

УДК 541(183.12+64)

**ЭФФЕКТ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ  
В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ И РАДИКАЛЬНОЙ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСИЛКЕТОНОВ  
С ПРОИЗВОДНЫМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Рзаев З. М., Расулов Н. Ш., Медякова Л. В., Лезгиев Н. Ю.,  
Кулиева Э. Ю., Зубов В. П.**

Методами ИК- и ПМР-спектроскопии обнаружено образование комплексов с переносом заряда в мономерных системах винилциклогексилкетоны — производные малеиновой кислоты и установлено, что оно обусловлено кето-енольной таутомерией винилкетонов в присутствии электроноакцепторных мономеров малеинового ряда. Осуществлена радикальная сополимеризация при различных соотношениях мономеров и установлено образование чередующихся сополимеров. Протекание чередующейся сополимеризации объяснено влиянием енольной формы винилкетонов на их реакционную способность в радикальной сополимеризации с производными малеиновой кислоты. Исследовано фотохимическое превращение синтезированных сополимеров под действием УФ-облучения.

Сополимеризация винилкетонов алифатического и ароматического рядов с малеиновым ангидридом (МА) приводит к сополимерам нерегулярного строения [1], в то время как при сополимеризации винилциклогексилкетонов (ВЦГК) с МА [2—4] образуются сополимеры регулярно чередующегося строения эквимольного состава. Показано [2—4], что ВЦГК способны к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) с электроноакцепторными мономерами, в частности с МА. Было предположено, что причина этого — участие енольной формы ВЦГК в образовании КПЗ.

Цель настоящего сообщения — выявление общности кето-енольной таутомерии в реакциях образования КПЗ и чередующихся сополимеров ВЦГК с производными малеиновой кислоты, а также исследование фотопревращения синтезированных сополимеров.

Исходные ВЦГК — винил- $\alpha$ -метилциклогексилкетон (В- $\alpha$ -МЦГК), винил- $\beta$ -метилциклогексилкетон (В- $\beta$ -МЦГК), винил- $\alpha$ -хлорциклогексилкетон (В- $\alpha$ -ХЦГК), винил- $\delta$ -хлорциклогексилкетон (В- $\delta$ -ХЦГК) были синтезированы по методике [5] и после очистки двукратной перегонкой в присутствии 0,01% ингибитора (*n*-оксифениламин) имели следующие характеристики.

Мономер	ВЦГК	В- $\alpha$ -МЦГК	В- $\beta$ -МЦГК	В- $\alpha$ -ХЦГК	В- $\delta$ -ХЦГК
T. кип.	68°/0,666 кПа	78—82°/0,666 кПа	80—85°/0,666 кПа	116°/1,332 кПа	130°/1,332 кПа
$n_D^{20}$	1,4710	1,4730	1,4720	1,4970	1,4980
$d_4^{20}$	0,9301	0,9406	0,9436	1,0891	1,1112

МА очищали перекристаллизацией из хлороформа с последующей двукратной возгонкой в вакууме; т. пл. 52,8°.

N-Фенилмалеимид (N-ФМИ) был получен по известной методике [6] и перекристаллизован из насыщенного раствора в этиловом спирте; т. пл. 89—90°.

N-(*n*-толил)малеимид (N-ТМИ), N-(*n*-метоксифенил)малеимид (N-МФМИ) и N-(*n*-нитрофенил)малеимид (N-НФМИ) получены по методике [7], очищены перекристаллизацией из смеси бензола с бензином и имели температуры плавления 143—144, 148—150 и 162—164° соответственно.

Спектры ПМР сняты на приборах «Varian associates. Chart S-100» и «Tesla BS-487B» с рабочими частотами 100 и 80 МГц, внутренний стандарт — гексаметилдисульфид, растворитель — метилэтилкетон (МЭК).

Сополимеризацию мономеров проводили в среде МЭК в присутствии пероксида бензоила (0,1—0,5%) при 60°. Продукты реакции выделяли переосаждением метанолом, очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора *n*-гептаном с

последующей промывкой серным эфиром и высушивали под вакуумом при 40° до постоянного веса. Сополимеры растворимы в полярных и ароматических углеводородах.

Фотохимическое превращение тонких пленок сополимеров исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20 на различных стадиях УФ-облучения светом лампы ДРК-220 среднего давления 450 Вт.

Исследуемые винилкетоны по характеру сопряжения кратной связи с карбонильной группой относятся к классу типичных электроноакцепторных мономеров. Поэтому предположением об образовании донорно-акцепторных комплексов с участием  $\pi$ -электронов двойных связей ВЦГК (акцептор) и производными МА (акцентор) можно было бы пренебречь. Однако более детальное исследование структуры исходных винилкетонов и выявление факторов, обеспечивающих в определенных условиях их превращение в электронодонорную форму, позволяет раскрыть новые аспекты необычного случая радикальной чередующейся сополимеризации с их участием.

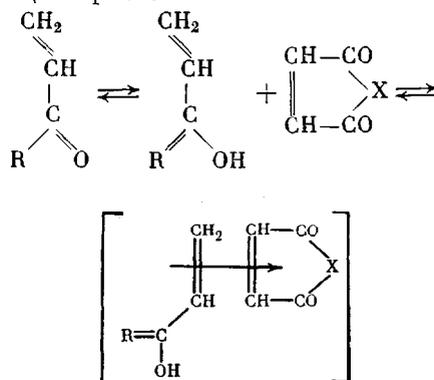
Благодаря подвижности атома водорода в  $\alpha$ -положении цикла молекула ВЦГК находится в равновесном состоянии кето- и енольной форм, в результате чего в ИК-спектре (рис. 1) наблюдается малоинтенсивный дублет в области 3610–3630  $\text{см}^{-1}$ , характерный для молекулярно связанной гидроксильной группы. Полоса поглощения при 1620  $\text{см}^{-1}$  соответствует группе  $\text{CH}_2\text{—CH}$ , а пики разной интенсивности при 1680 и 1700  $\text{см}^{-1}$  характеризуют поглощение карбонильных групп, находящихся соответственно в *транс*- и *цис*-положении по отношению к сопряженной кратной связи [8].

Добавление производных малеиновой кислоты — МА, N-ФМИ и N-ТМИ вызывает заметное изменение формы и значительное увеличение интенсивности дублета при 3610–3630  $\text{см}^{-1}$  вследствие стабилизации енольной формы, хотя в двух последних случаях этот эффект выражен слабее. Аналогичные изменения происходят в ИК-спектрах эквимольных смесей В- $\beta$ -МЦГК и В- $\delta$ -ХЦГК с МА.

В обычном спектре ПМР енольная форма ВЦГК не проявляется из-за перекрывания ее мощными и сложными сигналами от протонов циклогексанового кольца. Поэтому для обнаружения енольной формы был снят ПМР-спектр ВЦГК в присутствии парамагнитного реагента  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (частично фторированный лиганд — 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандион) (рис. 2). Как и следовало ожидать, введение  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  приводит к значительному сдвигу протона енольной формы в слабое поле с заметным уширением резонансной линии (3,1–3,4 м. д.).

Можно предположить, что енольное превращение претерпевают группы  $\text{C}=\text{O}$  *транс*-s-формы, так как в случае *цис*-s-конформации такой переход энергетически менее выгоден.

В связи с исчезновением сопряжения между кратной связью и карбонильной группой винильная группа енольной формы характеризуется более высокой электронной плотностью, благодаря которой ВЦГК и его производные способны к образованию КПЗ с производными малеиновой кислоты, такими как МА, N-ФМИ, N-ТМИ, N-МФМИ и N-НФМИ, относящиеся к мономерам акцепторного типа



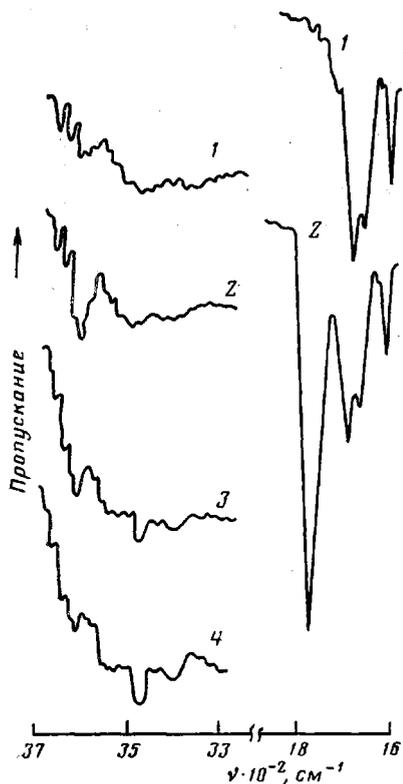


Рис. 1

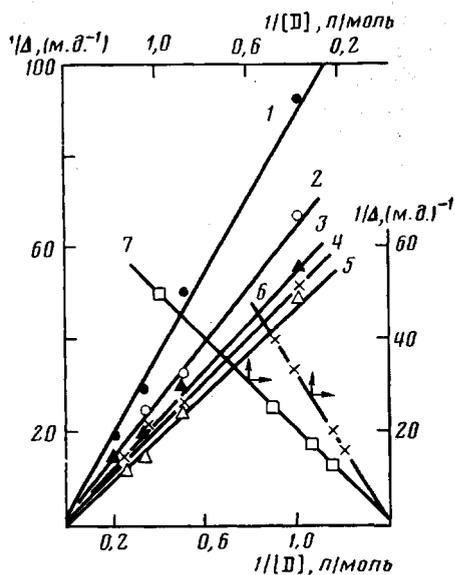


Рис. 3

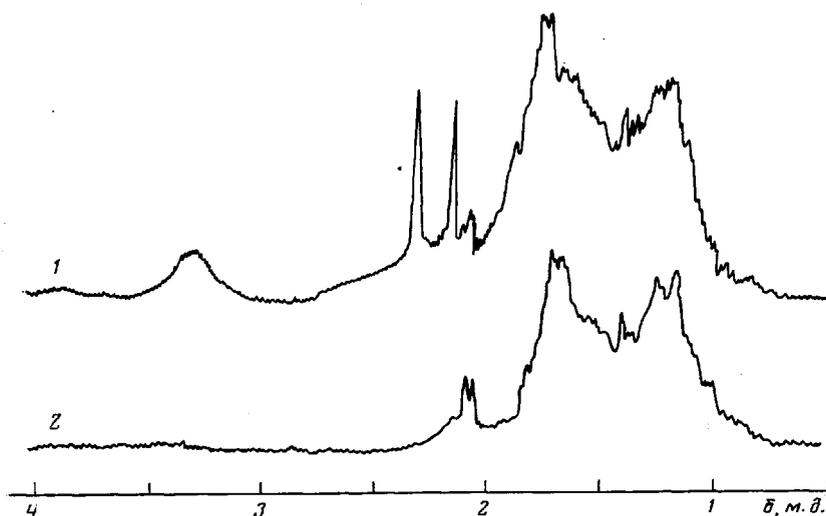
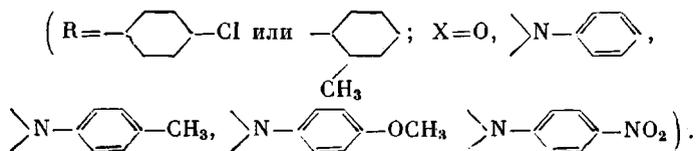


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ВЦГК (1) и смесей его с МА (2), N-ФМИ (3) и N-ТМИ (4). [ВЦГК] : [А] = 1,1; растворитель - хлороформ

Рис. 2. ПМР-спектры ВЦГК в присутствии (1) и в отсутствие  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (2)

Рис. 3. Зависимости  $1/\Delta$  от  $1/[D]$  для определения констант комплексообразования  $K_D$  в системах ВЦГК - производные малеиновой кислоты: N-ФМИ (1), N-ТМИ (2), МА (3), N-МФМИ (4), N-НФМИ (5); МА - винилкетоны: В- $\alpha$ -ХЦГК (6), В- $\delta$ -ХЦГК (7)



Образование КПЗ между винилкетонами циклогексанового ряда и производными малеиновой кислоты подтверждается данными анализа спектров ПМР свободных компонентов и их смесей.

Используя наблюдаемые смещения хим. сдвигов протонов производных малеиновой кислоты в их смесях с циклогексилвинилкетонами различной природы и функциональности, с помощью уравнения Кетелаара [9] при условии  $[D] \gg [A]$  из графической зависимости  $1/\Delta - 1/[D]$  (рис. 3) рассчитаны константы комплексообразования  $K_p$  для исследуемых пар мономеров (табл. 1).

Из сравнения табличных данных следует, что на величины  $K_p$  заметное влияние оказывает как электроноакцепторность производных малеиновой кислоты, так и наличие сопряжения между замещенным циклогексильным фрагментом и винильной группой.

На основании данных спектров ПМР, снятых при различных температурах, найдены значения  $K_p$  в интервале температур 25–60°.

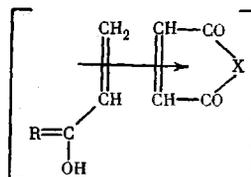
$T^\circ$	25	40	50	60
$K_p$ , л/моль	0,050	0,071	0,083	0,092

Наблюдаемую аномалию в изменении констант комплексообразования можно объяснить увеличением доли енольной формы ВЦГК при повышении температуры.

На базе полученных экспериментальных данных и исходя из особенностей структуры винилкетонс циклогексанового ряда можно полагать, что кето-енольная таутомерия обусловлена высокой подвижностью атома

Таблица 1

Значения констант равновесия образования комплексов  $K_p$  винилциклогексилкетонс с производными малеиновой кислоты



R	X	$K_p^*$ (25°), л/моль
Циклогексил	-O-	0,05±0,01 (0,075±0,015)
$\alpha$ -Метилциклогексил	-O-	0,001
$\beta$ -Метилциклогексил	-O-	0,042±0,01
$\alpha$ -Хлорциклогексил	-O-	0,0066
$\delta$ -Хлорциклогексил	-O-	0,11±0,02 (0,18±0,02)
Циклогексил		0,021±0,002 (0,042±0,005)
		0,018±0,003 (0,035±0,0025)
		0,014±0,001 (0,026±0,003)
		0,027±0,002 (0,052±0,005)
$\beta$ -Метилциклогексил		0,023±0,002
$\delta$ -Хлорциклогексил		0,071±0,005
$\delta$ -Хлорциклогексил		0,055±0,004

\* В скобках приведены значения  $K_p$  при 45°.

водорода в  $\alpha$ -положении цикла, а в состав межмолекулярных комплексов с производными малеиновой кислоты они входят в виде енольной формы s-транс-конформации.

В табл. 2 представлены данные по комплексно-радикальной сополимеризации винилкетонс с производными малеиновой кислоты и приведены некоторые характеристики синтезированных сополимеров.

Видно, что во всех представленных случаях образуются чередующиеся сополимеры состава, близкого к 1 : 1.

Зависимости скоростей сополимеризации от составов мономерных смесей при  $[M] = \text{const}$  описываются кривыми, имеющими максимум значения скорости, что также характерно для чередующейся сополимеризации (рис. 4).

Полученные экспериментальные результаты могут быть интерпретированы с учетом возможности присоединения свободных и комплексно-связанных мономеров к растущим макрорадикалам. В этой связи к исследуемым системам, в которых один из мономеров не гомополимеризуется, было применено уравнение Зейнера — Литта [10], позволившее найти отношения констант скоростей присоединения свободных мономеров и КПЗ к одноименным макрорадикалам, и показать значительное возрастание реакционной способности КПЗ (на несколько порядков) по сравнению со свободными мономерами.

Синтезированные чередующиеся сополимеры с хромофорными кетонными группами в боковых цепях представляют интерес с точки зрения создания эффективных фоточувствительных материалов для ряда прогрессивных отраслей техники. В этой связи проведено фотохимическое превращение сополимеров ВЦГК — МА, ВЦГК — N-ФМИ, В- $\delta$ -ХЦГК — МА и В- $\delta$ -ХЦГК — N-ФМИ под действием УФ-света.

В ИК-спектре сополимера ВЦГК — МА наблюдаются заметные изменения, связанные с появлением и увеличением интенсивности полос поглощения  $1650$  ( $\nu_{C=C}$ ) и  $1745$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$  сложноефирная) при одновременном уменьшении интенсивности группы  $C=O$  кетона ( $1705$   $\text{см}^{-1}$ ) и ангидридной группы ( $1780$  и  $1850$   $\text{см}^{-1}$ ). Аналогичные изменения наблюдали в ИК-спектрах сополимера В- $\delta$ -ХЦГК — МА при существенном уменьшении интенсивности полос поглощения связи  $C-Cl$  ( $695$  и  $740$   $\text{см}^{-1}$ ).

Использование отношения интенсивностей  $m$  характерных полос поглощения и минимально изменяющейся полосы  $1375$   $\text{см}^{-1}$  позволяет проил-

Таблица 2

Комплексно-радикальная сополимеризация винилциклогексилкетонс ( $M_1$ ) с производными малеиновой кислоты ( $M_2$ ) (Растворитель — МЭК, инициатор — ПБ (0,5%),  $[M]=1$  моль/л,  $60^\circ$ )

Смесь	Состав реакционной смеси, мол. %		Кислотное число, мг КОН/г	N (Cl), %	Состав сополимера, мол. %		$[\eta]$ (бензол, $25^\circ$ ), дл/г	$T$ размягч $^\circ$	Константы сополимеризации
	$[M_1]$	$[M_2]$			$[m_1]$	$[m_2]$			
ВЦГА — МА	25	75	478	—	49,68	50,32	0,17	124—129	$r_{1c}=0,007$ $r_{1c_1}=0,020$ $r_{1c_2}=0,008$
	50	50	466	—	50,79	49,21			
	75	25	464	—	50,94	49,06			
ВЦГК — N-ФМИ	30	70	—	4,13	48,35	51,65	0,10	150—155	$r_{1c}=0,005$ $r_{1c_1}=0,010$ $r_{1c_2}=0,009$
	50	50	—	4,47	50,25	49,75			
	70	30	—	4,64	54,12	45,88			
ВЦГК — N-ТМИ	30	70	—	3,91	47,64	52,36	0,09	152—157	$r_{1c}=0,002$ $r_{1c_1}=0,010$ $r_{1c_2}=0,019$
	50	50	—	4,27	50,45	49,55			
	70	30	—	4,47	55,21	44,79			
В- $\delta$ -ХЦГК — МА	30	70	368	(14,10)	47,06	52,94	0,11	116—120	$r_{1c}=0,016$ $r_{1c_1}=0,004$ $r_{1c_2}=0,006$
	50	50	415	(13,12)	50,15	49,85			
	70	30	436	(12,53)	55,44	44,56			

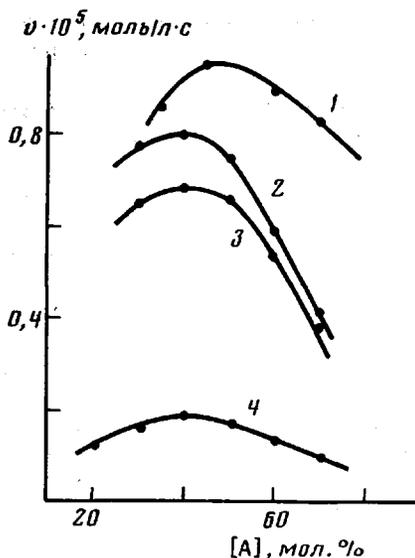


Рис. 4

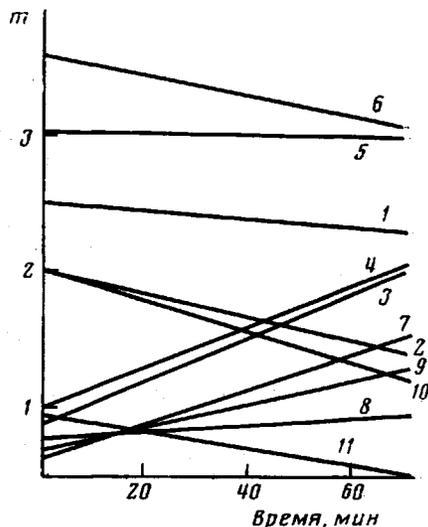


Рис. 5

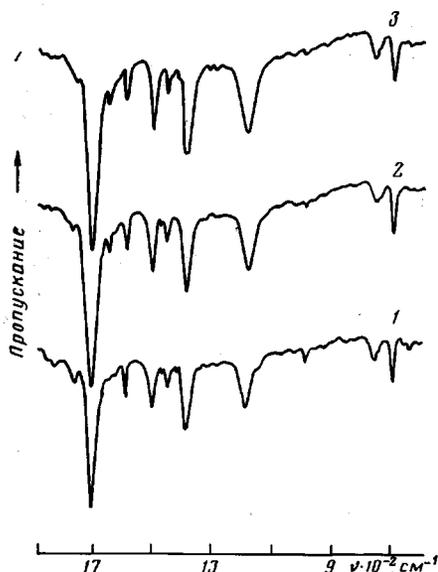


Рис. 6

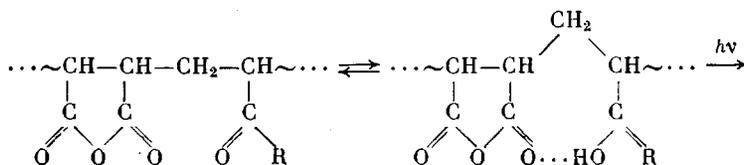
Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации винилциклогексидкетон с производными малеиновой кислоты от состава реакционной смеси ( $[M]=2,0$  моль/л,  $[PB]=0,5\%$ ): 1 - ВЦГК - МА, 2 - ВЦГК - N-ФМИ, 3 - ВЦГК - N-ТМИ, 4 - В-δ-ХЦГК - МА

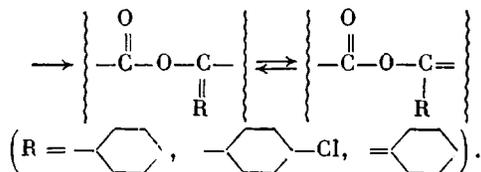
Рис. 5. Зависимость относительных интенсивностей полос поглощения  $m$  от продолжительности облучения сополимеров ВЦГК - МА (1, 3, 5, 7, 9) и В-δ-ХЦГК - МА (2, 4, 6, 8, 11): 1, 2 - 2860, 3, 4 - 1735, 5, 6 - 1705, 7, 8 - 1650, 9 - 1200, 10 - 985 и 11 - 740  $\text{см}^{-1}$

Рис. 6. ИК-спектры сополимера ВЦГК - N-ФМИ до (1) и после облучения УФ-светом в течение 30 (2) и 60 мин (3)

люстрировать изменения, происходящие в спектрах. Как видно из характера прямых рис. 5, наиболее существенное изменение интенсивности полос соответствует карбонильным группам, кратной связи ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2$  ( $2860 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{Cl}$  ( $740 \text{ см}^{-1}$ ).

Характер наблюдаемых изменений, в частности заторможение вращательной и колебательной подвижности основных и боковых цепей макромолекул, а также переход в нерастворимую форму тонких пленок сополимера после облучения УФ-светом позволяют предположить преимущественно фотохимическое структурирование макромолекул с образованием поперечных ненасыщенных сложноэфирных группировок через стадию промежуточного образования енольной формы





В отличие от сополимеров ВЦГК – МА и В-δ-ХЦГК – МА чередующийся сополимер винилкетона с N-ФМИ под действием УФ-облучения подвергается в основном фотодеструктивным реакциям, что подтверждается растворимостью экспонированных пленок сополимера и увеличением интенсивности основных полос поглощения (рис. 6), связанных с повышением подвижности функционально замещенных фрагментов.

Результаты проведенного исследования показывают, что ВЦГК и некоторые его производные представляют собой новый класс мономеров, способных образовывать чередующиеся сополимеры с акцепторными мономерами малеинового ряда, чувствительных к УФ-облучению и пригодных в качестве основы для создания фоточувствительных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Strzeleski L.* // Bull. Soc. Chim. France. 1967. № 8. P. 2659.
2. *Расулов Н. Ш., Рзаев З. М., Зубов В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. P. 1490.
3. *Расулов Н. Ш., Медякова Л. В., Лезгиев Н. Ю., Рзаев З. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 247.
4. *Исмаилов А. Г., Рзаев З. М., Мовсум-заде А. А., Расулов Н. Ш., Брыксина Л. В.* // Азерб. хим. журн. 1973. № 3. С. 114.
5. *Мехтиева С. Д., Исмаилов А. Г., Сафаров Г. И.* // Азерб. хим. журн. 1963. № 5. С. 17.
6. *Светличный В. М., Калниньш К. К., Кудрявцев В. В., Котон М. М.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 612.
7. *Кретов А. Е., Кульчицкая Н. Е.* // Журн. орган. химии. 1956. Т. 26. № 1. С. 208.
8. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. С. 318.
9. *Ketelaar J. A. A., Stolpe C., Goudsmit A., Dzcibas W.* // Rec. trav. Chim. 1952. V. 71. № 10. P. 1104.
10. *Seiner J. A., Litt M. H.* Macromolecules. 1971. 4. № 3. P. 308.

Институт хлороорганического  
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию  
20.VII.1985

Азербайджанский технологический  
институт

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

#### EFFECT OF KETOENOL TAUTOMERISM IN COMPLEX FORMATION AND RADICAL COPOLYMERIZATION OF VINYL CYCLOHEXYL KETONES WITH MALEIC ACID DERIVATIVES

Rzaev Z. M., Rasulov N. Sh., Medyakova L. V., Lezgiev N. Yu.,  
Kulieva E. Yu., Zubov V. P.

#### Summary

The formation of the charge-transfer complexes in vinylcyclohexyl ketones – maleic acid derivatives monomeric systems has been studied using IR- and PMR-spectroscopy methods and its relation with ketoenol tautomerism of vinyl ketones in the presence of electron-acceptor monomers of the maleic range has been shown. Radical copolymerization was performed for various monomers ratios and formation of alternating copolymers was observed. The alternating character of copolymerization was explained by the effect of the enol form of vinyl ketones on their reactivity in radical copolymerization with maleic acid derivatives. Photochemical transformation of synthesized copolymers under the action of UV-irradiation was studied.