

УДК 541.(64 + 49) : 542.952

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В РЕАКЦИЯХ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛЦИКЛОАЛКАНОВ  
И ВИНИЛЦИКЛОАЛКЕНОВ С МАЛЕИНОВЫМ  
И ХЛОРМАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДАМИ

С. Т. Башкатова, В. И. Ожерельев, В. И. Клейнер,  
Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель

Как мы уже сообщали [1], образование слабых донорно-акцепторных (ДА) комплексов типа  $\pi\pi$  между молекулами винилциклогексана (ВЦГ) и его производными и малеиновым ангидридом (МА) позволило вовлечь в радикально-координационную полимеризацию винилциклогексановые мономеры, содержащие подвижный атом водорода в  $\alpha$ -положении к двойной связи.

В настоящей работе исследованы основные закономерности образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) между сополимерами и выявлена корреляция этих закономерностей с кинетикой процессов сополимеризации ВЦГ,  $\alpha$ -метильтвинилциклогексана ( $\alpha$ -МВЦГ), 1-метил-1-этенилциклогексана (МЭВЦГ) и 4-винилциклогексена-1 (ВЦГЕН) с МА и хлормалеиновым ангидридом (ХМА).

Экспериментальная часть

Винилциклогексановые мономеры и МА очищали по методике, описанной ранее [1]; ХМА перегоняли в вакууме при давлении 5 мм над пятиокисью фосфора; ВЦГЕН, предварительно высущенный и перегнанный на ректификационной колонке с 60 теоретическими тарелками, сушили и перегоняли над металлическим натрием в вакууме, после очистки получали хроматографически чистый ВЦГЕН.

Дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦГПК) дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Методика очистки перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) приведена в работе [1].

Этилацетат сушили в течение 2 месяцев над карбонатом калия, затем дважды перегоняли над пятиокисью фосфора.

Уксусный ангидрид, ацетон и бензол очищали по общепринятой методике [2].

Спектрофотометрические измерения. Все измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А в термостатированных кварцевых кюветах, в качестве растворителя использовали этилацетат. Температуру в кюветах поддерживали с точностью до  $\pm 0,1^\circ$ . Составы КПЗ определяли по методу «изомольных серий» [3], согласно которому были приготовлены рабочие растворы из исходных растворов донора и акцептора с концентрацией 0,24 моль/л в следующем объемном соотношении:

Исходный раствор донора, мл	4,8	4,5	4	2,5	1	0,5	0,2
Исходный раствор акцептора, мл	0,2	0,5	1	2,5	4	4,5	4,8

При этом суммарная концентрация донора и акцептора сохранялась постоянной и равной 0,24 моль/л.

Для определения константы равновесия реакций комплексообразования была приготовлена серия растворов с постоянной концентрацией акцептора  $[A] = 0,096$  моль/л; концентрацию донора изменяли в пределах от 1,9 до 5,8 моль/л. Методика проведения сополимеризации описана в [1]. Скорость инициирования определяли по методу ингибиции [4]. В качестве ингибитора использовали дифенилникрилгидразил.

### Обсуждение результатов

Образование КПЗ между сомономерами было подтверждено появлением новых полос поглощения в электронных спектрах растворов смесей этих сомономеров. Найденные положения полосы переноса заряда  $\lambda_{\text{переноса}}^{\text{из макс}}$  поз-

Таблица 1

Зависимость энергии переноса электрона от типа донорной и акцепторной компоненты комплекса

Компонента		$\lambda_{\text{переноса}}^{\text{из макс}}, \text{мкм}$	$h\nu, \text{эв}$	Компонента		$\lambda_{\text{переноса}}^{\text{из макс}}, \text{мкм}$	$h\nu, \text{эв}$
донорная	акцепторная			донорная	акцепторная		
ВЦГ	МА	318	3,90	ВЦГ	ХМА	325	3,82
МЭВЦГ	МА	320	3,88	МЭВЦГ	ХМА	327	3,80
$\alpha$ -МВЦГ	МА	322	3,85	$\alpha$ -МВЦГ	ХМА	330	3,76
ВЦГЕН	МА	325	3,82	ВЦГЕН	ХМА	335	3,71

волили рассчитать энергию переноса электрона от донора к акцептору  $h\nu$  (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, с увеличением донорной и акцепторной способностей сомономеров положение максимума полосы переноса заряда сдвигается в длинноволновую область, при этом энергия переноса электрона соответственно уменьшается.

Полученные значения энергий переноса электрона в комплексе были использованы для определения неизвестных ранее потенциалов ионизации донорных компонент. многими авторами установлена линейная зависимость между потенциалом ионизации донора и энергией переноса заряда для ряда комплексов с одним и тем же акцептором [5, 6]. Предполагая, что такая линейная зависимость существует и в нашем случае, мы исследовали спектры комплексов МА со следующими донорами: бензолом, толуолом, циклогексеном и стиролом.

Зависимость энергии переноса заряда в этих комплексах от потенциала ионизации донора, действительно, оказалась линейной, что дало возможность определить потенциалы ионизации ВЦГ (8,90 эв), МЭВЦГ (8,83 эв),  $\alpha$ -МВЦГ (8,72 эв) и ВЦГЕН (8,61 эв).

На рис. 1 изображена диаграмма оптических свойств «изомольной серии» растворов смесей донорных и акцепторных мономеров, приведенных в табл. 1. Из этой диаграммы следует, что все комплексы, кроме КПЗ ВЦГЕН – МА и ВЦГЕН – ХМА, имеют составы 1 : 1, которые не изменяются в широком диапазоне длин волн. Существенно, что сополимеры, полученные при полимеризации данных пар сомономеров, также имели состав 1 : 1. Что касается ВЦГЕН – МА и ВЦГЕН – ХМА, то спектрофотометрически было показано, что образующиеся комплексы имеют составы 1 : 1,5. Это также соответствует составам сополимеров ВЦГЕНа с МА и ХМА.

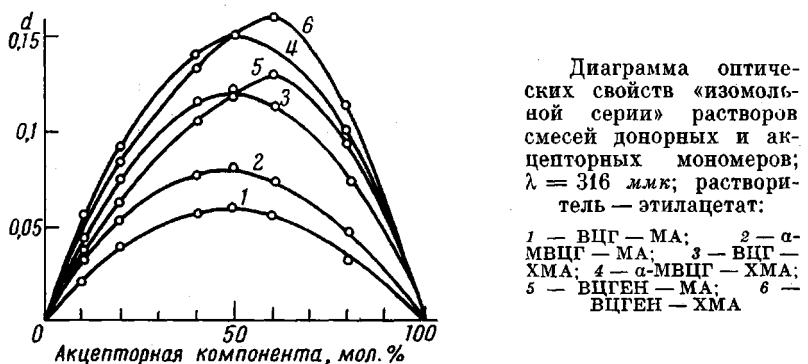
Константы равновесия реакций комплексообразования определяли в температурном интервале 10–35° по уравнению Бенеши – Гильдебранда [7], справедливому для комплекса состава 1 : 1

$$\frac{c_A \cdot l}{d} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{K \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{c_d}, \quad (1)$$

где  $c_A$  — концентрация акцептора, моль/л;  $c_D$  — концентрация донора, мол. доли;  $K^*$  — константа равновесия реакции комплексообразования;  $\varepsilon$  — коэффициент мольной экстинкции КПЗ при данной длине волны, л/моль·см;  $d$  — оптическая плотность комплекса при данной длине волны.

Экспериментальные данные, полученные при измерении оптической плотности растворов смесей доноров и акцепторов, были обработаны по методу наименьших квадратов.

Полученные значения констант равновесия и коэффициентов мольной экстинкции ДА комплексов при различных температурах приведены в табл. 2, из которой следует, что с увеличением энергии сродства к электрону акцептора \* и с уменьшением потенциала ионизации донора образу-



ются более прочные КПЗ. С повышением температуры реакции комплексообразования прочность КПЗ уменьшается.

Располагая данными по изменению констант равновесия реакций комплексообразования с температурой, можно получить термодинамические характеристики этих процессов. Для определения теплоты образования КПЗ  $\Delta H$  и энтропии комплексообразования  $\Delta S$  было использовано уравнение (2) в узком температурном интервале (20—35°), так как сама величина  $\Delta H$  может являться функцией температуры [9]. Обсчет экспериментальных данных проводили по методу наименьших квадратов. Значения свободных энергий образования комплексов  $\Delta F$  были рассчитаны по уравнению (2)

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Величины основных термодинамических характеристик процессов комплексообразования приведены в табл. 3.

Донорная способность мономера, как это было показано нами ранее [1], оказывает заметное влияние на скорость его сополимеризации с МА. В развитие этого положения изучалось влияние акцепторной способности сомономера на скорость реакции сополимеризации.

Экспериментальные данные, содержащиеся в табл. 4, иллюстрируют влияние донорно-акцепторных характеристик сомономеров на кинетические закономерности процесса сополимеризации. Установлено, что уменьшение потенциала ионизации донора и повышение энергии сродства к электрону акцептора приводят к возрастанию скорости сополимеризации. Можно считать, что реакционную способность мономеров в процессе радиально-координационной сополимеризации определяет их положение в ряду донорной и акцепторной способностей. Это является убедительным доказательством участия КПЗ в процессе сополимеризации.

\*  $E_{MA} = 0,5 \text{ эв}$ ,  $E_{XMA} = 0,8 \text{ эв}$  (определенна по положению полосы переноса заряда в комплексе пропиленсульфида с ХМА [8]).

Полярность реакционной среды, оказывающая существенное влияние на донорно-акцепторное взаимодействие, должна, естественно, сказываться и на кинетических закономерностях самого полимеризационного процесса. Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 5.

Таким образом, увеличение степени переноса заряда в образующемся КПЗ повышает реакционную способность мономеров в реакциях радикально-координационной сополимеризации.

Как было показано выше, константы равновесия реакций комплексообразования изменяются с температурой (табл. 2), при понижении температуры реакции значения констант равновесия увеличиваются. Соот-

Таблица 2

Зависимость констант равновесия реакций комплексообразования и коэффициентов мольной экстинкции от температуры

T, °C	ВЦГ — МА		$\alpha$ -МВЦГ — МА		ВЦГ — ХМА		$\alpha$ -МВЦГ — ХМА	
	K *	$\epsilon$ , л/моль·см	K *	$\epsilon$ , л/моль·см	K *	$\epsilon$ , л/моль·см	K *	$\epsilon$ , л/моль·см
12	5,81 *	0,53 *	10,4	0,72	11,4	0,82	11,51	2,76
16	2,34	0,58	2,54	0,82	3,74	0,92	3,91	2,34
20	2,21	0,49	2,44	0,72	2,51	0,97	2,86	2,06
25	1,88	0,46	1,90	0,77	1,91	1,01	1,93	2,26
30	1,67	0,53	1,79	0,76	1,90	1,20	1,92	2,17
35	1,59	0,46	1,70	0,65	1,88	0,89	1,90	1,92

\* Температура 11°.

Таблица 3

Термодинамические характеристики комплексов в этилацетате, 20—35°

Система	$-\Delta F^{\circ\circ}$ , ккал/моль	$-\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S$ , кал/моль·град
ВЦГ — МА	2,92	3,25	1,11
$\alpha$ -МВЦГ — МА	3,35	3,73	1,29
ВЦГ — ХМА	3,59	4,00	1,39
$\alpha$ -МВЦГ — ХМА	4,08	4,50	1,40

вественно этому наблюдалось увеличение скорости сополимеризации, что необычно для радикальной полимеризации. Это иллюстрируют данные табл. 6 на примере сополимеризации ВЦГ и  $\alpha$ -МВЦГ с МА (для исключения влияния температуры на скорость инициирования во всех опытах поддерживали постоянную скорость инициирования).

На основании изложенных экспериментальных данных можно выявить определенную корреляцию между закономерностями реакции комплексообразования и кинетическими параметрами процесса сополимеризации: соответствие состава сополимеров составу КПЗ, образуемых сомономерами; повышение скорости сополимеризации с увеличением энергии сродства к электрону акцептора и уменьшением потенциала ионизации донора; увеличение скорости сополимеризации с понижением температуры; возрастание скорости процесса с увеличением полярности среды; уменьшение индукционного периода с увеличением донорной или акцепторной способности сомономеров [1]; исчезновение индукционного периода при введе-

ния инициатора после выдерживания раствора сомономеров при температуре полимеризации в течение времени, соответствующего индукционному периоду [1].

Все эти факты дают основание рассматривать сополимеризацию винил-циклогексановых мономеров с МА и ХМА как радикальную гомополимеризацию КПЗ, образующихся при взаимодействии сомономеров.

Обрыв полимерной цепи, кроме рекомбинации и диспропорционирования растущих радикалов, осуществляется также и в результате передачи

Таблица 4  
Зависимость скорости сополимеризации от прочности образующихся КПЗ

Система	$I^n$ донорной компоненты, эв	$E^a$ акцепторной компоненты, эв	$K^*$	$v \cdot 10^6$ , моль/л·сек	
				в этилацета- те *	в бензо- ле **
ВЦГ — МА	8,90	0,5	1,59	4,25	0,3
$\alpha$ -МВЦГ — МА	8,72	0,5	1,70	15,4	1,5
ВЦГ — ХМА	8,90	0,8	1,88	16,2	1,5
ВЦГЕН — МА	8,61	0,5	—	—	1,7
ВЦГЕН — ХМА	8,61	0,8	—	—	2,3
МЭВЦГ — МА	8,83	0,5	—	—	0,7

\* 45°; [ДЦГПК] = 0,02 моль/л; \*\* 65°; [ПБ] = 0,02 моль/л.

Примечание. Значения  $K^*$  определены при 35°; растворитель — этил-ацетат.

Таблица 5  
Зависимость скорости сополимеризации при 65° и степени переноса заряда  
в комплексе от полярности среды;  
[ПБ] и [ДАК] 0,02 моль/л

Растворитель	в раство- риателе	ВЦГ — МА			$\alpha$ -МВЦГ — МА		
		$v \cdot 10^5$ , моль/л·сек		$\lambda_{\text{макс.}}$ пз ммк	$v \cdot 10^5$ , моль/л· сек	$\lambda_{\text{макс.}}$ пз ммк	
		ПБ	ДАК *				
Бензол	2,30	0,30	0,25	—	1,5	—	
Этилацетат	6,02	0,66	—	318	1,9	322	
Уксусный ангидрид	20,70	1,30	—	—	2,5	—	
Ацетон	21,50	1,66	1,25	326	3,6	332	

\* Опыты с этим инициатором были проведены с целью уменьшения влияния полярности растворителя на разложение инициатора [4].

цепи на мономер вследствие наличия в молекуле мономера подвижного атома водорода в  $\alpha$ -положении к двойной связи. Об этом свидетельствуют низкий молекулярный вес полученных сополимеров и первый порядок реакции по инициатору [1]. В случае сополимеризации МА с МЭВЦГ-мономером, в молекуле которого подвижный атом водорода заменен на  $\text{CH}_3$ -группу, передача цепи на мономер не играет существенной роли в обрыве полимерной цепи, поэтому молекулярный вес полученного сополимера, определенный изотиестическим методом, оказался  $\sim$  в 6 раз больше, чем молекулярные веса других сополимеров ( $\sim 60\,000$ ), а порядок по инициатору — половинным.

## Выводы

1. Методом спектрофотометрии исследовано взаимодействие некоторых винилциклоалканов и винилциклоалкенов с малеиновым и хлормалеиновым ангидридами; доказано образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) между сомономерами и рассчитаны энергии переноса заряда в комплексах; определен состав КПЗ и обнаружено соответствие между составом полученных сополимеров и составом КПЗ.

Таблица 6

**Зависимость скорости сополимеризации ВЦГ и  $\alpha$ -МВЦГ с МА от температуры**

(Суммарная концентрация сомономеров — 3 моль/л при мольном соотношении 1 : 1)

Система	T, °C	Инициатор, растворитель	$v \cdot 10^5$	$v_{\text{иниц}}$
			моль/л·сек	
$\alpha$ -МВЦГ — МА	20	Фотосенсибилизированный распад ДАК; $\lambda > 365 \text{ мк}$ , этилацетат	1,16	$8,34 \cdot 10^{-8}$
	30	То же	0,80	$8,34 \cdot 10^{-8}$
	35	»	0,50	$8,34 \cdot 10^{-8}$
ВЦГ — МА	45	ДЦГПК, этилацетат	4,25	$1,11 \cdot 10^{-6}$
	50	»	2,24	$1,11 \cdot 10^{-6}$
	55	»	1,20	$1,11 \cdot 10^{-6}$
	65	ПБ, бензол	0,30	$1,43 \cdot 10^{-7}$
	70	»	0,25	$1,43 \cdot 10^{-7}$
	75	»	0,20	$1,43 \cdot 10^{-7}$

2. Рассчитаны константы равновесия реакций комплексообразования при различных температурах и показано, что с уменьшением температуры образуются более прочные КПЗ. Этот факт согласуется с увеличением общей скорости сополимеризации при уменьшении температуры.

3. Рассчитаны основные термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

4. На основании сравнения спектрофотометрических данных и кинетических закономерностей процесса сополимеризации предложен механизм процесса, включающий радикальную гомополимеризацию КПЗ, образующихся между сомономерами.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 IV 1971

## ЛИТЕРАТУРА

- С. Т. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2603, 1969.
- А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
- А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд-во АН УССР, 1955.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
- G. Briegleb, J. Czekalla, Angew. Chem., 72, 401, 1960.
- S. H. Hasting, I. L. Franklin, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2900, 1953.
- H. Benesi, J. Hildebrand, J. Chem. Soc., 71, 2073, 1949.
- Л. Л. Стоцкая, Т. А. Ситникова, Б. А. Кренцель, Europ. Polymer J., 7, 1661, 1971.
- Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967.

DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES IN COPOLYMERIZATION OF SOME  
VINYLCYCLOALKANES AND VINYLCYCKLOALKENES WITH MALEIC  
AND CHLOROMALEIC ANHYDRIDES

*S. T. Bakshatova, V. I. Ozherel'ev, V. I. Kleiner,  
L. L. Stotskaya, B. A. Krentsel'*

S u m m a r y

The interaction of vinylcyclohexane monomers and 4-vinylcyclohexene-1 with maleic (MA) and chloromaleic (CMA) anhydrides has been studied by spectrophotometry. The formation of charge transfer complexes (CTC) between comonomers has been proved and the energies of charge transfer in complexes have been calculated. The CTC compositions determined by the «isomolar series» method have been shown to correspond to the compositions of prepared copolymers. The equilibrium constants of the complexing reactions at various temperatures have been calculated and on their basis the thermodynamic characteristics of complexing have been determined. It is suggested on the basis of the comparison of the spectrophotometric data and the kinetic regularities of copolymerization given above that the copolymerization of vinylcyclohexane monomers and 4-vinylcyclohexene-1 with MA and CMA can be regarded as the homopolymerization of CTC formed between comonomers.

---