

достигаемое улучшение сорбционных характеристик спиральных сополимеров значительно меньше, чем при их настройке на сорбируемый ион [4], хотя пористость настроенных сорбентов почти на порядок меньше. Дальнейшее повышение степени спиральности сополимеров, спицаемых в присутствии хлористого лития, приводит к еще большему увеличению пористости сорбентов, но ухудшает их сорбционные характеристики (кривая 5). Можно полагать, что дальнейшее увеличение степени спиральности сорбентов настолько увеличивает жесткость спиральных макромолекул, что они, утрачивая в определенной степени способность к «затечиванию» пор, утрачивают и гибкость, необходимую для поворота их в выгодное для сорбции ионов положение. Это и является причиной уменьшения емкости сорбентов и скорости сорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. А.с. 502 907 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1976, № 6.
2. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 91.
3. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Самедова Н. М. Доклады АН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 356.
4. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 589.
5. Кабанов В. А., Efendiev A. A., Orujev D. D. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, p. 259.
6. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Круглицкая В. А. В кн. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1976, вып. 11, с. 13.

Институт теоретических проблем
химической технологии АН АзербССР
Московский государственный университет
им. М.-В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2. II. 1981

УДК 541(42+64+183.12)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Смирнов А. И., Петрова Т. Л., Калабина А. В.,
Голубев В. Б., Зубов В. П.*

В ряде работ [1, 2] по исследованию чередующейся сополимеризации были высказаны предположения, что при образовании донорно-акцепторного комплекса между мономерами происходит существенное увеличение реакционной способности двойных связей каждого из мономеров. Такое взаимодействие между мономерами должно приводить к тому, что при достаточно высоких концентрациях комплекса реакция будет происходить практически только путем присоединения комплексов мономеров к концам растущих полимерных цепей («комплексный механизм»).

При исследовании сополимеризации малеинового ангидрида (МА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) методом ЭПР оказалось, что, действительно, реакция образования чередующихся сополимеров протекает, во всяком случае при низких температурах [3], практически только по комплексному механизму. Вместе с тем при сополимеризации МА с винилфениловым эфиром (ВФЭ) значительная часть актов роста цепи происходит путем присоединения свободных мономеров [3, 4]. Эти различия в механизме полимеризации не связаны с концентрациями и термодинамическими ха-

рактеристиками комплексов мономеров, которые оказались близкими для обеих систем (таблица).

Детальный кинетический анализ показывает, что в отличие от системы МА — ВБЭ, где образование комплекса, по-видимому, приводит к значительной активации двойных связей, в случае МА — ВФЭ реакционная способность двойных связей ВФЭ несущественно возрастает (в ~7 раз), а МА уменьшается (в ~3 раза) по сравнению со свободными мономерами [4]. Следовательно, различное влияние комплексообразования на реакционную

Термодинамические характеристики комплексов ВЭ с МА

ВЭ	K , л/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/моль·град
ВБЭ	$0,25 \pm 0,02$	$9,1 \pm 0,4$	$44,0 \pm 1,0$
ВФЭ	$0,37 \pm 0,02$	$7,1 \pm 0,4$	$32,3 \pm 0,4$

способность мономеров, по-видимому, можно связать с различием в электронной структуре этих комплексов.

Определенную информацию об электронной структуре комплекса можно получить путем исследования природы высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) виниловых эфиров, с которой происходит перенос заряда при комплексообразовании с МА, с помощью квантовохимических расчетов и из данных ЯМР-спектроскопии.

Из сопоставления изменений химических сдвигов ^{13}C и ^1H виниловых эфиров (ВЭ) и модельных соединений — этилбензола, стирола, анизола, гексена и дигидрилового эфира — под действием МА [5] и результатов квантовохимических расчетов следует, что комплексообразование ВЭ с МА осуществляется за счет взаимодействия π -электронов ВЗМО эфира с низшей вакантной орбиталью МА, которой является $2p_z$ -орбиталь двойной связи [2]. В случае ВБЭ и ВЗМО вносят свой вклад неподеленная пара электронов кислорода и π -электроны двойной связи. Согласно данным работы [6], в ВЗМО, винилбутилового эфира преобладающий вклад вносят π -электроны двойной связи эфира (квадрат коэффициента разложения по атомным орбиталям ВЗМО $-C_\alpha=C_\beta$ — для α -углеродного атома 0,25, а β — 0,5). В случае ВФЭ наряду с неподеленной парой электронов кислорода и π -электронов двойной связи в ВЗМО эфира вносят свой вклад и π -электроны бензольного кольца. Сравнение квадратов коэффициентов разложения с волновой функции ВЗМО ВФЭ показывает, что в молекуле ВФЭ основной вклад в эту орбиталь вносят π -орбитали бензольного кольца.

Атомная орбиталь	C_12p_z	C_22p_z	C_32p_z	C_42p_z	C_52p_z	C_62p_z	C_72p_z	C_82p_z	C_92p_z
c	0,202	0,036	0,09	0,176	0,09	0,036	0,176	0,044	0,122

Таким образом, при образовании комплекса двойная связь МА должна быть в большей степени связана с бензольным кольцом ВФЭ, чем с двойной связью эфира.

С этим предположением хорошо согласуются результаты, полученные при исследовании донорно-акцепторного взаимодействия ВФЭ с МА методом ПМР-спектроскопии. Сдвиг сигнала ^1H МА в растворе циклогексана составляет 6,700 м.д. При добавлении ВФЭ в раствор МА в циклогексане сигнал протонов МА смещается в сторону сильного поля, в отличие от ВБЭ, который вызывает сдвиг сигналов протонов в слабое поле. Иное направление смещения для ВФЭ объясняется тем, что комплексообразование вызывает определенную ориентацию молекул, приводящую к доминирующему экранированию протонов МА за счет анизотропного эффекта бензольного кольца. Если учесть, что анизотропный эффект, увеличиваю-

ций экранирование протонов МА, имеет наибольшую величину в направлении оси шестого порядка и максимальное перекрывание молекулярных орбиталей должно проявляться при расположении донора и акцептора «плоскость над плоскостью» [7], то молекула МА и бензольное кольцо должны иметь плоскостную ориентацию. Тем самым направление смещения сигнала протонов МА свидетельствует о том, что в комплексе двойная связь МА должна находиться вблизи бензольного кольца ВФЭ.

Следовательно, приведенные данные по исследованию электронной структуры комплекса простых ВЭ с МА показали, что донорно-акцепторное взаимодействие ВБЭ с МА осуществляется в основном за счет взаимодействия π -электронов двойных связей мономеров. В то же время при образовании комплекса ВФЭ с МА π -электроны двойной связи МА предпочтительнее взаимодействуют с π -электронами бензольного кольца эфира, что, по-видимому, приводит к неблагоприятной для сополимеризации ориентации двойных связей мономеров в комплексе.

Таким образом, перекрывание π -орбиталей двойных связей ВБЭ с МА при их комплексообразовании приводит к значительному возрастанию их реакционной способности в реакциях радикальной сополимеризации и соответственно увеличивает вклад присоединения комплексов в реакции роста полимерной цепи. Напротив, комплексообразование ВФЭ с МА за счет значительно большего взаимодействия двойной связи МА с бензольным кольцом эфира, не участвующим в полимеризации, приводит к относительно небольшому увеличению реакционной способности ВФЭ и уменьшению реакционной способности МА в радикальной сополимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kokubo T., Iwatsuh S., Yamashita Y. Macromolecules, 1968, B. 1, № 6, S. 482.
2. Шанторович П. С., Сосновская Л. Н. Изв. АН ССР. Серия химич., 1971, № 11, с. 352.
3. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Калабина А. В., Петрова Т. Л., Стояченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1794.
4. Смирнов А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т им. А. А. Жданова, 1979, 179 с.
5. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Ратовский Г. В., Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Петрова Т. Л., Фролов Ю. Л. Изв. АН ССР. Серия химич., 1977, № 1, с. 74.
6. Зачеславская Р. Х., Раппопорт Л. Я., Петров Г. И., Трофимов Б. А. Реакц. способн. орган. соед., 1978, т. 15, № 2, с. 163.
7. Мак-Глиин С. П. Успехи химии, 1960, т. 24, вып. 9, с. 1149.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3.II.1981

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541(64+515):546.215

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Гарапутадзе Т. М., Шумской В. И., Скурлатов Ю. И.,
Кириш Ю. Э.*

Известно, что регулирование ММ поливинилпирролидона (ПВП) при полимеризации его мономера в водном растворе достигается путем варьирования концентрации перекиси водорода в системе винилпирролидон (ВП) — амиак (или амины) — H_2O_2 [1—4]. Однако в литературе отсутствуют количественные данные о влиянии перекиси водорода на ММ ПВП и кинетику радикальной полимеризации ВП в растворителях различной природы.