

# 芳香族重氮盐氧化还原引发体系的研究 I.

## 不同間、对位取代苯重氮硼氟酸盐对于氧化 还原引发丙烯腈聚合反应速度的影响\*

蔣碩健 刘光暢\*\* 洪嘯吟 張引宏

(北京大学化学系)

W. Cooper<sup>[1]</sup> 与 C. S. Marvel<sup>[2]</sup> 在 1953 年分别运用了对硝基苯重氮盐酸盐与对溴代苯重氮硼氟酸盐同亚铁盐作为氧化还原引发体系成功地进行了丙烯腈的聚合。由于芳香族重氮盐易于制备成带有不同取代基的重氮盐,它的引发速度很快,以及重氮基易于进行化学反应和对光的敏感等特点,使它在高聚物的合成上用来进行接枝共聚<sup>[3]</sup>、嵌段共聚<sup>[4]</sup>、在高聚物鏈上引入不同取代基来改进染色性能<sup>[5]</sup>、合成有顏色的高聚物<sup>[6]</sup>及合成感光性的高聚物<sup>[7]</sup>等。

本文研究了不同取代基对于苯重氮盐与亚铁盐氧化还原引发体系对丙烯腈聚合速度的影响。实验表明聚合反应的稳定速度随取代基的不同而有很大的变化,它們之間的关系能很好地符合 Hammett 公式的关系, $\rho$  值为 0.86。由于一般重氮盐都很不稳定,很难分离成为純淨的化合物,所以采用了稳定的重氮硼氟酸盐。

### 实 驗 部 分

#### 重氮硼氟酸盐的制备

将芳胺重氮化后,倒入 42% 以上浓度的硼氟酸中,即可得到重氮硼氟酸盐的結晶<sup>[8]</sup>。但是为了制备无色純淨的重氮硼氟酸盐結晶,需先将芳胺盐酸盐重結晶純化,然后在重氮化后将重氮盐的水溶液用活性炭低温脫色,最后再倒入 42% 的硼氟酸中即可得无色結晶。将重氮硼氟酸盐直接重結晶很难得到无色的結晶。

#### 試剂

丙烯腈——比利时 UCB 厂出品。經无水氯化鈣干燥后,分餾,取沸点 77—78°C 餾分。 $n_D^{20}$  1.3887。

莫尔盐——保定試剂厂出品,分析純,經重結晶后使用。光譜分析內含有少量銅离子(在 0.1—0.01%)。

乙腈——上海第一制葯厂出品,化学純,用五氧化二磷干燥后重蒸,沸点为 81—82°C, $n_D^{20}$  1.3423。

#### 聚合方法

重氮硼氟酸盐-莫尔盐体系: 在約 30 × 300 毫米試管中加入定量蒸餾水, 2 毫升丙

\* 1964 年 1 月 18 日收到。

\*\* 现在云南昆明工学院。

烯腈和定量的莫尔盐水溶液,盖严摇匀,置入恒温槽( $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ )。十分钟后加入重氮盐的乙腈溶液,盖严摇匀。时间以加入重氮盐后开始计算。以溶液刚出现混浊所需时间为诱导期。聚合一定时间后,迅速将聚合物滤入已恒重的2号或3号玻璃沙漏斗,用水、丙酮洗涤,抽干,然后在 $60^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干至恒重。

莫尔盐水溶液及重氮盐乙腈溶液均应随时聚合随时配,不宜久置。聚合过程中不能再去摇动试管,否则转化率会降低,数据不能重复。聚合过程中应避免日光的照射。实验结果如表1及2。

**表1** 重氮盐与莫尔盐( $\text{ArN}_2\text{BF}_4:\text{Fe}^{++} = 1:5$ )体系引发丙烯腈聚合的时间与转化率关系  
25毫升聚合溶液,内含乙腈2毫升,丙烯腈浓度为1.21克分子/升,重氮盐浓度为 $1.00 \times 10^{-3}$ 克分子/升,莫尔盐浓度为 $5.00 \times 10^{-3}$ 克分子/升,聚合温度为 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

取代苯重氮硼氟酸盐																			
P—OCH <sub>3</sub>		P—CH <sub>3</sub>		P—H		P—Cl		P—NO <sub>2</sub>		P—COOH		m—CH <sub>3</sub>		m—Cl		m—COOH		m—NO <sub>2</sub>	
聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%
30	0	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
34	0.7	31	4.5	5	1.5	4	6.6	2	4.5	2	16.1	6	6.7	6	16.0	2	2.7	2	0.8
50	4.9	41	12.0	10	12.2	11	30.1	5	20.0	4	37.1	11	12.8	10	26.6	5	6.6	10	0.9
71	12.6	60	32.3	20	32.0	18	43.0	10	37.2	10	52.4	21	24.9	20	52.8	10	13.9	20	2.7
105	29.4	82	51.2	35	51.2	33	64.5	20	40.6	22	55.9	31	34.7	25	54.8	20	26.3	30	2.8
143	38.2	101	59.6	78	63.5	69	81.6	45	43.4	31	59.3	40	44.6	40	67.4	40	36.9	40	3.2
180	40.5	181	70.6	180	75.6	180	90.5	180	42.1	40	57.7	80	52.2	60	72.5	60	51.5	60	3.4
						243	90.4			130	59.3	120	52.7	80	74.9	80	54.2		
														340	89.5	120	54.2		

**表2** 重氮盐与莫尔盐( $\text{ArN}_2\text{BF}_4:\text{Fe}^{++} = 1:1$ )体系引发丙烯腈聚合的时间与转化率的关系  
25毫升聚合溶液,内含乙腈2毫升,丙烯腈浓度为1.21克分子/升,重氮盐浓度为 $1.00 \times 10^{-3}$ 克分子/升,莫尔盐浓度为 $1.00 \times 10^{-3}$ 克分子/升,聚合温度为 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

取代苯重氮硼氟酸盐											
P—OCH <sub>3</sub>		P—CH <sub>3</sub>		P—H		P—Cl		m—Cl		P—NO <sub>2</sub>	
聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%	聚合时间分	转化率%
720	0	30	0	8	0	4	0	3.5	0	0	0
		48	1.5	16	3.8	13	2.3	15	17.9	10	8.2
		60	6.3	24	10.9	25	13.5	25	31.0	30	51.5
		80	12.7	44	28.7	49	48.5	40	46.8	57	70.7
		101	21.2	64	39.7	92	62.0	60	50.2	95	80.5
		125	30.8	107	49.0	140	70.0	120	67.5	135	82.0
		185	40.5	180	62.3	180	80.5			180	84.5

### 空气对聚合反应速度的影响

我们采取了引发速度最慢空气影响最大的对甲氧基苯重氮硼氟酸盐在通氮去氧后,在氮气保护下进行聚合,与不通氮情况下聚合进行比较。可以看到通氮以后,缩短了诱导

期,提高了轉化率如表 3,但对于聚合反应速度却没有明显的影响。

表 3 对甲氧基苯重氮盐与莫尔盐 ( $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{BF}_4 \cdot \text{Fe}^{++} = 1:5$ )

体系引发丙烯腈聚合在除氧与不除氧情况下的比较  
25 毫升聚合溶液,内含乙腈 2 毫升,丙烯腈浓度为 1.21 克分子/升,对甲氧基苯重氮盐浓度为  $1.00 \times 10^{-3}$  克分子/升,莫尔盐浓度为  $5.00 \times 10^{-3}$  克分子/升,聚合温度为  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

通 氮 除 氧		不 除 氧	
聚 合 时 间 分	转 化 率 %	聚 合 时 间 分	转 化 率 %
5	0	30	0
20	1.9	34	0.7
40	11.7	50	4.9
54	20.4	71	12.6
95	36.3	105	29.4
125	50.7	143	38.2
180	57.0	180	40.5
聚合反应速度 R 克分子/升秒	$0.88 \times 10^{-4}$	$0.88 \times 10^{-4}$	
log R	5.9437	5.9458	

## 討 論

如实验所证实(图 1, 表 4), 在相同聚合条件下,不同間、对位取代苯重氮硼氟酸盐的氧化还原引发聚合反应速度与取代基的关系符合 Hammett 公式<sup>[9]</sup>,

$$\log \frac{R_x}{R_H} = \rho \sigma_x$$

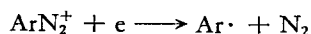
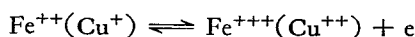
$R_x$  与  $R_H$  分别为带有取代基与不带取代基的苯重氮硼氟酸盐的氧化还原引发聚合速度; $\rho$  为反应常数; $\sigma_x$  为取代基的常数。

聚合反应速度能符合 Hammett 公式的关系,实际上反映了引发阶段重氮盐的氧化还原速度符合此关系。这种情况在以不同取代的过氧化二苯甲酰引发苯乙烯聚合中得到了证实<sup>[10]</sup>。

重氮盐的氧化还原反应是<sup>[11]</sup>




因为氧化还原反应是一单电子轉移反应,上反应可以分解为



因为还原剂浓度是一样的,所以决定氧化还原速度之比显然是由重氮盐结构所决定,也就是由重氮基亲电子能力所决定。因此我們可以看到带有負性基团,如羧基、硝基等,即取代常数大的聚合反应速度快;带有正性基团,即取代基常数小或为負的,則聚合速度慢。这些都与实验事实符合。

在我們选择取代基的常数时,用 Hammett 的取代基常数(从取代苯甲酸解常数得

表 4 不同取代基对于苯重氮硼氟酸盐氧化还原引发丙烯酸聚合反应速度的关系(莫尔盐浓度为  $5.00 \times 10^{-2}$  克分子/升)

$N_2BF_4$ 	P-H	P-OCH <sub>3</sub>	P-Cl	P-NO <sub>2</sub>	P-COOH	P-CH <sub>3</sub>	m-CH <sub>3</sub>	m-Cl	m-COO <sup>-</sup>	m-COOH
R 克分子/升秒	$4.0 \times 10^{-4}$	$0.88 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-4}$	$10.1 \times 10^{-4}$	$15.2 \times 10^{-4}$	$1.94 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-4}$	
$\log \frac{R_x}{R_H}$	0	-0.66	0.087	0.40	0.58	-0.32	-0.20	0.12	-0.14	
$\sigma$	0	-0.268	0.266	0.778	0.45	-0.170	-0.069	0.373	-0.1	0.355
$\sigma_{Tsuno}^+$		-0.537	0.175			-0.234				
$\sigma_{Brown}^+$		-0.778	0.114			-0.311				

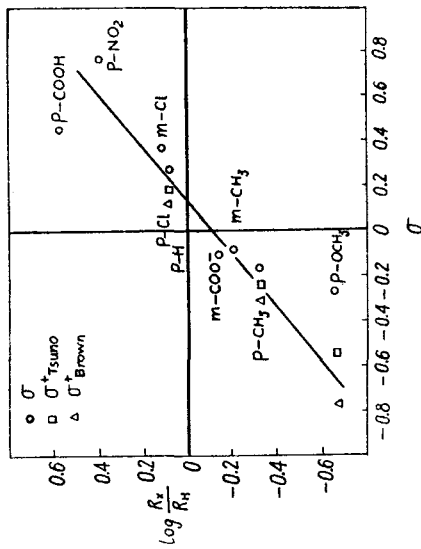


图 1 不同取代基对于苯重氮硼氟酸盐氧化还原引发丙烯酸聚合反应速度的关系(莫尔盐浓度为  $5.00 \times 10^{-2}$  克分子/升)

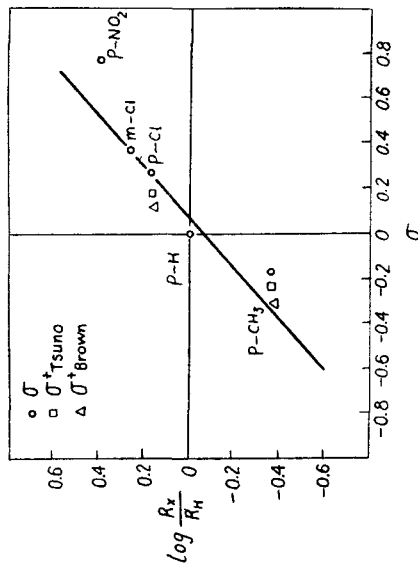
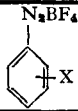


图 2 不同取代基对于苯重氮硼氟酸盐氧化还原引发丙烯酸聚合反应速度的关系(莫尔盐浓度为  $1.00 \times 10^{-2}$  克分子/升)

到)<sup>[9]</sup>，对于对甲氧基与对甲基苯重氮硼氟酸盐的偏离较大，特别是对于对甲氧基苯重氮硼氟酸盐。这显然是由于反应中心与取代基之间存在强烈的共轭影响的原故。我们知道反应中心重氮基是一个强的具有负性共轭效应的基团（-R），而甲氧基是一强的正性共轭效应的基团（+R）。因此它们之间必然产生强烈的共轭影响，使重氮基对电子亲和能力大大降低。考虑到在对位 +R 取代基与重氮基间有强烈的共轭影响，因此我们选用了津野（Yuhō Tsuno）的  $\sigma^+$ <sup>[13]</sup>，可得到较满意的结果。

在这些重氮盐中对硝基苯重氮盐的聚合速度要较理想的速度慢一些；而间硝基苯重氮盐的引发聚合转化率特别低，以致无法测量其聚合速度。这可能与硝基同亚铁离子间有副反应和硝基化合物有阻聚作用所致。在以硝基苯重氮盐聚合中都还得到一些红色油状的副产物。

表 5 不同取代基对于苯重氮硼氟酸盐氧化还原引发丙烯腈聚合反应速度的关系（莫尔盐的浓度为  $1.00 \times 10^{-2}$  克分子/升）

	P—H	P—OCH <sub>3</sub>	P—CH <sub>3</sub>	P—Cl	m—Cl	P—NO <sub>2</sub>
R 克分子/升秒	$1.81 \times 10^{-4}$	0	$0.80 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$4.35 \times 10^{-4}$
$\log \frac{R_x}{R_H}$	0		-0.35	0.16	0.24	0.38
$\sigma$	0	-0.268	-0.170	0.266	0.373	0.778
$\sigma_{Tsuno}^+$		-0.537	-0.234	0.175		
$\sigma_{Brown}^+$		-0.778	-0.311	0.114		

在其他条件不变，降低还原剂浓度为  $1.00 \times 10^{-2}$  克分子/升时，聚合反应速度仍适合 Hammett 公式，如表 5，图 2 所示。但是对于有些重氮盐可以由于还原剂浓度太低而不能聚合，如  $1.00 \times 10^{-2}$  克分子/升莫尔盐（保定化工厂出品），对  $1.00 \times 10^{-2}$  克分子/升对甲氧基苯重氮盐。这可能是由于当还原剂浓度降低时，聚合速度太慢，由于聚合溶液吸收氧气速度大于消失氧的速度，因而始终处于阻聚状况。

## 摘 要

制备了十个纯净无色结晶的苯与取代苯重氮硼氟酸盐。研究了它们与含有少量铜离子的莫尔盐的氧化还原引发丙烯腈聚合的聚合反应速度，发现在相同条件下，取代基对聚合反应速度的影响符合 Hammett 公式的关系。

致谢：本文在写作过程中曾得到冯新德教授与卢锡钊副教授的审阅与帮助，在研究过程中曾得到教研室丘坤元、张鸿志同志的帮助，谨在此表示感谢。

## 参 考 文 献

[1] W. Cooper, Chem. and Ind. 17, 407 (1953).

- [2] C. S. Marvel, H. Z. Friedlander, S. Swann, Jr., H. K. Inship, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3846 (1953).
- [3] a. З. А. Роговин, Ж. Всесою. Хим. Общ. им. Д. И. Менделеева **7**, 154 (1962).  
b. 孙桐, 李 祝, З. А. Роговин, Высокомол. Соед. **5**, 18 (1963).  
c. З. А. Роговин, Ж. Всесою. Хим. Общ. им. Д. И. Менделеева **8**, 118 (1963).  
d. W. Hahn, A. Fischer, Makromol. Chem. **21**, 77 (1956).
- [4] Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомол. Соед. **4**, 783 (1962).
- [5] 日本专利, 2408, 24, 03, 61.
- [6] Ю. С. Пайкачев, С. С. Фролов, Е. А. Ермолаев, Пласт. Массы №. 8, 11 (1963).
- [7] a. General Aniline and Film Corp., Brit. 893063, Apr. 4, 1962. C. A. 3628e, 1962.  
b. A. K. Schwerin, F. W. Millard, Photo. Sci. Eng. **6**, 231 (1962).  
c. 大河原六郎, 有机合成化学协会志(日本) **21**, 667 (1963).
- [8] "Organic Reactions", Vol. V., Wiley, New York.
- [9] H. H. Jaffe, Chem. Revs. **53**, 191 (1953).
- [10] W. Cooper, J. Chem. Soc. 2408 (1952).
- [11] J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4815 (1956).
- [12] L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3018 (1955).
- [13] Y. Tsuno, T. Ibata, Y. Yakawa, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 960 (1959).
- [14] H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4979 (1958).

## STUDIES OF REDOX INITIATION OF AROMATIC DIAZONIUM SALTS

### I. THE INFLUENCE OF PARA- AND META-SUBSTITUENTS OF BENZENE DIAZONIUM FLUOROBORATE AS REDOX INITIATOR ON THE RATES OF POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

CHIANG SHUO-GEN, LIU KWANG-TSANG, HUN SHAW-NIEN  
AND CHANG IN-HUN

(Department of Chemistry, Peking University)

#### ABSTRACT

Ten benzene and substituted benzene diazonium fluoroborates were synthesized and obtained in colourless crystalline form. These compounds with Mohr's salt containing small amount of copper ion as impurity were used as redox initiator for the polymerizations of acrylonitrile in aqueous solution. Rates of polymerization initiated by different substituted benzene diazonium fluoroborates were studied. Results show that the rate of polymerization with different substituents could be correlated by the Hammett equation.