

УДК 541(64+49):547.462

## ЭФФЕКТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛКЕТОНОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

*Расулов Н.Ш., Раев З.М., Зубов В.П.*

Методом ПМР-спектроскопии обнаружено образование комплексов с переносом заряда между некоторыми винилкетонами (винилциклогексилкетон, винил- $\gamma$ -хлорциклогексилкетон и винил- $\beta$ -метилциклогексилкетон) и малеиновым ангидридом. Определены константы комплексообразования между исследуемыми парами мономеров. Выявлена корреляция между структурными особенностями винилкетонов циклогексанового ряда и склонностью их к комплексообразованию с малеиновым ангидридом. На основании кинетических исследований предложен «смещанный» механизм образования сополимера эквимольного состава. Найден количественный вклад комплексов с переносом заряда в реакцию роста цепи, свидетельствующий о превалирующей роли комплексно-связанных мономеров в сополимеризации.

Полимеры и сополимеры винилкетонов представляют большой интерес с точки зрения получения реакционноспособных и фоточувствительных полимерных пленкообразователей с широким спектром технически ценных свойств.

Ранее [1–4] было сообщено о радикальной сополимеризации винилциклогексилкетона с рядом виниловых мономеров, таких как акрилонитрил, метилметакрилат, стирол и малеиновый ангидрид (МА).

Известно, что винилфенил(метил)кетоны вступают в радикальную сополимеризацию с МА. При этом, по данным работы [5], не реализуется чередующаяся сополимеризация и образуются статистические сополимеры, обогащенные винилкетонными звеньями.

Однако при использовании циклогексильных производных винилкетонов в данной реакции наблюдали образование регулярно чередующихся сополимеров состава 1 : 1 [4].

Цель настоящей работы — выявление корреляции между структурными особенностями винилкетонов циклогексанового ряда и склонностью их к комплексообразованию с малеиновым ангидридом, а также определение количественного вклада мономерных комплексов с переносом заряда в радикальную реакцию роста цепи.

Исходные винилциклогексилкетон (ВЦГК), винил- $\gamma$ -хлорциклогексилкетон (ВХЦГК) и винил- $\beta$ -метилциклогексилкетон (ВМЦГК) были синтезированы конденсацией хлорангидрида соответствующих циклогексанкарбоновых кислот и этилена с последующим дегидрохлорированием полученного конденсата и имели следующие характеристики:

т. кип. 48°/7,98 кПа,  $n_D^{20}$  1,4705,  $d_4^{20}$  0,9301 (ВЦГК);

т. кип. 130°/1,33 кПа,  $n_D^{20}$  1,4812,  $d_4^{20}$  1,1120 (ВХЦГК);

т. кип. 102°/1,33 кПа,  $n_D^{20}$  1,4720,  $d_4^{20}$  0,9436 (ВМЦГК).

МА очищали перекристаллизацией из хлороформа с последующей двукратной возгонкой в вакууме; т. пл. 52,8°. Перекись бензоила очищали высаждением из метанольного раствора хлороформом.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах или в стеклянном дилатометре в атмосфере очищенного азота в среде метилэтилкетона в присутствии инициатора — перекиси бензоила (0,1%).

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом по известной методике [6].

Спектры ПМР сняты на приборе «Tesla BS 487B» с рабочей частотой 80 МГц с внутренним стандартом — гексаметилдисилоксаном; растворитель — метилэтилкетон.

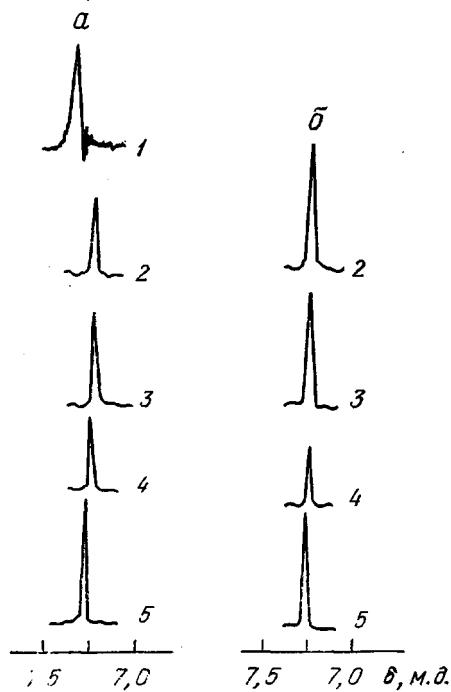


Рис. 1

Рис. 1. ПМР-спектры МА (1) и его смесей с ВЦГК (а) и ВМЦГК (б) в метилэтилкетоне при мольном соотношении 1:50 (2), 1:40 (3), 1:30 (4) и 1:20 (5)

Рис. 2. ПМР-спектры смесей ВХЦГК и МА в метилэтилкетоне при мольном соотношении ВХЦГК : МА = 40 : 1 (1), 30 : 1 (2) и 20 : 1 (3)

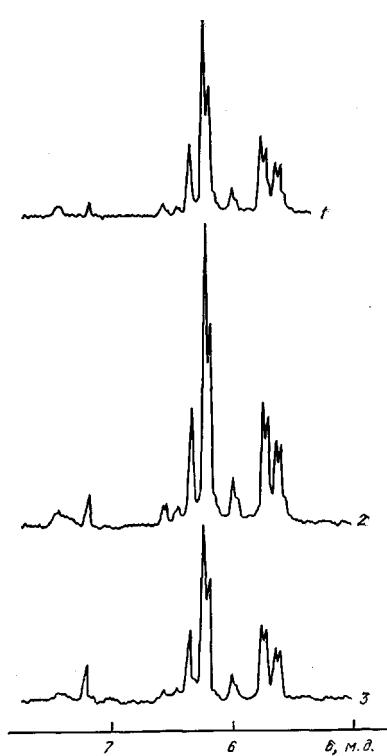
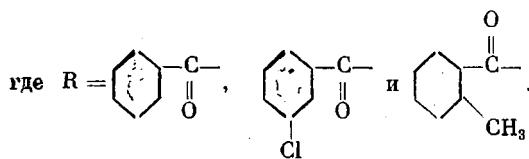
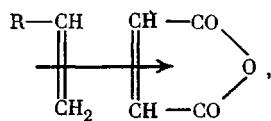


Рис. 2

Образование комплексов с переносом заряда между исследуемыми винилкетонами и МА подтверждается данными анализа спектров ПМР чистых мономеров и их смеси при различных соотношениях. Из данных рис. 1 и 2 следует, что синглет от протонов МА (акцептора) смещается в сильное поле, а сигналы протонов винильной группы винилкетонов — в слабое. Полученные данные свидетельствуют об образовании комплексов с переносом заряда между исходными мономерами



Наблюдаемые изменения хим. сдвигов протонов МА в смеси с винилкетонами при избытке последних позволили рассчитать константы равновесия образования комплексов  $K_c$  с использованием модифицированного уравнения Бенеши — Гильдебранда [7]. Значения  $K_c$ , найденные из графической зависимости  $1/\Delta_{\text{эксп}} \rightarrow 1/[\Delta]$  (рис. 3), для исследуемых пар мономеров соответственно равны:  $K_1 = 0,05 \pm 0,01$  для [ВЦГК...МА],  $K_2 = 0,11 \pm 0,02$  для [ВХЦГК...МА] и  $K_3 = 0,04 \pm 0,01$  для [ВМЦГК...МА].

Из сравнения полученных значений  $K_c$  видно, что  $\gamma$ -хлорциклогексильный заместитель увеличивает устойчивость комплекса с МА, а метильная

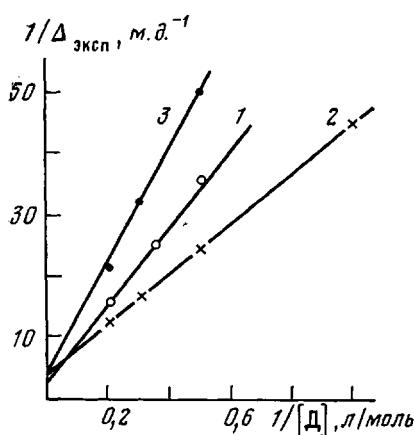


Рис. 3

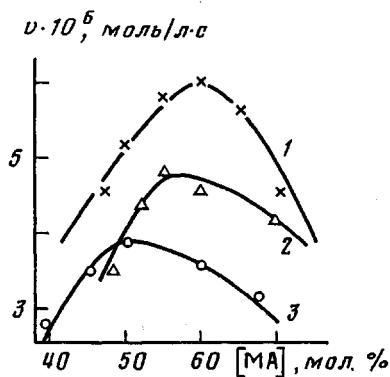


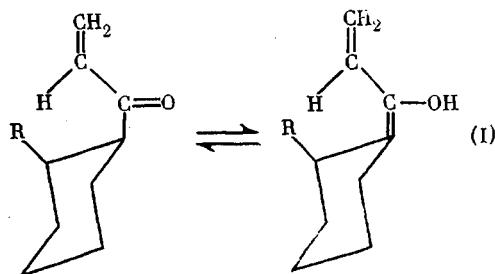
Рис. 4

Рис. 3. Графический метод определения констант комплексообразования  $K_c$  между винилкетонами ВЦГК (1), ВХЦГК (2) и ВМЦГК и МА (3).  $1/\Delta_0$  — отрезок, отсекаемый на оси ординат;  $\text{tg } \alpha = 1/\Delta_0 \cdot K_c$ ;  $[\text{Д}]$  — концентрация винилкетонов,  $\Delta_{\text{эксп}}$  — разность хим. сдвигов протонов свободного МА и в смесях его с винилкетонами ( $[\text{Д}] \gg [\text{МА}]$ )

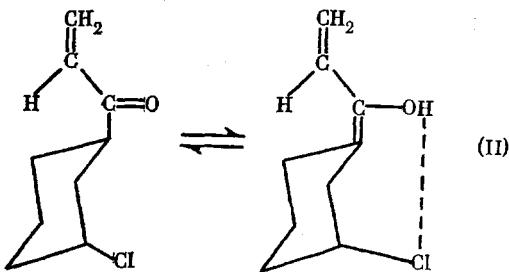
Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации ВЦГК с МА от состава мономерной смеси при суммарной концентрации мономеров  $[\text{M}] = 4,6$  (1), 3,8 (2) и 3,2 моль/л (3)

группа, введенная в  $\beta$ -положение циклогексанового кольца, незначительно уменьшает значения  $K_c$ . Эти данные позволяют предположить существование сопряжения между циклогексильными заместителями и кратной связью винильной группы в исследуемых мономерах, которое и оказывает заметное влияние на комплексообразование с МА.

Исходя из особенностей структуры исходных винилкетонов циклогексанового ряда, можно предположить о существовании кето-енольной тautomerии, обусловленной высокой подвижностью водородного атома в  $\alpha$ -положении цикла



где  $R = H, \text{CH}_3$ .

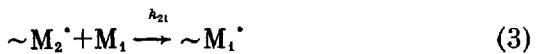


В ИК-спектрах винилкетонов (ВЦГК, ВМЦГК и ВХЦГК) наблюдается появление малоинтенсивных полос в виде дублета в области 3630  $\text{cm}^{-1}$

3550 см<sup>-1</sup>, характерных для межмолекулярно- (I) и внутримолекулярно- связанный (II) гидроксильной группы [8].

Можно полагать, что винилкетоны входят в состав комплексов с МА в виде структур I и II. Последняя, вероятно, и обусловливает их донорные свойства. При этом, по-видимому, енольная форма II дополнительно стабилизируется за счет образования внутримолекулярной связи —OH...Cl—, что увеличивает константу комплексообразования  $K_c = 0,11 \pm 0,01$  л·моль<sup>-1</sup>.

Сополимеризацию винилкетонов ( $M_1$ ) и МА ( $M_2$ ) можно характеризовать следующими реакциями роста цепи с учетом свободных и комплексно-связанных мономеров:



В условиях образования чередующегося сополимера уравнениями (2) и (4) можно пренебречь.

Экспериментальные кривые зависимости скорости сополимеризации от содержания МА, представленные на рис. 4, имеют экстремальный характер с заметным смещением максимумов в сторону уменьшения ВЦГК при разбавлении реакционной смеси.

Изменение положения максимумов с уменьшением суммарной концентрации мономеров можно объяснить участием в реакциях роста цепи как свободных, так и комплексно-связанных мономеров.

Для оценки количественного вклада комплексов в реакции роста цепи использовали кинетическое уравнение для условия максимума  $dv/d[M\text{A}] = 0$  при  $[M] = \text{const}$  [9]

$$a\alpha\beta_1 + b\alpha\beta_2 + c\alpha + d\beta_1 + e\beta_2 = f, \quad (7)$$

в котором

$$a = 2k[M_1][M_2], \quad b = k[M_1]^2 - [M_1][M_2],$$

$$c = [M_1], \quad d = \frac{k[M_2]^2 \cdot ([M_1] - [M_2])}{[M_1]}$$

$$e = -2k[M_2]^2, \quad f = [M_2]^2/[M_1],$$

$$\alpha = k_{21}/k_{12}, \quad \beta_1 = k_{2c}/k_{21}, \quad \beta_2 = k_{1c}/k_{12}$$

( $[M_1]$  и  $[M_2]$  — концентрации МА и ВЦГК в точке  $v_{\max}$ ).

Подставляя экспериментально найденные значения  $a=0,256$ ,  $b=0,0$ ,  $c=1,6$ ,  $d=0,0$ ,  $e=-0,256$  и  $f=1,6$  в уравнение (7) для трех положений  $v_{\max}$ , получаем следующую систему уравнений:

$$0,256\alpha\beta_1 + 1,6\alpha - 0,256\beta_2 = 1,6 \quad (8)$$

$$0,3558\alpha\beta_1 + 0,0381\alpha\beta_2 + 1,672\alpha - 0,0617\beta_1 - 0,4528\beta_2 = 2,7083 \quad (9)$$

$$0,5078\alpha\beta_1 - 0,0846\alpha\beta_2 + 1,84\alpha - 0,1904\beta_1 - 0,7617\beta_2 = 4,14, \quad (10)$$

аналитическое решение которых приводит к значению  $\alpha=6,59$ . Из полученного значения  $\alpha$  следует, что реакционная способность макрорадикала ~ВЦГК\* по отношению к мономеру МА меньше, чем ~МА\* к ВЦГК.

Использование найденного значения  $\alpha$  в уравнениях (8)–(10) приводит к системе линейных уравнений, решение которых по методу наименьших квадратов позволяет найти значения  $\beta_1=3,64$  и  $\beta_2=10,95$ .

Значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  свидетельствуют о большой вероятности присоедине-

ния комплексов к макрорадикалам  $\sim MA^\cdot$  и  $\sim BC\dot{K}^\cdot$ ; причем реакционная способность комплекса по отношению к макрорадикалу  $\sim MA^\cdot$  в 3 раза больше, чем по отношению к макрорадикалу, имеющему концевое звено  $BC\dot{K}^\cdot$ .

Найденные отношения констант скоростей элементарных реакций (1), (3), (5) и (6) свидетельствуют в пользу того, что реакционная способность мономеров увеличивается при их вхождении в комплекс.

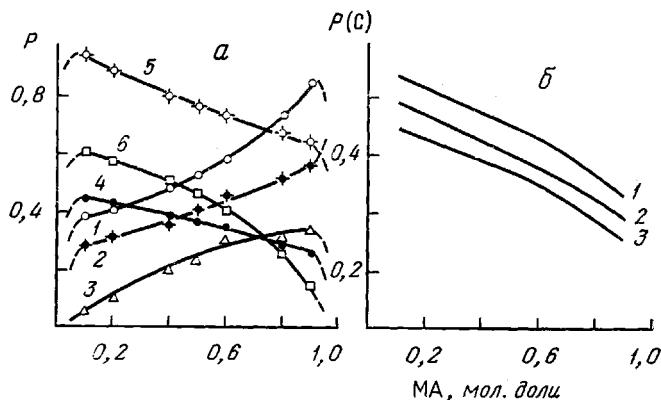


Рис. 5. Зависимость статистических параметров сополимеризации ВЦГК с МА от мольной доли МА в исходной мономерной смеси. а: 1 –  $P_{da}$ , 2 –  $P(A)$ , 3 –  $P(C)$ , 4 –  $P(C/A)$ , 5 –  $P_{ad}$  и 6 –  $P(C/D)$ ; [M] = 3,2 моль/л; б: [M] = 4,6 (1), 3,8 (2) и 3,2 моль/л (3)

Наблюдаемый «сдвиг максимума» скорости сополимеризации с изменением суммарной концентрации мономеров [M], а также найденные значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  позволяют рассчитать статистические параметры сополимеризации винилкетонов и МА с использованием известных уравнений [9]

$$P(C) = P(A) \cdot P(C/A) + P(D) \cdot P(C/D) \quad (11)$$

$$P(C/A) = \frac{\beta_1[C]}{\beta_1[C] + [D]}$$

$$P(C/D) = \frac{\beta_2[C]}{\beta_2[C] + [A]}$$

$$P(A) = \frac{[A]/([A] + \beta_2[C])}{[A]/([A] + \beta_2[C] + 1 - \beta_1[C]) / (\beta_1[C] + [D])}$$

$$P(D) = 1 - P(A)$$

$$P_{ad} = [D] / ([D] + \beta_1[C])$$

$$P_{da} = [A] / ([A] + \beta_2[C])$$

$$[C] = K_c ([A] - [C]) \cdot ([D] - [C]),$$

где  $P(C)$  – вероятность роста цепи присоединением комплекса  $BC\dot{K}^\cdot \dots MA$ ;  $P(C/A)$  и  $P(C/D)$  – условные вероятности присоединения комплекса к радикалам  $MA^\cdot$  и  $BC\dot{K}^\cdot$ ;  $P(A)$  и  $P(D)$  – вероятности образования макрорадикалов  $\sim MA^\cdot$  и  $\sim BC\dot{K}^\cdot$  соответственно;  $P_{ad}$  и  $P_{da}$  – вероятности переходов радикала  $MA^\cdot$  в радикал  $BC\dot{K}^\cdot$  и наоборот;  $[C]$  – концентрация комплекса  $BC\dot{K}^\cdot \dots MA$ .

Для оценки вышеуказанных вероятностей в широком диапазоне изменений мольных соотношений исходных мономеров построили графические зависимости  $P$  – [MA] при  $[M] = 3,2$  моль/л и  $P(C)$  – [MA] при  $[M] = 3,2, 3,8$  и  $4,6$  моль/л. Результаты проиллюстрированы на рис. 5.

Как следует из характера кривых рис. 5, а, вероятности  $P_{da}$ ,  $P(A)$  и  $P(C/A)$  растут с увеличением мольной доли МА в мономерной смеси, в то время как вероятности  $P(C)$ ,  $P_{ad}$  и  $P(C/D)$  уменьшаются.

Возрастание  $P(A)$  с увеличением содержания МА (кривая 2) объясняется тем, что  $\beta_1 > 1$ . При этом образовавшийся радикал роста  $\sim MA$  преимущественно присоединяет комплекс ВЦГК...МА, а в силу того, что  $\beta_2 \gg 1$ , радикал  $\sim VCGK^{\cdot}$  с большой вероятностью регенерируется. Повышение [ВЦГК] и [С] в смеси мономеров приводит к увеличению  $P_{da}$  (кривая 1) и соответственно к уменьшению  $P_{ad}$  (кривая 5).

По мере разбавления реакционной смеси и увеличения содержания МА в мономерной смеси вероятность роста цепи путем присоединения комплекса  $P(C)$  убывает (рис. 5, б) вследствие уменьшения концентрации комплекса ВЦГК...МА в исходной смеси. При этом положение  $v_{max}$  приближается к эквимольному составу мономеров, что связано с увеличением вероятности перехода ВЦГК в енольную форму, ответственную за реализацию чисто комплексного механизма роста цепи.

Полученные результаты позволяют заключить, что регулярно чередующийся рост цепи при radicalной сополимеризации ВЦГК с МА обусловлен переходом ВЦГК в енольную форму, способствующую образованию с МА комплексов с переносом заряда, и протекает по «смешанному» механизму при доминирующей роли комплексно-связанных мономеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Исмаилов А. Г., Расулов Н. Ш. Уч. записки АзГУ. Сер. хим., 1974, № 3, с. 48.
- Исмаилов А. Г., Расулов Н. Ш. Азерб. хим. ж., 1975, № 5, с. 86.
- Исмаилов А. Г., Расулов Н. Ш., Мовсум-заде А. А. Прогресс в химии и технологии олефинов: Тез. докл. республиканской конф. Баку: ВНИИОлефин, 1972.
- Исмаилов А. Г., Раев З. М., Мовсум-заде А. А., Расулов Н. Ш., Брыксина Л. В. Азерб. хим. ж., 1973, № 3, с. 114.
- Strzelecki L. Bull. Soc. Chim. France, 1967, № 8, p. 2659.
- Рзаев З. М., Брыксина Л. В., Кязимов Ш. К., Садых-заде С. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 259.
- Benesi H. A., Hildebrand J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 8, p. 2703.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
- Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.

Азербайджанский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
1.II.1982

Институт хлорорганического  
синтеза АН АзССР

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

#### EFFECT OF COMPLEX FORMATION IN RADICAL COPOLYMERIZATION OF SOME VINYL KETONES WITH MALEIC ANHYDRIDE

Rasulov N. Sh., Rzaev Z. M., Zubov V. P.

#### Summary

The formation of charge-transfer complexes between some vinyl ketones (vinylcyclohexyl ketone, vinyl- $\gamma$ -chlorocyclohexyl ketone and vinyl- $\beta$ -methylcyclohexyl ketone) and maleic anhydride has been found by PMR-spectroscopy method. The constants of complex formation for these donor-acceptor monomers were determined. The correlation between structural features of vinyl ketones of the cyclohexane range and their capacity to form complexes with maleic anhydride was shown. On the base of kinetic studies the «mixed» mechanism of formation of copolymer of equimolar composition was proposed. The quantitative contribution of charge-transfer complexes into the reaction of chain propagation was found demonstrating the predominant role of complex-binded monomers in copolymerization.