

УДК 541.64 : 678-13 : 678.743

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ХЛОРИСТЫМ ВИНИЛОМ  
И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ**

**Г. И. Дерябина, Ю. Л. Фролов, А. В. Калабина**

Сополимеризация винилхлорида (ВХ) и винилиденхлорида (ВДХ) с представителем простых виниловых эфиров ароматического ряда — виниловым эфиrom фенола (ВЭФ) — описана в работе [1]. В настоящем сообщении рассматривается поведение в этой реакции винилариловых эфиров, замещенных в бензольном кольце.

В литературе не встречаются данные о систематическом исследовании реакционной способности мономеров этого ряда в радикальных процессах. Тем не менее, такое исследование представляет определенный интерес в связи с проблемой передачи влияния заместителя на реакционный центр через систему  $\pi$ - $p$ - $\pi$ -сопряжения.

В настоящее время для оценки реакционной способности применяются эмпирический и теоретический подходы. Эмпирические уравнения (Гаммета, Эванса — Поляни — Семенова, Алфрея — Прайса) обычно в неявной форме учитывают многие особенности конкретных реакций, но при этом недостаточно точно отражают роль отдельных структурных факторов индивидуальной молекулы. Теоретический подход, основанный на квантово-механических расчетах, дает новую возможность для нахождения характеристики реакционных центров молекулы, исходя из ее строения. Однако расчетные методы пока не могут идти дальше более или менее подробного описания отдельной молекулы. Поэтому имеет смысл попытка рассмотрения свойств молекулы как тем, так и другим путем.

Достаточную информацию для полуэмпирической оценки реакционной способности мономеров дает исследование сополимеризации интересующего ряда соединений с хорошо изученным мономером. Для характеристики активности виниловых эфиров нами была избрана бинарная система сополимеризации:  $M_1$  — ВХ, ВДХ;  $M_2$  — ВЭФ [1], виниловые эфиры, *o*-, *m*-, *n*-крезолов (ВЭК), *n*-трет.бутилфенола (ВЭБФ), *n*-хлорфенола (ВЭХФ), *n*-аминофенола (ВЭАФ) и *n*-нитрофенола (ВЭНФ). Виниловый эфир *n*-бутанола (ВЭБ) исследовали как алифатический аналог ароксиэтиленов, в котором влияние ароматических  $\pi$ -электронов на винильную группу исключено, а виниловый эфир *a*-нафтола (ВЭН) — как аналог с увеличенной цепью сопряжения за счет конденсированных бензольных колец.

Для сопоставления с экспериментальными данными и определения этим путем роли различных факторов активности простых виниловых эфиров были выполнены в приближении Паризера — Парра — Попла (ППП) квантовомеханические расчеты некоторых молекул изучаемого ряда.

Виниловые эфиры синтезировали по методу Фаворского — Шостаковского — Реппе [2—6]. Константы очищенных мономеров соответствовали литературным. Анализ методом газожидкостной хроматографии показал, что примесей в мономерах содержится не более 0,01 %. Очистку исходных веществ и заполнение реакционных ампул проводили в глубоком вакууме по описанной методике [1]. Сополимеризацию вели в массе в среде сухого очищенного азота при  $60 \pm 0,1^\circ$  в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты.

**Константы сополимеризации.** Для расчета констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  были использованы данные оптимального эксперимента, планируемого по приближенным значениям  $r_1$  и  $r_2$  [1, 7], которые находили из результатов предварительных опытов или в некоторых случаях при помощи схемы  $Q - e$  (табл. 1). При сополимеризации ВХ и ВДХ с ВЭН, ВЭАФ и ВЭХФ получены лишь качественные данные, так как в оптимальных для расчета  $r_1$  и  $r_2$  условиях реакция практически не идет.

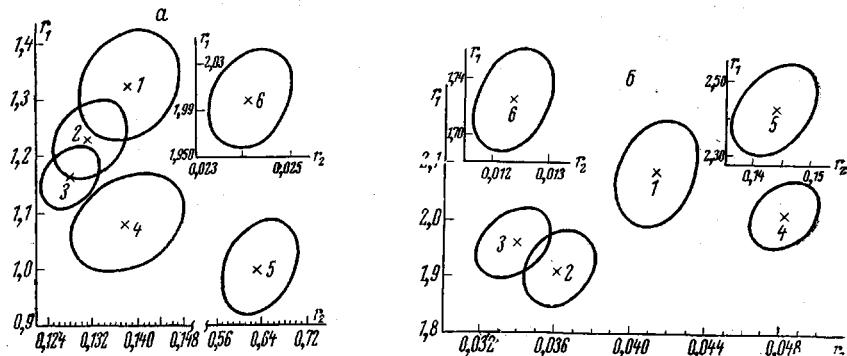


Рис. 1. Доверительные пределы для констант сополимеризации виниловых эфиров с ВХ (а) и ВДХ (б):

1 — о-ВЭК, 2 — м-ВЭК, 3 — н-ВЭК, 4 — ВЭБФ, 5 — ВЭХФ, 6 — ВЭБ;  $\times$  — значения  $r_1$  и  $r_2$  по методу оврагов и случайных направлений

Константы сополимеризации рассчитаны на электронно-вычислительной машине по дифференциальному уравнению методом «оврагов» в случайных направлениях, который ранее был применен для расчета систем ВХ — ВЭФ и ВДХ — ВЭФ [1]. Этот метод отличается объективностью и позволяет получить единственную пару значений  $r_1$  и  $r_2$ , а также количественно оценить величину погрешности. Для расчета использованы исходные данные табл. 2.

В табл. 3 представлены значения констант исследуемых систем, на рис. 1 — доверительные пределы этих величин, показывающие области, внутри которых находятся искомые константы с вероятностью 95 %.

**Факторы активности виниловых эфиров.** На основании полученных констант сополимеризации по величинам  $1/r_{\text{вх}}$  и  $1/r_{\text{вдх}}$  можно судить только об относительной активности виниловых эфиров в реакциях с ВХ- и ВДХ-радикалами. Поэтому представляло интерес перейти от относительной реакционной способности к характеристикам, описывающим свойства мономеров отвлеченно от конкретной реакции.

Известно несколько вариантов полуэмпирического подхода к оценке факторов активности мономеров [8—12]. Все они представляют модификации уравнения Аррениуса, в котором энергию переходного состояния

Таблица 1  
Планирование оптимального эксперимента  
для расчета  $r_1$  и  $r_2$

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	Предварительные значения констант		Оптимальная концентра- ция, мол. доли	
		$r_1$	$r_2$	[M <sub>2</sub> ] <sub>1</sub>	[M <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
ВДХ	о-ВЭК	$2,0 \pm 0,9$	$0,13 \pm 0,08$	0,9627	0,4975
	м-ВЭК	$2,0 \pm 0,6$	$0,07 \pm 0,06$	0,94	0,50
	н-ВЭК	$1,9 \pm 0,5$	$0,11 \pm 0,06$	0,94	0,50
	ВЭБФ	$2,1 \pm 0,4$	$0,09 \pm 0,04$	0,94	0,50
	ВЭХФ	$2,0 \pm 0,7$	$0,10 \pm 0,08$	0,94	0,50
	ВЭБ	$2,6 \pm 0,8$	$0,06 \pm 0,05$	0,95	0,50
	ВЭН	2	0,1	0,95	0,50
ВХ	о-ВЭК	$1,3 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,05$	0,90	0,20
	м-ВЭК	$1,2 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,10$	0,90	0,20
	н-ВЭК	1,3	0,15	0,90	0,20
	ВЭБФ	1,3	0,15	0,90	0,20
	ВЭХФ	1,3	0,15	0,90	0,20
	ВЭБ	1,3	0,15	0,90	0,20
	ВЭН	2	0,05	0,95	0,50

Таблица 2

Сополимеризация виниловых эфиров с ВХ и ВДХ при оптимальных для расчета  $r_1$  и  $r_2$  соотношениях мономеров

$M_2$ , мол. доли	Cl, %	$m_2$ , мол. доли	Конвер- сия, %	$M_2$ , мол. доли	Cl, %	$m_2$ , мол. доли	Конвер- сия, %
$M_1$ — винилхлорид				$M_1$ — винилиденхлорид			
$M_2$ — виниловый эфир о-крезола				$M_2$ — виниловый эфир м-крезола			
0,90	10,63	0,6692	0,10	0,9527	22,04	0,6266	0,22
	10,87	0,6631			22,20	0,6242	
0,90	10,95	0,6610	0,17	0,9527	22,35	0,6219	0,20
	11,23	0,6640			22,24	0,6236	
0,20	42,28	0,1379	0,97	0,4975	49,50	0,2573	0,72
	41,92	0,1419			50,05	0,2508	
0,20	42,09	0,1400	0,96	0,4975	50,18	0,2492	0,91
	41,71	0,1442			50,37	0,2470	
$M_2$ — виниловый эфир н-крезола				$M_2$ — виниловый эфир <i>n</i> -трет.бутилфенола			
0,90	11,06	0,6583	0,14	0,94	24,81	0,5860	0,77
	11,29	0,6525			24,94	0,5832	
0,90	10,84	0,6638	0,19	0,94	24,98	0,5821	0,86
	11,15	0,6560			25,17	0,5796	
0,20	41,23	0,1495	1,32	0,50	48,83	0,2653	3,03
	41,09	0,1512			48,94	0,2640	
0,20	41,58	0,1457	0,93	0,50	49,09	0,2622	3,00
	41,37	0,1480			49,41	0,2584	
$M_2$ — виниловый эфир <i>n</i> -хлорфенола				$M_2$ — виниловый этир <i>n</i> -бутанола			
0,90	11,15	0,6560	0,10	0,94	25,21	0,5792	0,33
	11,33	0,6515			25,48	0,5752	
0,90	10,97	0,6605	0,10	0,94	25,42	0,5761	0,33
	11,20	0,6547			25,29	0,5780	
0,20	40,74	0,1551	1,15	0,50	49,63	0,2557	1,47
	40,89	0,1534			49,44	0,2580	
0,20	40,70	0,1556	1,13	0,50	49,31	0,2596	1,08
	40,98	0,1524			49,09	0,2622	
0,90	8,87	0,6754	0,12	0,94	19,06	0,6099	0,82
	8,58	0,6660			19,20	0,6076	
0,90	8,83	0,6583	0,13	0,94	18,98	0,6113	0,80
	8,55	0,6668			19,30	0,6059	
0,20	36,86	0,1610	1,62	0,50	44,58	0,2613	2,11
	37,00	0,1595			44,88	0,2580	
0,20	36,58	0,1639	1,62	0,50	44,97	0,2570	2,05
	36,38	0,1660			45,04	0,2562	
0,90	25,29	0,8455	0,10	0,94	32,54	0,7391	0,37
	24,96	0,8657			32,75	0,7336	
0,90	25,10	0,8569	0,10	0,94	32,67	0,7358	0,40
	25,04	0,8607			32,30	0,7453	
0,20	44,57	0,1861	0,50	0,50	56,04	0,2515	1,52
	44,37	0,1900			56,30	0,2471	
0,20	44,43	0,1890	0,60	0,50	56,14	0,2497	1,46
	44,61	0,1854			55,94	0,2531	
0,95	18,26	0,5686	0,64	0,95	33,86	0,5296	9,21
	18,24	0,5690			33,74	0,5312	
0,95	18,32	0,5674	0,80	0,95	33,68	0,5321	9,90
	18,16	0,5705			33,72	0,5315	
0,50	36,65	0,2555	7,14	0,60	49,22	0,3207	6,27
	36,83	0,2529			49,34	0,3192	
0,50	36,79	0,2534	7,47	0,60	49,11	0,3223	6,28
	36,54	0,2572			49,02	0,3235	

Таблица 3

## Константы сополимеризации виниловых эфиров с ВХ и ВДХ

$M_2$	ВХ			ВДХ		
	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$
ВЭФ	1,06	0,160	0,94±0,02	1,63	0,041	0,61±0,06
o-ВЭК	1,33	0,138	0,75±0,05	2,08	0,041	0,48±0,02
м-ВЭК	1,23	0,131	0,81±0,04	1,91	0,036	0,52±0,02
n-ВЭК	1,17	0,128	0,85±0,03	1,96	0,034	0,51±0,02
ВЭБФ	1,08	0,138	0,93±0,07	2,01	0,048	0,50±0,02
ВЭХФ	1,00	0,630	1,00±0,07	2,43	0,144	0,41±0,02
ВЭБ	2,60	0,024	0,50±0,01	1,73	0,012	0,58±0,01

Таблица 4

## Факторы сопряжения \* простых виниловых эфиров

$M_2$	$L, \beta$	$\beta$	$Q'$	$Q$	$-q$
ВЭХФ	1,990	3,52	0,06	0,05	1,2
ВЭФ	2,046	3,28	0,05	0,05	1,3
ВЭБФ	2,051	3,25	0,04	0,05	1,2
м-ВЭК	2,060	3,21	0,04	0,05	1,2
n-ВЭК	2,060	3,21	0,04	0,04	1,2
o-ВЭК	2,060	3,20	0,04	0,04	1,1
ВЭБ	2,140	2,95	0,03	0,04	1,0

\*  $L$  — энергия локализации  $\pi$ -электрона на  $\beta$ -углеродном атоме мономера [9],  $\beta$  — резонансная характеристика мономера [10],  $Q$  — параметр Алfreя — Прайса,  $Q'$  — резонансный фактор без полярного вклада заместителя [11],  $q$  — относительная резонансная стабилизация, ккал/моль [12].

Таблица 5  
Факторы полярности \* простых виниловых эфиров

$M_2$	$\epsilon$	$\epsilon \cdot 10$	$x'$	$\alpha$	$\sigma$
ВЭБ	-1,6	-0,5	-0,4	1,1	-0,20
ВЭФ	-1,2	-0,4	-0,2	0,5	-0,10
n-ВЭК	-1,2	-0,4	-0,2	0,5	-0,10
м-ВЭК	-1,2	-0,4	-0,2	0,5	-0,10
ВЭБФ	-1,2	-0,4	-0,2	0,5	-0,09
o-ВЭК	-1,2	-0,4	-0,2	0,4	-0,08
ВЭХФ	-0,6	-0,2	+0,05	-0,5	+0,08

\*  $\epsilon$  — полярный фактор Алfreя — Прайса;  $\sigma$  — заряд, индуцируемый заместителем на углеродном атоме, участвующем в образовании новой  $\sigma$ -связи, в электростатических единицах [12];  $x'$  — донорно-акцепторный инкремент заместителя в винильной группе [9];  $\alpha$  — полярная характеристика мономера и  $\sigma$  — полярная константа заместителя в полимерном радикале [10].

Таблица 6

## Квантовомеханические характеристики виниловых эфиров

Виниловый эфир	$\Delta E, \text{ эв}$	$q_\alpha$	$\Delta q_\alpha$	$F_\beta$	$L^{(\beta)}_{\text{мох}}$
$\beta$ -нафтола	2,49	0,17	0,16	0,762	1,896
n-фенилфенола	2,60	0,17	0,16	0,762	1,896
ВЭАФ	2,61	0,18	0,17	0,763	1,898
м-аминофенола	2,69	0,19	0,17	0,762	1,900
n-метоксифенола	2,71	0,18	0,16	0,762	1,899
м-метоксифенола	2,76	0,18	0,16	0,762	1,900
ВЭН	2,79	0,17	0,15	0,762	1,896
n-бромфенола	2,86	0,17	0,16	0,762	1,900
ВЭХФ	2,87	0,17	0,16	0,762	1,899
м-хлорфенола	2,88	0,17	0,16	0,762	1,899
n-ВЭК	3,22	0,17	0,16	0,762	1,899
м-ВЭК	3,23	0,17	0,16	0,762	1,899
ВЭФ	3,26	0,17	0,16	0,762	1,900
ВЭНФ	3,80	0,07	0,09	0,759	—
n-нитрофенола	3,82	0,08	0,09	0,759	—
алифатического спирта (ВЭБ)	4,33	0,21	0,18	0,762	1,920

тем или иным способом пытаются разделить на составляющие, зависящие от «чистого» сопряжения и «чистого» дипольного взаимодействия. Стерические факторы при этом предполагаются одинаковыми в рассматриваемых рядах соединений.

Полярные и резонансные составляющие активности виниловых эфиров рассчитаны согласно предложенным методам при помощи соответствующих параметров для ВХ и ВДХ и констант сополимеризации эфиров с этими мономерами. В табл. 4 и 5 представлены средние значения параметров реакционности простых виниловых эфиров, найденные по данным двух систем.

Расчет квантовомеханических характеристик реакционной способности виниловых эфиров. В приближении ППП были рассчитаны диаграммы распределения  $\pi$ -электронной плотности ряда виниловых эфиров. Поскольку величина индекса свободной валентности  $F$ , часто коррелируемая с радикальной реакционностью, в изучаемом ряду варьирует незначительно (табл. 6), имело смысл найти квантовомеханические расчетные характеристики, сопоставимые с эмпирическими факторами активности. Обычно в таких случаях привлекают энергию локализации, рассчитанные в приближении Хюкеля ( $L_{\text{моx}}$ ). Наше расчеты показали, что в ряду простых виниловых эфиров ароматического ряда эта характеристика изменяется также несущественно (табл. 6).

В приближении ППП мы сочли целесообразным рассчитать энергию дестабилизации молекулы  $\Delta E$ , связанную с разрывлением двойной связи винильной группы при локализации  $\pi$ -электрона на  $\beta$ -углеродном атоме. Для этого все исследуемые молекулы были рассчитаны с уменьшенным значением матричного элемента гамильтонiana  $H_{c_\alpha c_\beta}$ , учитывающего взаимодействие между атомами углерода винильной группы. Такой подход, как и при расчете энергии локализации, в некоторой степени произведен, так как произвольно изменение  $H_{c_\alpha c_\beta}$  и не учитывается изменение энергии  $\sigma$ -электронного остова.

При разрывлении кратной связи в молекуле эфира происходит перераспределение  $\pi$ -электронных зарядов. Так как это обстоятельство должно отразиться на полярных свойствах молекулы, в табл. 6 представлены данные по изменению заряда  $q$   $\alpha$ -углеродного атома  $\Delta q_\alpha$ .

### Обсуждение результатов

Простые виниловые эфиры относятся к мономерам, малоактивным в радикальной гомополимеризации [13]. Уменьшение примерно в 20 раз по сравнению со стиролом параметра  $Q$  ВЭФ, характеризующего относительную величину сопряжения в молекуле, свидетельствует о слабом взаимодействии  $\pi$ -электронов винильной группы и бензольного кольца через  $p$ -электроны эфирного кислорода. Однако сравнение эмпирических параметров сопряжения и энергии дестабилизации  $\Delta E$  винилариловых эфиров с аналогичными характеристиками ВЭБ показывает, что такое взаимодействие все же имеет место (табл. 4 и 6). Это явление объясняет более высокую активность мономеров ароматического ряда с системой  $\pi$ - $p$ - $\pi$ -сопряжения по сравнению с алифатическими мономерами, имеющими  $p$ - $\pi$ -электронное взаимодействие.

Увеличение длины цепи сопряжения в виниловых эфирах нафтолов и фенилфенола способствует снижению энергетических затрат при локализации  $\pi$ -электрона на  $\beta$ -углеродном атоме. Введение в бензольное кольцо заместителей, падающих в систему сопряжения  $p$ -электроны ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ), также ведет к уменьшению энергии дестабилизации относительно ВЭФ. Нитрогруппа, являясь сильным электроноакцептором, затрудняет локализацию электрона на  $\beta$ -углеродном атоме винильной группы, и это приводит к повышению энергии дестабилизации ВЭНФ в ряду ароматических эфиров. Высокое значение  $\Delta E$  может объяснить инертность ВЭНФ, не

вступающего в сополимеризацию в ВДХ при любых соотношениях мономеров от 5 до 95 мол. %. Кроме того, ВЭНФ проявил себя как сильный ингибитор: в присутствии 5 мол. % ВЭНФ полимеризация ВДХ не происходила в течение 50 час. при 60°. По-видимому, при рассмотрении радикальной реакционной способности ВЭНФ следует также учитывать ингибирующие свойства нитрогруппы, характерные для ароматических соединений.

В соответствии с правилом антибатности скорость процесса с участием мономеров, имеющих более низкую энергию дестабилизации, уменьшается от ВЭБ к ВЭН вследствие образования более стабильных радикалов (табл. 7). ВЭАФ, характеризующийся наименьшей энергией дестабилизации в ряду экспериментально исследованных эфиров, в условиях опыта сополимера не образует. Сопоставление данных табл. 6 и 7 позволяет предположить, что виниловые эфиры, обладающие меньшей, чем у ВЭН, энергией дестабилизации, образуют инертные радикалы, не способные к продолжению роста цепи и играющие заметную роль только в актах обрыва.

В радикальных процессах влияние алкильных заместителей в бензольном кольце простых виниловых эфиров проявляется довольно слабо. Об этом свидетельствуют близкие значения относительных активностей ВЭФ

Таблица 7  
Общие скорости сополимеризации ВХ и ВДХ с некоторыми виниловыми эфирами

M <sub>2</sub>	Общая скорость сополимеризации, %/час			
	содержание M <sub>1</sub> в исходной смеси, мол. %			
	ВХ		ВДХ	
	80	10	50	6
ВЭАФ	Сополимер не образуется			
ВЭН	0,01	0	0,04	0
ВЭХФ	0,15	0,01	0,22	0,02
n-ВЭК	0,40	—	0,30	0,06
ВЭНФ	—	—	Реакция не идет	
ВЭБ	7,3	0,4	4,2	1,9

цию, тем не менее можно отметить линейную зависимость между полуэмпирическими параметрами сопряжения и  $\Delta E$  (рис. 2). Тот факт, что теоретический ряд в основных чертах совпадает с изменением эмпирических величин ( $\beta$ ,  $L$ ,  $\lg Q'$ ,  $1/r_{\text{VX}}$ ), свидетельствует о важности процесса локализации  $\pi$ -электрона на  $\beta$ -углеродном атоме в радикальных реакциях виниловых эфиров.

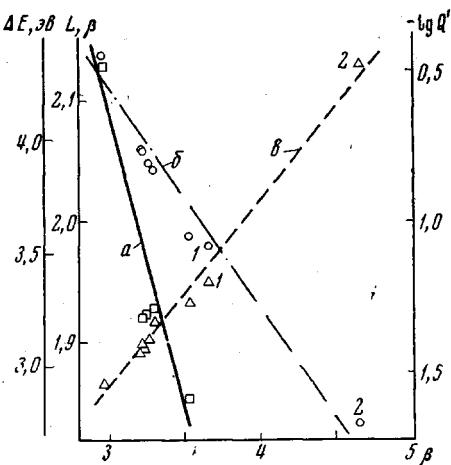


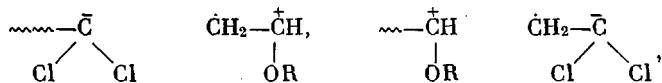
Рис. 2. Взаимная зависимость эмпирических характеристик сопряжения и энергии дестабилизации виниловых эфиров  
а —  $\Delta E$ , б —  $L$ , в —  $\lg Q'$ ; 1, 2 — литературные значения параметров для ВХ и ВДХ соответственно [9—11]

и его алкильных производных в сополимеризации с ВХ и ВДХ (табл. 3), параметров сопряжения и полярности (табл. 4 и 5) и расчетных характеристик (табл. 6).

Порядок активности эфиров в сополимеризации с ВХ ( $1/r_1$ ): ВЭХФ > ВЭФ ≥ ВЭБФ > n-ВЭК ≥ m-ВЭК > o-ВЭК > ВЭБ совпадает с изменением характеристик сопряжения (табл. 4). Этот факт позволяет предположить, что реакционная способность виниловых эфиров в данной реакции определяется преимущественно резонансной составляющей. Расчетная энергия дестабилизации и опытные характеристики сопряжения находятся между собой в удовлетворительном соответствии. Ограниченнность данных, которые можно использовать для сравнения, не позволила провести количественную корреляцию.

Ряд относительной активности виниловых эфиров в сополимеризации с ВДХ:  $\text{ВЭФ} \geq \text{ВЭБ} > n\text{-ВЭК} \geq m\text{-ВЭК} \geq \text{ВЭБФ} \geq o\text{-ВЭК} > \text{ВЭХФ}$  — в пределах ошибки эксперимента согласуется с изменением полярности мономеров. По-видимому, в этом случае активность эфиров существенно зависит прежде всего от полярного взаимодействия мономера и радикала. Из ряда несколько выпадает только значение относительной активности ВЭФ, что можно, в частности, объяснить большим вкладом резонансного фактора. По этой же причине трудно ожидать строгой корреляции  $1/r$ , с одним из параметров реакционной способности.

Полярный эффект в радикальной сополимеризации при качественном рассмотрении методом электронных пар связывают с локализацией заряда на  $\alpha$ -углеродном атоме винильного мономера [9]. В случае виниловых эфиров локализация положительного заряда на  $\alpha$ -углеродном атоме должна повышать полярность переходного состояния реакций перекрестного роста с ВДХ и ВХ и увеличивать вклад ионных структур типа



снижающих энергию активации этих реакций. Процесс локализации заряда по своему существу динамический и, по-видимому, можно сопоставить его вероятность с величиной и знаком электроннодонорного действия заместителя. Из характера  $\pi$ - $p$ -сопряжения в соответствии с расчетами  $\Delta q_z$  (табл. 6) следует, что атомы, обладающие  $+E$ -эффектом, будут облегчать локализацию заряда. В целом перераспределение зарядов при локализации  $\pi$ -электрона на  $\beta$ -углеродном атоме в молекулах винилариловых и винилалкилового эфира согласуется с изменением эмпирических факторов полярности. Несоответствие мест, занимаемых ВЭХФ в теоретическом и экспериментальном рядах, выходящее за пределы ошибок опыта, вероятнее всего объясняется тем, что в квантовомеханических расчетах не принимается во внимание изменение  $\sigma$ -электронных зарядов.

### Выводы

1. Сравнение эмпирических данных сополимеризации простых виниловых эфиров с винил- и винилиденхлоридами и квантовомеханических характеристик реакционной способности показало, что активность эфиров в радикальных полимеризационных процессах определяется величиной энергии дестабилизации двойной связи и зарядом на  $\alpha$ -углеродном атоме при локализации  $\pi$ -электрона на  $\beta$ -атоме углерода винильной группы.

2. Энергия дестабилизации уменьшается с увеличением длины цепи сопряжения и находится в удовлетворительном соответствии с эмпирическими характеристиками сопряжения виниловых эфиров.

3. Электронно-донорные заместители в бензольном кольце способствуют локализации положительного заряда на  $\alpha$ -углеродном атоме винильной группы эфира и усиливают полярный эффект в сополимеризации с винилиденхлоридом.

4. Относительная активность виниловых эфиров в реакции с винилхлоридом определяется преимущественно фактором сопряжения, а в сополимеризации с винилиденхлоридом главную роль играет полярный эффект.

Иркутский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
16 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. И. Дерябина, Г. И. Гершегорин, Высокомолек. соед., A11, 941, 1969.
- М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 33, 86.
- М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, Изв. физико-химического науч.-исслед. ин-та при Иркутском ун-те, 5, 81, 1961.

4. А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, Е. С. Домнина, Т. И. Ермолова, М. Л. Навташович, Г. В. Дмитриева, Изв. СО АН СССР, 1958, вып. 11, 9.
5. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова, Ю. М. Фаерштейн, Ж. общ. химии, 31, 3226, 1961.
6. А. В. Калабина, Д. Е. Степанов, В. А. Крон, А. Б. Чернов, Изв. СО АН СССР, 1964, вып. 2, 106.
7. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
8. T. Alfrey, C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
9. X. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 1, 503, 1960.
10. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., 55, 418, 1959; 59, 530, 1963.
11. Ю. А. Спирин, Кинетика и катализ, 8, 38, 1967.
12. T. C. Schwan, C. Price, J. Polymer Sci., 40, 457, 1959.
13. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1948.

---

THE REACTION CAPACITY OF VINYLIDENE ETHERS DURING  
COPOLYMERIZATION WITH VINYL CHLORIDE  
AND VINYLIDENE CHLORIDE

G. I. Deryabina, Yu. L. Frolov, A. V. Kalabina

S u m m a r y

The reactivity ratios of binary copolymerization of vinylidene chloride and vinyl chloride with vinylaryl ethers, substituted in the benzol ring were calculated from optimal experiment data. The empirical factors of conjugation and polarity were coorelated with quantummechanical characteristics of the reaction capacity of vinyl ethers, calculated by the Parizer — Parr — Pople approximation.