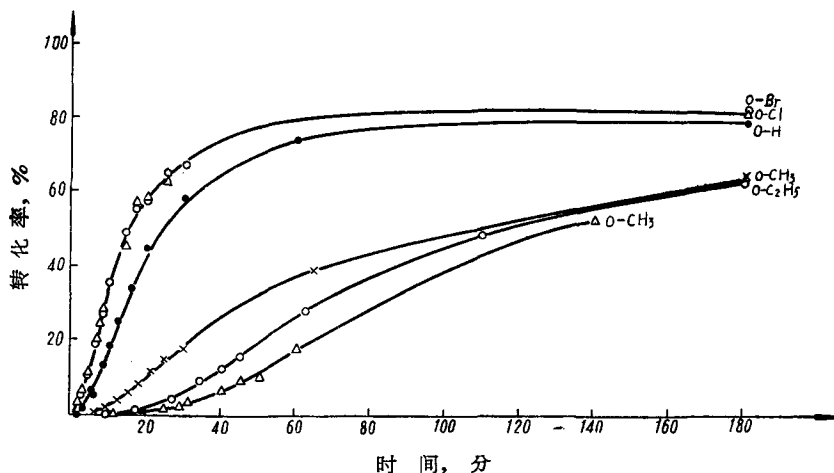


图1 N=[N+]c1ccccc1X.[B-](F)(F)F-莫尔盐体系不同邻位取代基对聚合反应速度的影响
 $[AN] = 1.21$ 克分子/升, $[Fe^{++}] = 5.00 \times 10^{-3}$ 克分子/升,
 $[\text{邻位取代苯重氮硼氟酸盐}] = 1.00 \times 10^{-3}$ 克分子/升, 乙腈 2 毫升,
 总体积 25 毫升, 温度 $30 \pm 0.1^\circ C$ 。

* 1964 年 11 月 2 日收到。

实 验 部 分

重氮硼氟酸盐的制备,如前述工作^[1]。分解点符合文献值^[7]。聚合反应速度的测定,也如前述工作^[1]。实验数据如图 1。紫外吸收光谱的测定:将新配置的重氮硼氟酸盐的水溶液用 Zeiss-通用型分光光度仪测定。实验数据如图 2。

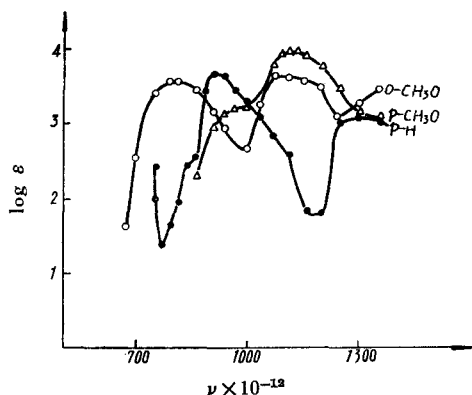
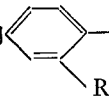


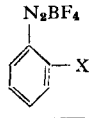
图 2 取代苯重氮硼氟酸盐的吸收光谱

实 验 结 果 与 讨 论

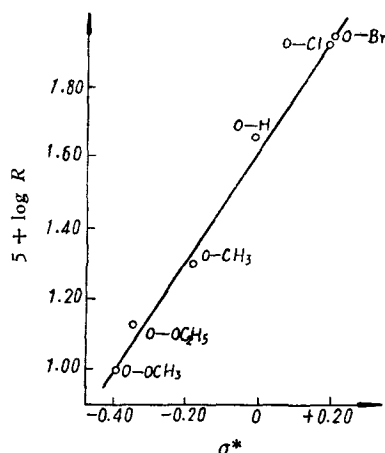
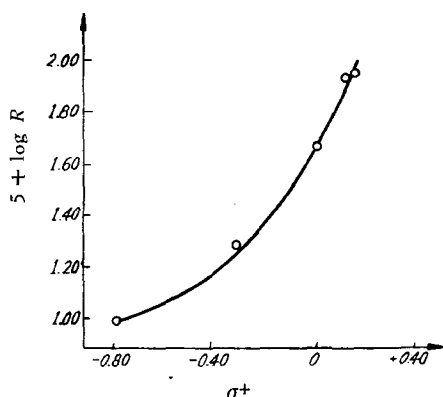
实验得到不同邻位取代基对于苯重氮硼氟酸盐与莫尔盐氧化还原引发丙烯腈聚合的速度能很好的符合 Hammett 公式的关系,但取代基常数需采用 Taft 的 σ^* ^[3],而不能应用 Tsuno^[2]及 Okamoto^[8]的 σ^+ ^[2],反应常数 $\rho \sim 1.5$ 。如表 1,图 3, 4 所示。Taft 的 σ^* 值仅反映了邻位取代基团的极性效应,而消除了空间与共轭效应的影响^[3],因此说明了邻位取代苯重氮盐的氧化还原反应空间阻碍的影响很小。事实很明显,氯与溴在空间效应上差别很大,但极性效应相近,反映在聚合反应速度上也是相近的。在邻位取代苯炔酸由于炔键是一线型结构  $\text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$,因而取代基与羧基间空间阻碍影响很小,

所以取代基与羧酸反应性能间的关系能符合 Hammett 公式^[4]。因此有可能认为重氮盐

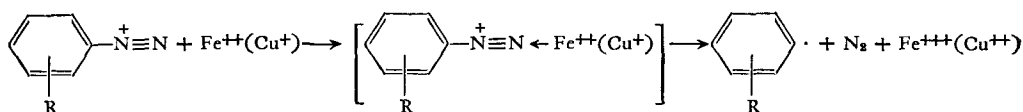
表 1 不同邻位取代苯重氮硼氟酸盐与莫尔盐引发丙烯腈聚合反应速度同 Hammett 公式的关系

	OCH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	H	Cl	Br	NO ₂
R, 克分子/升秒	0.978×10^{-4}	1.37×10^{-4}	1.96×10^{-4}	4.54×10^{-4}	8.26×10^{-4}	8.35×10^{-4}	很大
log R	-4.01	-3.87	-3.71	-3.34	-3.08	-3.07	
σ^*	-0.39	-0.35	-0.17	0	0.20	0.21	0.80
σ^+ (yuho Tsuno)	-0.537		-0.234	0	0.175		
σ^+ (Okamoto)	-0.778		-0.311	0	0.114	0.150	

σ^+ 都是对位取代基的取代常数,因为一般对位取代基的取代常数与邻位相似,所以在此用来进行比较。

图3 $\log R$ 与 σ^* 作图图4 $\log R$ 与 σ^+ (Okamoto) 作图

氧化还原反应过程中形成的过渡状态复合物^[5]是一直线型的结构。



又对于具有 +R 效应的对位取代苯重氮盐的氧化还原引发聚合速度,在符合 Hammett 公式时,必须采用包括了极性与共轭效应的 Tsuno σ^+ 值^[2]。这说明了取代基与重氮基间有强烈共轭影响的存在。如对甲氧基苯重氮盐,由于对甲氧基是强的 +R 基团,而重氮基是强的一R 基团,因而产生强烈共轭效应,从紫外吸收光谱上观察到它的苯环特征吸收峰由 270 毫微米移到 330 毫微米,实际以接近醌形结构存在。如图^[9]



但是邻位取代苯重氮盐则需采用仅反映极性效应的 σ^* ,而不能采用 σ^+ 。这说明了共轭影响很小。在紫外吸收光谱上可观察到邻位取代苯重氮盐的苯环特征吸收峰与苯重氮盐相

似,也就是如上述醌形结构 $\text{C}_6\text{H}_4\text{=N}_2^+\text{OCH}_3$ 不能形成。我们所得重氮硼氟酸盐与 Wohl^[6] 所得重氮硫酸盐的紫外吸收光谱相似。Wohl 所得结果不仅甲氧基,而且甲基、羧基的邻位及间位取代苯重氮盐的苯环特征吸收峰都与苯重氮盐的相似,但对位取代苯重氮盐则相差较大。这些都表明邻位取代基共轭影响较小,这可能是由于相邻两个基团的排挤,而不能在一共平面上的缘故。

参 考 文 献

- [1] 蒋硕健、刘光畅、洪啸吟、张引宏, 高分子通讯 7, 79 (1965).
- [2] Y. Tsuno, T. Ibata, Y. Yukawa, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 960 (1959).
- [3] R. W. Taft, Jr., “有机化学中的空间效应”, M. S. 纽曼主编, 科学出版社, 1964, 第十三章.
- [4] I. J. Solomon, R. Filler, J. Am. Chem. Soc. 85, 3492 (1963).

- [5] W. A. Cowdrey, D. S. Davis, J. Chem. Soc. S48 (1949).
[6] A. Wohl, Bull. soc. chim. France 6, 1319 (1939).
[7] "Organic Reactions", Wiley, New York, Vol. V, p. 218.
[8] H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 80, 4979 (1958).
[9] C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953, p. 801.

STUDIES OF REDOX INITIATION OF AROMATIC DIAZONIUM SALTS INFLUENCE OF DIFFERENT *o*-SUBSTITUTED BENZENE DIAZONIUM FLUOROBORATES AS REDOX INITIATORS ON THE RATES OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION

CHIANG SHUO-JIAN AND LIN CHU-HUA

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

It was found that the influence of different ortho-substituted benzene diazonium fluoroborates with Mohr's salt as redox initiators on the rates of polymerization of acrylonitrile (AN) obeys the Hammett equation, in which the Taft σ^* , but not the σ^+ of Tsuno or Okamoto, should be used.