

УДК 541.64.539.199

**ВЗАИМОСВЯЗЬ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ
ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ
В РЕАКЦИЯХ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

Смирнов А. И., Петрова Т. Л., Ратовский Г. В.,
Шиверновская О. А., Калабина А. В., Зубов В. П.

Проведено кинетическое исследование механизма чередующейся радикальной сополимеризации виниловых эфиров фенола и *n*-метоксифенола с малеиновым ангидридом. С помощью методов ИК-, ЯМР-спектроскопии и квантовой химии показано, что комплексообразование виниловых эфиров с малеиновым ангидридом протекает с участием плоского и неплоского конформеров. В случае винилового эфира *n*-метоксифенола образование комплекса осуществляется за счет π -системы бензольного кольца в обеих конформациях, что приводит к понижению реакционной способности мономеров в реакции сополимеризации. В комплексообразовании малеинового ангидрида с неплоской конформацией винилфенилового эфира участвует π -система винилоксигруппы, что способствует увеличению реакционной способности мономера.

При исследовании механизма чередующейся сополимеризации винилфенилового эфира (ВФЭ) с малеиновым ангидридом (МА) нами было установлено, что чередование мономерных звеньев обусловлено присоединением к растущему макрорадикалу как свободных мономеров, так и их комплексов [1]. С помощью детального кинетического анализа показано увеличение реакционной способности двойных связей ВФЭ и уменьшение в МА по сравнению со свободными мономерами при образовании донорно-акцепторного (ДА) комплекса. Известно [2], что химические свойства винилариловых эфиров в значительной мере определяются особенностями $p-\pi$ -сопряжения эфирного кислорода с каждым из ненасыщенных фрагментов и характером их взаимодействия через гетероатом. При этом реакционная способность винилоксигруппы в эфирах зависит от взаимодействия винильной группы с бензольным кольцом и от природы заместителя в фенильном ядре. Таким образом, введение донорного заместителя в *пара*-положение бензольного кольца должно влиять на ДА-взаимодействие с МА и приводить к возможному изменению реакционной способности мономеров и механизма чередующейся сополимеризации по сравнению с незамещенным эфиром.

С целью изучения влияния донорного заместителя на реакционную способность винилариловых эфиров и механизм сополимеризации было проведено кинетическое исследование реакции МА с виниловым эфиром *n*-метоксифенола (ВЭМФ) и детальное исследование процесса комплексообразования МА с ВФЭ и ВЭМФ.

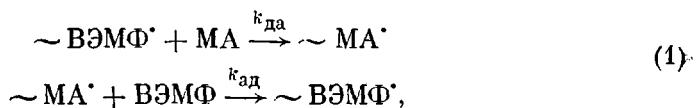
Исходный ВЭМФ синтезировали и очищали по известной методике [3]. МА, ДАК очищали по методикам, приведенным в работе [1]. Используемые растворители очищали по общепринятым методикам. Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрически на начальных стадиях превращения в присутствии ДАК при $60 \pm 0,1^\circ$ в смеси растворителей хлороформ — ацетонитрил. В качестве осадителя использовали гексан; выделенные сополимеры обрабатывали известным способом. ИК-спектры получали на спектрометре «Perkin — Elmer» в миクロслое. Для изучения интегральной интенсивности полос валентных колебаний винилоксигруппы записывали спектры в области 1600 — 1670 см^{-1} . Интегральные интенсивности измерены прямым интегрированием.

Квантово-химические расчеты выполнены методом ППДП/С, ППДП/2 и МПДП для основного состояния винилариловых эфиров. Рассчитана плоская форма молекулы, в которой плоскость бензольного кольца совпадает с плоскостью винилоксигруппы, и неплоская, характеризующаяся поворотом бензольного кольца ($\sim 90^\circ$) относительно плоскости С—О—С. В расчетах использовали параметры, указанные в работе [4]; геометрия для расчета дана в работе [5].

Изучение состава продуктов сополимеризации ВЭМФ с МА показало, что, как и в случае ВФЭ [6], образуются сополимеры эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси. Вычисленные значения констант сополимеризации по методике [7] составляют $r_1=0\pm 0,0021$ (ВЭМФ) и $r_2=0\pm 0,03$ (МА); они свидетельствуют об образовании чередующихся сополимеров. Термодинамические характеристики ДА-комплекса ВЭМФ с МА, определенные нами с помощью УФ- и ПМР-спектроскопии равны: $K_p^{25^\circ}=0,38\pm 0,02$ л/моль (УФ), $-\Delta H^\circ=19,6\pm 0,7$ кДж/моль (ПМР), $\Delta S^\circ=59,5\pm 0,5$ Дж/моль·град (ПМР). Термодинамические характеристики для комплекса ВФЭ — МА приведены в работе [8]. K_p , ΔH° и ΔS° комплексов винилариловых эфиров с МА увеличиваются при переходе от ВФЭ к ВЭМФ. Вследствие этого следовало бы ожидать возрастания реакционной способности мономеров в чередующейся сополимеризации и увеличения вклада комплексного механизма в реакцию роста полимерной цепи.

Известно, что порядок реакции по произведению концентраций мономеров n при свободномономерном механизме чередующейся сополимеризации равен 0,5. При варьировании концентрации эфира в мономерной смеси от 0,4 до 0,97 мол. долей и суммарной концентрации мономеров от 1,0 до 3,0 моль/л для системы ВЭМФ — МА независимо от соотношения мономеров в исходной смеси $n=0,5$. В то же время авторы работ [9, 11] полагают, что образование чередующихся сополимеров может определяться комплексообразованием мономеров с макрорадикалами, образовавшимися на стадии, предшествующей элементарному акту роста цепи. В данном случае порядок реакции по концентрации одного из мономеров при фиксированном соотношении исходных компонентов должен изменяться в пределах от 0 до 1. При свободномономерном присоединении компонентов он будет равен единице. При образовании мономерных ДА-комплексов в изучаемой системе естественно предполагать возможность ДА-взаимодействия макрорадикала с соответствующим мономером. С этой целью был определен порядок реакции по концентрации ВЭМФ. Несмотря на широкое изменение соотношения мономеров в пределах ошибки эксперимента порядок по изменению концентрации ВЭМФ не изменяется и равен единице. Однако при исследовании чередующейся сополимеризации ВФЭ с МА при $n=0,5$ в реакции роста цепи наблюдается присоединение к растворенному макрорадикалу как свободных мономеров, так и их комплексов [1].

Для определения механизма реакции ВЭМФ с МА была исследована зависимость скорости реакции v от состава мономерной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров. Экспериментальные кривые $v=f(M_d)$, где M_d — мольная доля ВЭМФ, имеют экстремальный характер, максимум которых в отличие от системы ВФЭ — МА наблюдается при соотношении мономеров ВЭМФ : МА = 0,9 : 0,1 независимо от суммарной концентрации мономеров в пределах 1–3 моль/л (рис. 1). Полученные данные при изучении кинетики сополимеризации и значение порядка реакции по произведению концентрации ВЭМФ с МА позволяют предполагать, что реакция роста цепи осуществляется за счет последовательного присоединения мономеров



где $k_{\text{да}}$ и $k_{\text{ад}}$ — константы скорости роста при реакции со свободными молекулами мономеров.

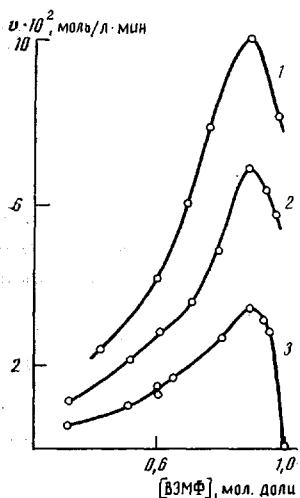


Рис. 1

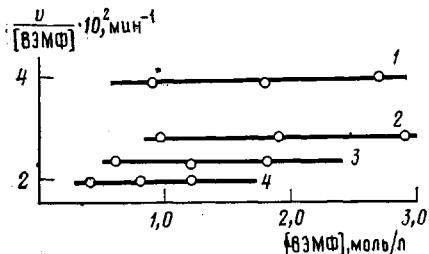
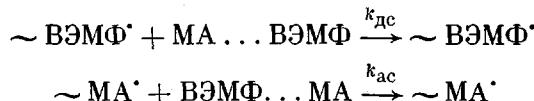


Рис. 2

В противном случае при значительном вкладе в образование чередующихся сополимеров мономерных комплексов



(k_{dc} и k_{ac} — константы скорости элементарных реакций присоединения комплекса к макрорадикалам, оканчивающихся звеном донорного и акцепторного мономера соответственно) наблюдалось бы либо изменение положения v_{\max} на кривых $v=f(M_\alpha)$ при разбавлении (система ВФЭ—МА) [1], либо значение v_{\max} соответствовало бы соотношению мономеров 1 : 1 независимо от начальной суммарной концентрации (система винилбутиловый эфир (ВБЭ) — МА [10]).

Для подтверждения последовательного механизма реакции сополимеризации ВЭМФ с МА была использована кинетическая схема, предложенная в работе [11], согласно которой уравнение скорости сополимеризации v можно выразить в виде

$$v = \frac{v_u^{1/2}}{k_0^{1/2}} \frac{k_{ad} \cdot k_{da} \alpha}{k_{ad} + \alpha k_{da}} [M] + \frac{v_u^{1/2}}{k_0^{1/2}} \frac{(\alpha k_{da} \cdot k_{ac} + k_{ad} \cdot k_{dc}) K \alpha}{k_{ad} + \alpha k_{da}} [M]^2 \quad (2)$$

где

$$\frac{v}{[M]} = a + b [M] \quad \text{при } \alpha = \frac{[MA]}{[VEMF]} \quad (3)$$

Для построения графической зависимости (3) использовали экспериментальные данные, представленные на рис. 1. Независимо от соотношения мономеров в исходной смеси ($\alpha=0,03; 0,11; 0,66$ и $1,5$) зависимость

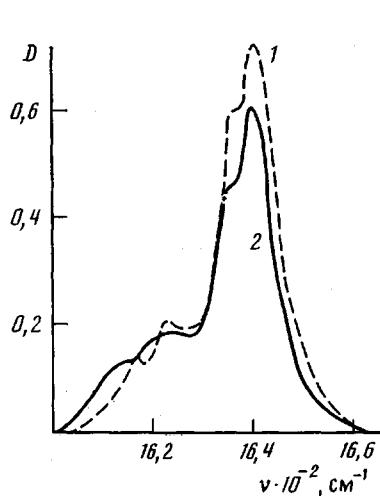


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ВЭМФ с МА от состава исходной смеси при $[VEMF] + [MA] = 3,0$ (1); 2,0 (2) и 1,0 моль/л (3). $[DAK] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость $v/[VEMF]$ от концентрации ВЭМФ при сополимеризации с МА при $\alpha=0,11$ (1); 0,03 (2); 0,66 (3) и 1,5 (4)

Рис. 3. Изменение контура ИК-полос ВФЭ при комплексообразовании с МА. 1 — ВФЭ, 2 — ВФЭ+МА

$v/[M_d] = f([M_d])$ представляет прямые линии, параллельные оси абсцисс (рис. 2), что возможно только в случае

$$b = \frac{v_{\text{н}}^{1/2}}{k_0^{1/2}} \frac{(ak_{\text{да}} \cdot k_{\text{ас}} + k_{\text{ад}} \cdot k_{\text{дс}}) K\alpha}{k_{\text{ад}} + ak_{\text{да}}} = 0$$

Выполнение равенства $v/[M_d] = a$ возможно только в случае значительно больших значений $k_{\text{ад}}$ и $k_{\text{да}}$ по сравнению с константами присоединения комплекса $k_{\text{ас}}$ и $k_{\text{дс}}$, так как константа равновесия ДА-комплекса ВЭМФ – МА не равна нулю.

В случае протекания роста цепи по схеме (1) концентрация донорного мономера в исходной смеси, при которой достигается максимальная скорость реакции, связана с константами перекрестного роста цепи соотношением [12]: $\left(\frac{1 - N_d}{N_d}\right)^2 = \frac{k_{\text{ад}}}{k_{\text{да}}}$, где N_d – мольная доля донорного мономера.

С помощью экспериментально определенного содержания донорного мономера (рис. 1), соответствующего максимальному значению скорости реакции, было определено соотношение $k_{\text{ад}}/k_{\text{да}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$, низкая величина которого свидетельствует о большей реакционной способности \sim ВЭМФ по отношению к МА, чем \sim МА к свободному ВЭМФ.

Данные, полученные при изучении механизма чередующейся сополимеризации ВЭМФ с МА свидетельствуют о свободномономерном механизме роста цепи несмотря на значительную концентрацию комплексов в исходной смеси. Следовательно, увеличение прочности комплекса МА с ВЭМФ по сравнению с ВФЭ не только не приводит к ожидаемому увеличению относительной реакционной способности комплекса мономеров, но и значительно понижает ее. Введение в *пара*-положение группы $-\text{OCH}_3$ существенно не изменяет вклад винилоксигруппы в высшую занятую молекулярную орбиталь (**ВЗМО**) эфира для плоской конформации молекулы (таблица). Таким образом, изменение реакционной способности ВЭМФ по сравнению с ВФЭ не связано с изменением электронной структуры мономера и ДА-комплекса.

В работе [13] было доказано существование как плоского, так и неплоского конформеров для ВФЭ и ВЭМФ. Естественно возникает вопрос: какое влияние на процесс комплексообразования с МА, а, следовательно, и на реакционную способность мономеров оказывает винилоксигруппа эфиров с учетом их конформационного строения?

С целью определения вклада винилоксигруппы и бензольного кольца в ДА-взаимодействие с МА было проведено квантово-химическое изучение ВЗМО конформеров ВФЭ и ВЭМФ и исследование изменения ИК-спектров ВЭМФ и ВФЭ под действием МА.

В ИК-спектрах ВФЭ в области валентных колебаний винилоксигруппы (1600 – 1650 см^{-1}) наблюдаются полосы поглощения 1640 см^{-1} (ν_1), 1621 см^{-1} (ν_2) и 1615 см^{-1} (ν_3) (рис. 3). Согласно данным работы [13], полосы с частотами ν_2 и ν_3 соответствуют неплоскому конформеру, который характеризуется значительным поворотом бензольного кольца ($\sim 90^\circ$) относительно плоскости $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Полоса $\nu_1 = 1640 \text{ см}^{-1}$ соответствует плоскому конформеру, в котором бензольное кольцо и винильная группа лежат в плоскостях, близких к плоскости $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, причем *S*-*цис*-ориентация связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ практически не реализуется из-за стерических эффектов.

Суммарная интенсивность A данных полос уменьшается по сравнению с винилалкиловым эфиром, что свидетельствует об ослаблении *p*–*п*-взаимодействия между эфирным кислородом и винильной группой. При введении в *пара*-положение к винилоксигруппе донорного заместителя (OCH_3) наблюдается смещение полос ν_1 и ν_2 в низкочастотную область с одновременным увеличением их интегральных интенсивностей. Подобное изменение A_1 и A_2 в ВЭМФ обусловлено увеличением *p*–*п*-сопряжения между винильной группой и эфирным кислородом благодаря конку-

Результаты расчета молекул ВФЭ и ВЭМФ

Молекула	Метод расчета	Молекулярная орбиталь (МО)	E _{МО} , эВ	Парциальные вклады (%) фрагментов в МО				Заряды на фрагментах			
				CH ₂ =CH	O	Ph	OC ₂ H ₅	CH ₂ =CH	O	Ph	OC ₂ H ₅
ВФЭ ($\phi=0^\circ$)	ППДП/2	B3MO(1)	-11,930	17,95	30,53	54,52	-	0,0876	-0,2010	0,1135	-
	МПДП	B3MO(1)	-8,816	29,23	19,51	54,26	-	0,1107	-0,2123	0,1016	-
	ППДП/C	B3MO(1)	-9,306	18,51	13,31	68,17	-	-	-	-	-
	ППДП/C	B3MO(2)	-10,022	0,53	0,00	99,74	-	-	-	-	-
	ППДП/C	NBMO	-0,613	5,05	0,11	94,84	-	-	-	-	-
ВФЭ ($\phi=90^\circ$)	ППДП/2	B3MO(1)	-12,630	32,85	34,80	32,35	-	0,0878	-0,2109	0,1228	-
	МПДП	B3MO(1)	-9,289	76,43	24,25	2,32	-	0,1091	-0,2346	0,1255	-
	ППДП/C	B3MO(1)	-9,663	1,26	3,56	95,18	-	-	-	-	-
	ППДП/C	B3MO(2)	-9,946	52,53	10,86	36,61	-	-	-	-	-
	ППДП/C	NBMO	-0,620	0,95	0,03	99,02	-	-	-	-	-
ВЭМФ ($\phi=0^\circ$)	ППДП/2	B3MO(1)	-11,165	8,18	20,15	56,49	15,18	0,0841	-1,2009	0,2294	-0,1125
	ППДП/C	B3MO(1)	-8,951	10,05	10,39	72,59	6,96	-	-	-	-
	ППДП/C	B3MO(2)	-10,042	1,34	0,02	98,54	0,10	-	-	-	-
	ППДП/C	NBMO	-0,629	1,28	0,00	98,62	0,10	-	-	-	-
ВЭМФ ($\phi=90^\circ$)	ППДП/2	B3MO(2)	-11,651	3,19	7,31	67,80	21,70	0,0838	-0,2099	0,2370	-0,1110
	ППДП/C	B3MO(1)	-9,202	1,07	2,96	83,38	12,59	-	-	-	-
	ППДП/C	B3MO(2)	-9,923	64,01	13,54	22,42	0,03	-	-	-	-
	ППДП/C	NBMO	-0,643	0,85	0,02	99,10	0,03	-	-	-	-

рирующему взаимодействию между донорным заместителем и бензольным кольцом.

Отношения интегральных интенсивностей полос v_1 и v_2 (A_1/A_2), v_1 и v_3 (A_1/A_3) изменяется от температуры и зависит от соотношения конформеров в эфирах (отношение A_2/A_3 постоянно). Как показано в работе [13], содержание плоского конформера в ВФЭ в среде дибутилового эфира при 20° составляет $\sim 77\%$, а введение метоксигруппы в *пара*-положение ВФЭ понижает долю плоского конформера до $\sim 64\%$.

Наличие двух конформаций в винилариловых эфирах приводит к возможности образования ДА-комплекса МА с одним из конформеров или с тем и другим.

Поэтому была предпринята попытка обнаружить изменение конформационного состава ВФЭ и ВЭМФ при их комплексообразовании с МА. Если комплексообразование с определенным конформером энергетически выгоднее, его доля должна увеличиваться и соответственно будет меняться соотношение интенсивностей A_1/A_2 и A_1/A_3 .

В настоящей работе измеряли площадь контура полосы $v_1(A_1)$ и суммарную площадь контура v_2 и v_3 (A_2+A_3). Показателем соотношения конформеров служило отношение $(A_2+A_3)/A_1$. В чистом ВФЭ оно составляло 0,275, а для МА с ВФЭ (мольное отношение МА : ВФЭ = 1 : 1,66) его значение увеличилось до 0,350. При этом происходит низкочастотное смещение и уширение полос v_2 и v_3 (рис. 3). Относительный рост интенсивности полос v_2 и v_3 свидетельствует о том, что при комплексообразовании часть молекул из плоской конформации переходит в неплоскую вследствие большей энергетической выгодности комплексообразования с неплоским конформером. Однако, как показано в работе [8], изменение $\delta^{13}\text{C}$ как бензольного кольца, так и винильной группы при ДА-взаимодействии с МА свидетельствует о том, что возможно комплексообразование и с плоской конформацией молекулы эфира. В противном случае наблюдалось бы изменение $\delta^{13}\text{C}$ только на одном из донорных центров ВФЭ.

Изучение ИК-спектров чистого ВЭМФ и его смеси с МА (МА : ВЭМФ = 1 : 1,27) показывает, что отношение интенсивностей $(A_2+A_3)/A_1$ практически совпадает в обоих случаях и составляет соответственно 0,500 и 0,483 (расхождение на 3,5% находится в пределах точности определения данного параметра $\pm 5\%$). Для аналогичного сопоставления в среде хлороформа эти отношения совпали с точностью до 1,5%. Постоянство отношений интегральных интенсивностей свидетельствует о том, что энергия комплексообразования МА с обеими формами конформеров очень близка. Возможно, природа образовавшихся комплексов практически не отличается, если основным донорным центром является фенилметоксильный фрагмент, что хорошо согласуется с предположением о расположении МА над бензольным кольцом эфира, приводящем к увеличению термодинамических характеристик комплексов.

С целью анализа возможных донорных центров для различных конформаций исследуемых винилариловых эфиров были проведены квантово-химические расчеты. Методами ППДП/С, ППДП/2 и МПДП изучена природа ВЗМО и нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО), распределение заряда в обоих конформерах ВФЭ и ВЭМФ. Для этих молекул в таблице даны вклады структурных групп в ВЗМО и ближайшую к ней по энергии занятую орбиталь и НВМО, а также заряды на фрагментах. В плоской форме обоих соединений ВЗМО охватывает в основном бензольное кольцо и винилоксигруппу. В ВЭМФ определенный вклад в ВЗМО дает и метоксигруппа. Конкуренция двух донорных *пара*-заместителей (винилокси- и метоксигруппы) при взаимодействии с бензольным кольцом приводит к некоторому взаимному ослаблению их вкладов в ВЗМО [2].

В неплоском конформере ВФЭ, согласно данным МПДП и ППДП/2, ВЗМО локализована главным образом на винилоксигруппе. Метод ППДП/С дает две близко лежащие МО ($\Delta E=0,28$ эВ), одна из которых локализована на бензольном кольце, а другая преимущественно сосредоточена на винилоксигруппе ($\sim 64\%$). Наблюдается также увеличение от-

рицательного заряда на фрагменте $O-C\equiv H_2$ по сравнению с плоской конформацией, так как при ослаблении $p-\pi$ -сопряжения эфирного кислорода с бензольным кольцом в большей степени оказывается индуктивный эффект винилоксигруппы. Из всего этого следует, что в неплоском конформере ВФЭ наиболее вероятным π -донорным центром при комплексообразовании с МА является винилоксигруппа. Обнаруженное при изучении ИК-спектров ВФЭ увеличение доли неплоского конформера в присутствии МА можно объяснить большей энергетической выгодностью комплексообразования с неплоским конформером, в котором, как и в винилбутиловом эфире, донорным центром является винилоксигруппа.

Для ВЭМФ в плоском, а особенно в неплоском конформере, ВЗМО охватывает в основном бензольное кольцо и метоксигруппу. Вклад винилоксигруппы в ВЗМО для неплоского конформера понижается в 3–5 раз. В плоском конформере π -донорным центром является бензольное кольцо и связанные с ним эфирные кислороды, в неплоском – бензольное кольцо и метоксигруппа. Таким образом, как в плоском, так и в неплоском конформере, МА преимущественно взаимодействует с арильным фрагментом $(-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-)$, и ориентация винилоксигруппы не меняется при комплексообразовании. Это подтверждается постоянством при комплексообразовании отношения интенсивностей полос в ИК-спектре, соответствующих плоскому и неплоскому конформерам.

Совместное использование методов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов свидетельствует о том, что ДА-взаимодействие МА с ВФЭ обуславливается предпочтительнее с неплоским конформером, в котором донорным центром является, как и в случае ВБЭ, винилоксигруппа. На примере системы ВБЭ – МА в работе [14] показано, что участие в образовании комплекса двойных связей мономера приводит к комплексному механизму сополимеризации. Таким образом, в результате комплексообразования МА с неплоским конформером ВФЭ должна увеличиваться реакционная способность мономеров в реакции чередующейся сополимеризации. Однако большая часть молекул ВФЭ остается в плоской конформации, также комплексующейся с акцепторной молекулой. При такой конформации эфира ДА-связь с МА образуется за счет переноса заряда с ВЗМО эфира, в которую основной вклад вносит фенильная группа, не участвующая в полимеризации, что понижает реакционную способность МА. Возможность одновременного образования комплекса МА с плоской конформацией эфира приводит к незначительному суммарному уменьшению реакционной способности двойной связи МА и смешанному механизму образования чередующихся сополимеров. В случае ВЭМФ для обоих конформеров характерен преобладающий вклад в ВЗМО фенильной группы и атома кислорода заместителя. Следовательно, двойная связь МА в основном взаимодействует с π -системой эфира, не участвующей в реакции сополимеризации.

Таким образом, наблюдаемый механизм сополимеризации ВЭМФ с МА соответствующий атаке радикалом свободных мономеров, обусловлен взаимодействием МА с бензольным кольцом эфира при комплексообразовании для обоих конформеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Петрова Т. Л., Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 407.
- Ратовский Г. В., Розова Т. И., Гребнева П. И., Калабина А. В. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 1. С. 45.
- Шостаковский М. Ф. Простые виниловые эфиры. М. 1952. С. 280.
- Kuehlenz G., Jaffe H. H. T. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 6. P. 2238.
- Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л. 1978. С. 224.
- Смирнов А. И. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркут. ун-т, 1979. 72 с.
- Tidwell P. W., Mortimer G. A. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. И 2. Р. 369.
- Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Ратовский Г. В., Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Петрова Т. Л., Фролов Ю. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 1. С. 74.

9. Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2390.
10. Петрова Т. Л., Смирнов А. И., Голубев В. Б., Зубов В. П. М., 1981. 5 с.- Деп. в ВИНИТИ 8.02.82. № 575-82. // РЖХим. 1982. № 10. 10c261.
11. Столяченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П. М., 1979. 15 с.- Деп. в ВИНИТИ 3.05.79. № 1559-79. // РЖХим. 1979. № 17. 17c169.
12. Zeegers B., Butler G. // J. Macromolec. Sci. A. 1972. V. 6. № 8. P. 1569.
13. Розова Т. И., Ратовский Г. В., Чувашев Д. Д., Калабина А. В. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 7. с. 1520.
14. Смирнов А. И., Петрова Т. Л., Калабина А. В., Голубев В. Б., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 303.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.X.1986

**CORRELATION BETWEEN CONFORMATIONAL STRUCTURE
OF VINYLARYL ESTERS AND THEIR REACTIVITY
IN ALTERNATING COPOLYMERIZATION
WITH MALEIC ANHYDRIDE**

**Smirnov A. I., Petrova T. L., Ratovskii G. V.,
Shivernovskaya O. A., Kalabina A. V., Zubov V. P.**

S u m m a r y

Kinetics and mechanism of alternating radical copolymerization of phenol and *p*-methoxyphenol vinyl esters with maleic anhydride have been studied using IR-, NMR-spectroscopy and quantum chemistry methods. Complex formation of vinyl esters with maleic anhydride is shown to proceed with participation of plane and nonplane conformers. For *p*-methoxyphenol vinyl ester the complex formation is related with π -system of the benzene ring and leads to decrease of monomers reactivity. In complex formation of maleic anhydride with nonplanar conformation of vinyl phenyl ester the π -system of the vinyl oxy-group takes part and the reactivity of the monomer is increased.