

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 9

### БРАТЕНИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 547(462+25)

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРИАЛКИЛАЛЮМИНИЯ

А. А. Панасенко, О. Г. Сенченко, В. С. Султанова,  
Л. Н. Арбузова, К. С. Минскер

Известно, что на донорно-акцепторное взаимодействие между реагирующими мономерами или между растущим радикалом и «чужим» мономером оказывают существенное влияние координационно-ненасыщенные соединения ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlR_2Cl$  и др.), способные образовывать комплексы с функциональными группами мономеров, гетероатомы которых имеют неподеленные пары электронов —  $n$ -электроны [1—4]. Малеиновый ангидрид (МА) под действием инициаторов радикального типа взаимодействует по донорно-акцепторному механизму со многими винильными мономерами [3, 5, 6] с образованием сополимеров со строго чередующимися звеньями мономеров. Поскольку МА имеет функциональные группы с  $n$ -электронами, то координационно-ненасыщенные соединения должны оказывать существенное влияние на его реакционную способность, на процесс сополимеризации с винильными мономерами.

В настоящей работе изучено влияние триоктилалюминия  $R_3Al$  на сополимеризацию МА со стиролом,  $n$ -винилбутиловым эфиром (ВБЭ) и винилацетатом (ВА).

Сополимеризацию проводили в растворе в атмосфере сухого аргона. Состав сополимеров определяли методом элементного анализа. Продукты взаимодействия МА с  $R_3Al$  изучали методом криоскопии, ИК-спектроскопии и ЭПР. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-22, спектры ЭПР — на радиоспектрометре ЭПА-2М. Растворителями служили бензол, толуол. Мономеры и растворители очищали по общепринятым методикам.  $R_3Al$  получали переалкилированием триизобутилалюминия октеном-1 по методике [8].

Смешивание прозрачных растворов МА и  $R_3Al$  приводило к появлению оранжевой окраски, что косвенно свидетельствовало об образовании комплекса. Методом криоскопии (рис. 1) установлено, что при этом образуется комплекс  $MA \cdot 2R_3Al$ .

При сравнении ИК-спектров (рис. 2) видно, что с увеличением мольного содержания  $R_3Al$  уменьшаются интенсивности полос поглощения при  $1830$  и  $1780\text{ см}^{-1}$ , характеризующих симметричное и антисимметричное валентные колебания карбонильных групп МА [9]. Кроме того, в спектрах растворов МА и  $R_3Al$  обнаруживается, по крайней мере, одна дополнительная полоса поглощения при  $1580\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой растет с увеличением содержания  $R_3Al$  в растворе. Происходящие изменения в спектрах растворов МА и  $R_3Al$  можно объяснить образованием комплексов МА с  $R_3Al$ , а новая полоса поглощения при  $1580\text{ см}^{-1}$ , вероятно, характеризует валентное колебание комплексно-связанных карбонильных групп МА. Однако эту полосу можно отнести и к валентному колебанию двойной связи  $C=C$  в комплексно-связанном МА. Поэтому для более точ-

ного отнесения полосы поглощения при  $1580 \text{ см}^{-1}$  были сняты ИК-спектры бензольных растворов янтарного ангидрида в присутствии и в отсутствие  $\text{R}_3\text{Al}$  (рис. 3). Анализ спектров показал, что новая полоса поглощения при  $1580 \text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями карбонильных групп комплексно связанных с  $\text{R}_3\text{Al}$ .

Таким образом, из данных криоскопии и ИК-спектроскопии по изучению состава и строения комплекса следует, что две молекулы  $\text{R}_3\text{Al}$  присое-

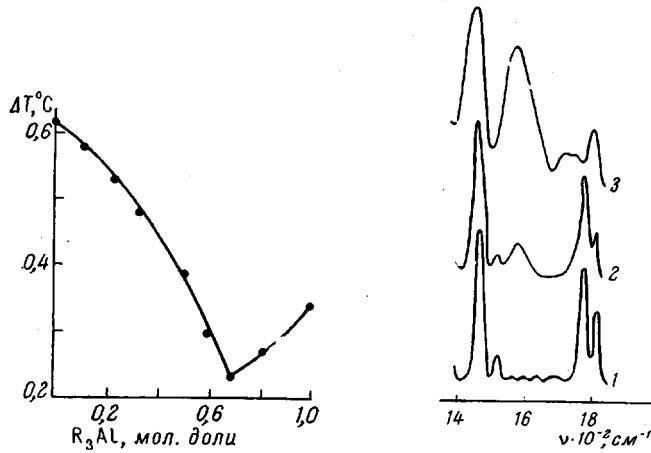


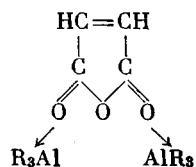
Рис. 1

Рис. 1. Зависимость депрессии температур замерзания бензольных растворов МА и  $\text{R}_3\text{Al}$  от мольной доли  $\text{R}_3\text{Al}$

Рис. 2. ИК-спектры бензольных растворов МА в отсутствие  $\text{R}_3\text{Al}$  (1) и при мольном соотношении МА :  $\text{R}_3\text{Al}$  =  $= 2:1$  (2) и  $1:2$  (3)

Рис. 2

диняются к карбонильным кислородам ангидрида, образуя  $n$ -комплекс следующего строения:



Образование  $n$ -комплекса должно приводить (из-за возрастания дефицита электронной плотности на двойной связи) к увеличению акцепторной способности МА, что в свою очередь должно отразиться на некоторых параметрах сополимеризации МА с винильными мономерами. При изучении влияния  $\text{R}_3\text{Al}$  на процесс сополимеризации МА с винильными мономерами было обнаружено, что в присутствии  $\text{R}_3\text{Al}$  в среде бензола и толуола в широком интервале температур ( $0$ – $50^\circ$ ) происходит самопроизвольная сополимеризация МА со стиролом, ВА и ВБЭ. Было найдено (элементный анализ), что независимо от соотношения мономеров в исходной смеси образуется сополимер с эквимольным содержанием исходных сомономеров, что характерно для чередующихся сополимеров.

Найдено, %: С 71,48; Н 4,90.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 71,21; Н 4,94.

Кроме того, из ИК-спектров сополимеров стирола и МА, образующихся при различных соотношениях мономеров в исходной смеси в присутствии  $\text{R}_3\text{Al}$ , было найдено, что отношение интенсивностей полосы поглощения при  $759 \text{ см}^{-1}$  к полосе поглощения при  $700 \text{ см}^{-1}$  во всех случаях равно  $\sim 0,11$ . Согласно [10], такая величина характерна для сополимера со строго чере-

дующимися звеньями. Методом ЭПР было найдено, что растворы *n*-комплексов МА с R<sub>3</sub>Al в бензоле и толуоле ([МА]=1; [R<sub>3</sub>Al]≥0,4 моль/л) в изученном интервале температур (0–50°) содержат устойчивые парамагнитные центры (ПМЦ), спектр ЭПР которых приведен на рис. 4. Спектр ЭПР продуктов взаимодействия МА с R<sub>3</sub>Al состоит из двух компонент с ΔH<sub>p</sub>≈11 Гц. Из анализа СТС спектра следует, что неспаренный электрон

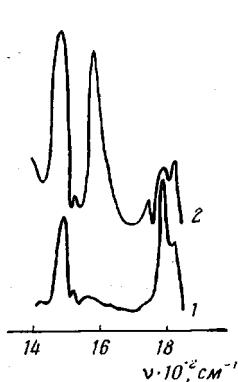


Рис. 3

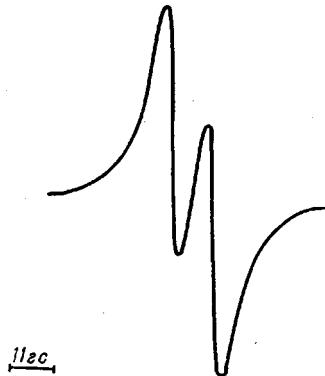
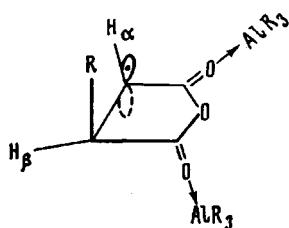


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры бензольных растворов янтарного ангирида в отсутствие (1) и в присутствии R<sub>3</sub>Al (2)

Рис. 4. Спектр ЭПР парамагнитных продуктов, образующихся при взаимодействии МА с R<sub>3</sub>Al

взаимодействует лишь с одним протоном МА. Концентрация ПМЦ при комнатной температуре составляет 10<sup>16</sup>–10<sup>18</sup> ПМЦ/л. ПМЦ необычайно устойчивы: их концентрация не меняется в течение нескольких часов. Наблюдаемую СТС спектра ЭПР можно объяснить, если предположить, что в системе МА – R<sub>3</sub>Al образуются ПМЦ следующего строения:



β-Протон не участвует в расщеплении СТС спектра ЭПР, по-видимому, из-за того, что угол между линией связи C–H<sub>β</sub> и *p*-орбиталью, на которой находится неспаренный электрон, близок к прямому. Малая величина константы расщепления, вероятно, связана с тем, что неспаренный электрон делокализован по *p*-орбитальной системе, причем можно допустить, что *n*-электроны эфирного кислорода не прерывают сопряжения.

Протекание самопроизвольной сополимеризации МА со стиролом, ВА и ВБЭ в присутствии R<sub>3</sub>Al, вероятно, следует объяснить образованием в этой системе ПМЦ, которые и инициируют донорно-акцепторную сополимеризацию. Косвенным доказательством участия в реакции инициирования полимеризации обнаруженных в системе ПМЦ является прекращение полимеризации при внесении в систему дифенилпирролидигидразила.

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, A. Takuhachi, *Advances Chem.*, 91, 94, 1969.
2. M. Hirooka, H. Yabuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nakaduechi, *J. Polymer Sci.*, B5, 47, 1967.
3. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., Б12, 4, 1970.
4. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А13, 1305, 1971.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1529, 1948.
6. M. M. Martin, N. P. Jonson, *J. Organ. Chem.*, 27, 1201, 1962.
7. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *J. Polymer Sci.*, 5, А-1, 1253, 1967.
8. Алюминийорганические соединения, под ред. Р. Куна, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 21.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. T. L. Ang, H. Y. Harwood, *Polymer Preprints*, 5, 306, 1964.

УДК 541.64:547.458.82

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ

**Б. В. Васильев, Б. П. Смирнов, Т. А. Григорьева,  
О. Г. Тараканов**

Введение фтор- и кремнийсодержащих заместителей в макромолекулу ацетилцеллюзы (АЦ) придает пленкам и покрытиям гидро- и олеофобность, повышенную химическую стойкость, безусадочность, снижает температуру стеклования [1].

В работе изучены триметилсилил-(ТМСАЦ) и перфторциклогексано-иляцетаты целлюзозы (ПФЦГАЦ), полученные обработкой АЦ с различной степенью замещения гексаметилдисилазаном [2] и фторангидридом перфторциклогексановой кислоты [3]. Исследование структуры препаратов проводили рентгенографическим методом согласно [4]. Исходными при синтезе ТМСАЦ и ПФЦГАЦ служили образцы АЦ, полученные омылением триацетата в гомогенных условиях до различных степеней замещения  $\gamma_{\text{АЦ}}$ \* вплоть до целлюзозы II. Поэтому рассмотрим вначале структуру этих препаратов. Хотя исследуемые производные целлюзозы обладают близким порядком в упаковке цепей, попытаемся рассмотреть их структуру в терминах кристаллической решетки.

Как видно из рис. 1, на экваториальной линии рентгенограмм АЦ наблюдаются два диффузных рефлекса. Максимум интенсивности  $I$  одного из них при угле дифракции  $2\theta=10^\circ$  ( $d=9,1 \text{ \AA}$ ) остается постоянным, максимум другого, находящегося при угле  $2\theta=18^\circ$  ( $d=4,9 \text{ \AA}$ ), для образца с  $\gamma_{\text{АЦ}}=260$  сдвигается постепенно в область больших углов и при  $\gamma_{\text{АЦ}}=40$  принимает значение  $2\theta=21,5^\circ$  ( $d=4,1 \text{ \AA}$ ). Одновременно наблюдается увеличение интенсивности второго рефлекса.

Экваториальные рефлексы вызваны интерференцией между соседними молекулами на участках с параллельной или приблизительно параллельной укладкой цепей [5]. В поперечном сечении молекула целлюзозы имеет сложную конфигурацию, которую в первом приближении можно представить эллипсом. Укладка двумерных фигур на плоскости, называемая двумерной решеткой (или плоским слоем), может быть только в одной из пяти возможных параллелограмматических систем [6]. Плотнейшая упаковка эллипсов (как, впрочем, и фигур произвольной формы) соответствует упаковке с координационным числом 6 [7]. С учетом указанного проекция осей молекул целлюзозы на плоскость («сетка») по терминологии Шубни-

\* Под степенью замещения понимают число групп заместителя, приходящееся на 100 ангидроглюкозных звеньев целлюзозной макромолекулы.