

УДК 541.64:542.953

© 1990 г. А. О. Малахов, Е. Б. Брун

## О КООПЕРАТИВНОМ ЭФФЕКТЕ В РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ В ЦЕПЯХ ВИНИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Обсуждена зависимость масштаба и симметрии кооперативного эффекта от механизма реакции элиминирования в виниловых полимерах. Анализ на основе метода Хюкеля и литературных данных позволяет считать, что в случае одностадийных механизмов реакции кооперативный эффект имеет первый порядок и близок к симметричному. Для двустадийных механизмов элиминирования этот эффект существенно асимметричен и дальнодействующий. Показано, как модифицируются кинетические константы за счет структурных дефектов в полиеновых сегментах.

Известно, что ряд виниловых и винилиденовых полимеров, а также сополимеров на их основе при энергетических или химических воздействиях могут отщеплять от своих звеньев низкомолекулярные продукты. При этом происходит образование в цепях таких полимеров двойных углерод-углеродных связей. Последние способны оказывать влияние на реакционную способность соседних по цепи звеньев, т. е. обуславливают кооперативный эффект (КЭ) реакции. Основная причина такого влияния связана со стабилизацией системы благодаря формированию  $\pi$ -сопряженных структур, экспериментально наблюдающихся в колебательных спектрах и спектрах поглощения.

Продукты процессов элиминирования в виниловых цепях представляют собой полиблочные сополимеры, состоящие из последовательностей виниловых звеньев и незамещенных полиенов различных длин  $l$ .

Константа скорости  $k_l$  превращения насыщенного звена зависит, вообще говоря, от длины  $l \geq 1$  граничащего с ним полиена ( $l$ -ена). Она отличается от константы скорости  $k_0$  той же реакции, идущей на исходном звене полимера, отдаленном по крайней мере одним  $sp^2$ -углеродным атомом от  $l$ -ена. В дальнейшем под  $k_l$  будем понимать относительные константы, т. е. считать  $k_0=1$ .

В литературе по термическому дегидрохлорированию ПВХ для расчета кинетики этого процесса использовали два подхода. Первый из них предполагает протекание цепной (zip) реакции с искусственно введенным обрывом кинетической цепи, причем все звенья ПВХ, граничащие с изолированными или сопряженными двойными связями, реагируют с одной и той же константой скорости (константой роста кинетической цепи)  $k \gg 1$  [1–3]. В другом подходе, основанном на схеме последовательных реакций превращения полиенов, для кинетических констант используют соотношение  $1 \ll k_1 \ll k_2 \approx k_n$ , где  $n > 2$  [4, 5]. При этом значения первых двух констант ( $k_1 \sim 10^2$ ,  $k_2 \sim 10^4$  [5]) берутся из данных по термическому элиминированию HCl в низкомолекулярных соединениях, моделирующих ненасыщенные фрагменты цепи ПВХ [6, 7]. Следует, однако, отметить, что аппликации параметры для этих констант определялись в указанных работах в различных температурных диапазонах. При приведении значений констант к одинаковой температуре могут появляться грубые погрешности, если учесть сильную температурную зависимость энергии активации для подобных соединений [6, 7]. Кроме того, на скорость реакций в растворе заметно влияет вид растворителя, а также возможность протекания ряда побочных реакций типа теломери-

зации и взаимодействия продуктов с HCl [6, 7]. Что касается реакций элиминирования, идущих при участии химических, в частности щелочных агентов, то в этом случае какие-либо экспериментальные данные о величинах констант скорости  $k_i$  полностью отсутствуют.

В работе [8] предпринята попытка определить константы  $k_i$  при термической дегидратации ПВС путем решения обратной кинетической задачи. При этом концентрации полиенов, найденные численным решением кинетических уравнений последовательных реакций, сравнивали с концентрациями, определенными по спектрам УФ-поглощения. В частности, получены значения  $k_i \approx 5$ ,  $k_i \approx 50$ . Нужно, однако, принять во внимание неоднозначность расшифровки таких спектров, которые авторы работы [8], следуя распространенной методике [5, с. 53], рассматривали как совокупность неперекрывающихся полос индивидуальных полиенов. При такой интерпретации конкретный вид зависимости кинетических констант от  $l$  мало влияет на структуру указанных спектров [9], и, следствие, найденная в работе [8] зависимость имела существенно немонотонный характер. Кроме того, использованная в работе [8] схема последовательных реакций (как и модель цепного процесса [1–3]) не учитывает конкретную статистику распределения звеньев в продуктах. Соответствующая задача решена в работе [9], где для различных моделей КЭ выведена замкнутая система кинетических уравнений для расчета скорости элиминирования и строения цепей продуктов реакции.

В настоящем сообщении проанализированы факторы, определяющие зависимость КЭ от размера «полисопряженного соседа» реагирующего звена в процессах элиминирования в виниловых полимерах. Установлена связь симметрии, величины и протяженности (порядка) этого эффекта с механизмом реакции. Показано, как можно учесть влияние конформационных дефектов в полиенах на константы  $k_i$  скорости элементарных реакций элиминирования.

Скорость превращения элементарного звена АВ цепи винилового полимера (через В обозначена замещенная группа), вообще говоря, различна, если прореагировавшая последовательность (полиен) находится соответственно при  $\alpha$ -углеродном атоме звена (т. е. со стороны группы В), при  $\beta$ -углеродном атоме (со стороны группы А) или одновременно с обеих сторон. Поэтому в общем случае возникают три набора кинетических констант  $\{k_i^A\}$ ,  $\{k_i^B\}$  и  $\{k_{ii'}^{AB}\}$ , где  $i$  и  $i' \geq 1$  – длины соответствующих полиенов [9].

Степень стабилизации переходного состояния реакции заместителями определяется их способностью к делокализации в нем электронной плотности. Если полисопряженный сегмент (который условно можно назвать заместителем) находится при  $\alpha$ -углеродном атоме реагирующего звена, то существенная делокализация заряда будет наблюдаться только в случае катионоподобного переходного состояния, т. е. механизма типа Е1. Такая ситуация возможна при термическом элиминировании в отсутствие основных агентов. В случае ПВХ эффект  $\alpha$ -заместителя известен как хлораллильное ускорение [3, 7]. При этом введение в цепь  $\beta$ -заместителя практически не влияет на скорость отщепления молекулы HCl. Если переходное состояние анионоподобное (Е1сВ-механизм), то влияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -заместителей на его стабилизацию обратно указанному выше, и соответствующий эффект можно назвать водородаллильным ускорением. Такому переходному состоянию благоприятствует наличие сильной щелочи и ухудшение уходящей группы (например, замена Cl на F). Промежуточный случай «нейтрального» переходного состояния соответствует синхронному Е2-механизму либо мономолекулярному механизму с циклическим переходным состоянием. При этом естественно ожидать относительно небольшого близкого по величине влияния как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -заместителей.

Таким образом, крайние случаи переходного состояния (Е1- и Е1сВ-подобные) соответствуют полностью несимметричному (или одностороннему) КЭ, когда реакционная способность звена цепи изменяется за счет  $\alpha$ - или  $\beta$ -сопряженных заместителей. В первом случае  $k_i^A = 1$ ,  $k_i^B = k_{ii'}^{AB} =$

$=k_l > 1$ , во втором —  $k_l^B = 1$ ,  $k_l^A = k_{l'}^{AB} = k_l > 1$  ( $l, l' \geq 1$ ). Для «нейтрального» переходного состояния КЭ можно считать приближенно симметричным:  $k_l^A = k_l^B = k_l > 1$ .

Для определения зависимости константы скорости  $k_l$  от  $l$  или, иначе говоря, определения масштаба КЭ в каждом из указанных выше случаев, необходимо выявить разницу между энергией активации  $E_0^*$  образования двойной связи в отсутствие этого эффекта и при его наличии  $E_l^*$ . Ее удобно представить в виде суммы двух слагаемых

$$E_0^* - E_l^* = \Delta \varepsilon_l^* + \Delta W_l^*, \quad l \geq 1, \quad (1)$$

первое из которых описывает непосредственное (электронное) влияние  $l$ -ена, а второе — индуцированное последним изменение влияние среды (сольватация и межцепные взаимодействия).

Записывая константы скорости в аррениусовой форме и переходя к относительным величинам ( $k_0 = 1$ ), имеем

$$k_l = A_l \exp(\Delta \varepsilon_l^*/RT), \quad (2)$$

где  $A_l$  — «предэкспонент», в который включен также фактор  $\exp(\Delta W_l^*/RT)$ .

Величину  $\Delta \varepsilon_l^*$  естественно связать с энергетическим выигрышем  $\Delta \varepsilon_l$ , обусловленным образованием очередной ( $l+1$ )-й двойной связи по сравнению с образованием изолированной:  $\Delta \varepsilon_l^* = \gamma^* \Delta \varepsilon_l$ , где коэффициент  $0 < \gamma^* < 1$  учитывает отличие электронной структуры переходного состояния от структур исходного соединения и продукта (или интермедиата) реакции. Величину  $\Delta \varepsilon_l$  будем называть энергией стабилизации. Ее значение зависит не только от собственно электронных факторов, но и от конформационной статистики полиена. При анализе энергии стабилизации будем полагать, что геометрическая структура полиенов в ходе реакции не отклоняется от идеальной, т. е. всегда характеризуется максимальным  $\pi$ -электронным сопряжением. Влияние возможных отклонений от идеальности на кинетические константы будет рассмотрено ниже.

Энергию стабилизации с учетом определенного выше ее смысла можно представить следующим образом:

$$\Delta \varepsilon_l = \begin{cases} \varepsilon_{l+1} - \varepsilon_l - \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{2l+1}^\pm - \varepsilon_{2l-1}^\pm - \varepsilon_1, \end{cases} \quad (3a)$$

$$(3b)$$

где  $\varepsilon_l$  в выражении (3а) означает энергию фрагмента, содержащего  $l$  сопряженных двойных связей;  $\varepsilon_{2l+1}^\pm$  и  $\varepsilon_{2l-1}^\pm$  в выражении (3б) — энергии полиенильных катионов (анионов), состоящих соответственно из  $2l+1$  и  $2l-1$  углеродных атомов;  $\varepsilon_1$  в обоих выражениях представляет собой энергию моноена. Выражение (3а) приложимо в случае одностадийного механизма элиминирования (Е2 или молекулярный). Когда же реакция проходит через образование ионного интермедиата, то вместо (3а) следует использовать (3б).

Простую оценку величины энергии стабилизации можно получить в рамках метода Хюккеля. Заметим, что энергии  $\Delta \varepsilon_l$  в этом методе представляют собой разность энергий делокализации (сопряжения) полиенов длины  $l+1$  и  $l$  или разность соответствующих энергий полиенильных ионов, имеющих  $2l+1$  и  $2l-1$  атомов углерода. Используя соотношения для энергетических уровней полиенов и ионов в основном электронном состоянии [10], находим их  $\pi$ -электронные энергии. Подставляя затем последние в выражения (3а) и (3б) соответственно, получаем

$$\Delta \varepsilon_l = \begin{cases} 2|\beta|[\cosec(\pi/2(2l+3)) - \cosec(\pi/2(2l+1)) - 1] \\ 2|\beta|[\ctg(\pi/4(l+1)) - \ctg(\pi/4l) - 1] \end{cases} \quad (4a)$$

$$(4b)$$

Параметр  $|\beta|$  в приведенных выражениях есть абсолютное значение резонансного интеграла. Графически функции (4а) и (4б) показаны на

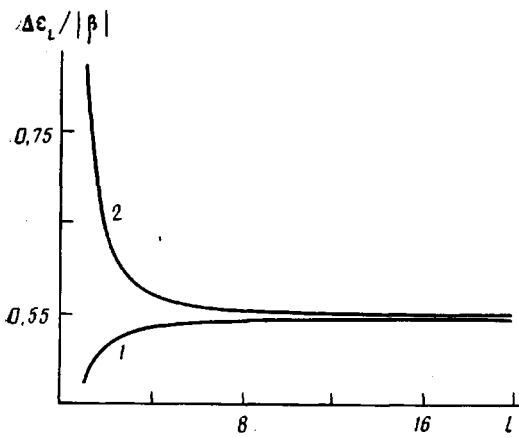


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость энергии стабилизации от длины полиена, рассчитанная в рамках метода Хюккеля для нейтральных (1) и заряженных молекул (2)

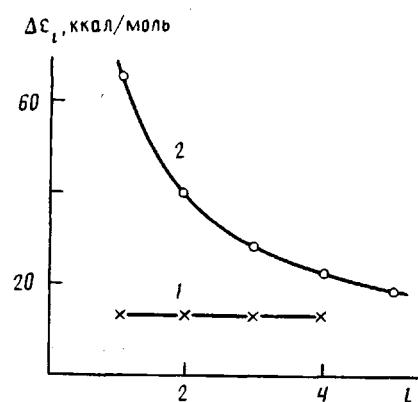
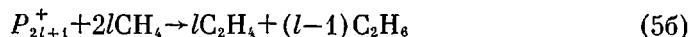
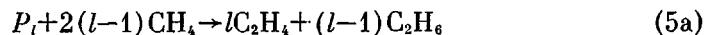


Рис. 2

Рис. 2. Изменение энергии стабилизации с длиной полиена  $l=1-5$  по данным неэмпирических расчетов [13] для нейтральных (1) и положительно заряженных молекул (2)

рис. 1. Видно, что зависимость  $\Delta\epsilon_l$  от  $l$  в обоих случаях заметна только для небольших  $l \leq 10$ , причем если для заряженных полиенов эта величина достаточно резко падает с их длиной, то в случае нейтральных молекул она медленно растет с  $l$ . Дальнейшее увеличение  $l$  практически не меняет рассчитанные энергии (особенно для нейтральных  $l$ -енов), быстро приближая их к предельному значению, равному  $2(4/\pi - 1) \approx 0,546$  в единицах  $|\beta|$ .

Более точно характер зависимости энергии стабилизации от длины сопряженной цепи можно получить, используя методы, явно учитывающие электрон-электронные взаимодействия. Расчет теплоты атомизации полиенов методом Паризера — Парра — Попла показал, что она линейно растет с их длиной [11]. Линейная зависимость полной электронной энергии полиенов получена в работе [12] методом валентных связей. В работе [13] методом ab initio в базисе STO-3G вычисляли энергию сопряжения нейтральных полиенов  $P_l$  и полиенильных катионов  $P_{2l+1}^+$  (содержащих цепь из  $2l+1$  атомов углерода) трансгеометрии, как изменение энергии в ходе реакций



где  $l=1-5$ .

Очевидно, что разности последовательных ( $l=1, 2 \dots$ ) значений энергии сопряжения как для нейтральных (уравнение (5a)), так и для заряженных (уравнение (5b)) полиенов представляют собой с точностью до постоянной величины энергию стабилизации (выражения (3a) и (3b)). Результаты расчета этих разностей по данным работы [13] представлены на рис. 2. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что характер поведения  $\Delta\epsilon_l$  для заряженных полиенов, найденного методами Хюккеля и ab initio, одинаков. Можно предположить, что расчет этой величины вторым методом при больших длинах полученного катиона также приведет к застыванию функции  $\Delta\epsilon_l$  при  $l \leq 10$ . В случае же нейтральных полиенов более точные, чем метод Хюккеля, квантово-химические подходы демонстрируют полное отсутствие зависимости энергии стабилизации от  $l$ .

Таким образом, проведенный теоретический анализ показывает, что если пренебречь зависимостью предэкспонента  $A_l$  от  $l$ , то масштаб КЭ

различен для одностадийных и двустадийных механизмов элиминирования. В первом случае согласованного отщепления низкомолекулярного продукта константы скорости  $k_l$  не зависят от размера соседнего с реагирующим звеном полиенового фрагмента и КЭ имеет первый порядок. В случае же прохождения реакционного комплекса через ионный интермедиат порядок КЭ может достигать величины  $l \sim 10$ . При этом КЭ максимальен при  $l=1$  и резко уменьшается с ростом  $l$ . Как видно из рис. 1 и особенно из рис. 2, энергия стабилизации в последнем случае заметно больше, чем для «нейтральных» переходных состояний.

Заметим, что недавно [14] методом MINDO/3 были выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры циклического переходного состояния реакции син-элиминирования HCl из соединений  $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - (\text{CH} = \text{CH})_l - \text{H}$ , где  $l=1-4$ . Эти расчеты показали, что энергия активации реакции практически не зависит от  $l$ , что согласуется с сформулированными выше выводами.

Предложенная интерпретация зависимости КЭ от типа переходного состояния реакции элиминирования позволяет объяснить интересный экспериментальный факт, наблюдавшийся при дегидрохлорировании ПВХ в растворах ТГФ или ДМФА в присутствии щелочных агентов. Замена неорганической щелочи KOH на органическую  $\text{KOS}(\text{CH}_3)_3$  почти не меняет скорость реакции, но приводит к формированию более длинных полиеновых последовательностей [15]. Действительно, в растворах ТГФ или ДМФА неорганическая щелочь (агент I) является менее сильным основанием, чем органическая (агент II). Поэтому можно предположить, что в первом случае реакция идет по E2-механизму, а во втором переходное состояние приближается к карбанионному. Поскольку можно ожидать, что предэкспоненты для этих двух случаев близки по величине, а для «относительных энергий активации» выполняется условие  $(\Delta\epsilon_l^{\text{II}})^{\frac{1}{2}} > (\Delta\epsilon_l^{\text{I}})^{\frac{1}{2}}$  по крайней мере до  $l \sim 10$ , то для отношения констант, согласно выражению (2), имеем

$$k_l^{\text{II}}/k_l^{\text{I}} \approx \exp [((\Delta\epsilon_l^{\text{II}})^{\frac{1}{2}} - (\Delta\epsilon_l^{\text{I}})^{\frac{1}{2}})/RT] \gg 1 \quad (6)$$

Ионный путь реакции по сравнению с молекулярным часто сопряжен с преодолением более высокого активационного барьера. Это может обусловливать более низкую скорость образования изолированной двойной связи при участии  $\text{KOS}(\text{CH}_3)_3$ , чем в присутствии KOH. В то же время соотношение абсолютных скоростей образования сопряженных двойных связей должно быть, ввиду выражения (6), обратным. В результате такой взаимной компенсации полная скорость реакции при замене щелочи может практически не измениться, хотя средняя длина полиенов возрастает. Более подробное обсуждение закономерностей химического элиминирования, включая анализ спектров УФ-поглощения, содержится в работе [16].

Известно [17], что к заметным изменениям электронных и колебательных свойств полисопряженных последовательностей могут приводить различные конформационные дефекты. Такие дефекты, эффективно уменьшающие длину сопряжения, могут сказаться на зависимости кинетических констант  $k_l$  от длины  $l$ -ена, под которой раньше мы фактически понимали длину непрерывного сопряжения.

Среди возможных конформационных дефектов наиболее распространены так называемые поворотные дефекты, обусловленные вращением фрагментов полиеновой цепи вокруг квазиодинарных углерод-углеродных связей. Если воспользоваться для их описания моделью «сильного беспорядка» [16–18], то результатом введения таких дефектных связей C–C будет разбиение исходного  $l$ -ена на ряд субмолекул длии  $n \leq l$ , характеризующихся непрерывным сопряжением. В этом случае виниловое звено полимера, соседствующее с  $l$ -еном, будет превращаться с константой скорости  $k_n$ , где  $n$  – длина субмолекул, расположенной с краю полиена со стороны реагирующего звена. Усредненная константа скорости  $\langle k_l \rangle_{\text{конф}}$  реакции насыщенного звена, граничащего с реальным полиеном

длины  $l$ , очевидно, есть

$$\langle k_l \rangle_{\text{конф}} = \sum_{n=1}^l k_n \omega_{n,l}, \quad (7)$$

где  $\omega_{n,l}$  — вероятность того, что у заданного края  $l$ -ена находится субмолекула длины  $n$ . Обозначим через  $\mu$  вероятность любой квазиодинарной связи С—С оказаться дефектной. Если предположить, что расстояние между такими дефектами связями внутри полиена случайно, то

$$\begin{aligned} \omega_{n,l} &= \mu(1-\mu)^{n-1}, \quad n < l \\ \omega_{l,l} &= (1-\mu)^{l-1} \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя эти выражения в формулу (7), получим

$$\langle k_l \rangle_{\text{конф}} = \mu \sum_{n=1}^l k_n (1-\mu)^{n-1} + k_l (1-\mu)^l, \quad l \geq 1 \quad (9)$$

Модификация (9) констант скорости элиминирования оказывается необходимой, когда КЭ дальнодействующий. Ранее мы показали, что это имеет место для двустадийных механизмов элиминирования. В таких случаях конформационные дефекты приводят к замедлению убывания КЭ с длиной  $l$ -ена и, следовательно, повышают скорость реакции. Пример зависимости констант скорости  $k_l$  от  $l$  для идеальных и дефектных полиенов показан на рис. 3. Видно, что наличие дефектов в полиенах приводит к количественным, но не качественным изменениям КЭ.

Справедливость полученных результатов относительно изменения КЭ с длиной «полисопряженного соседа» зависит, конечно, от точности допущения о постоянстве или, по крайней мере, слабой вариации с  $l$  (предэкспоненты  $A_l$  в формуле (2)). Опыт, накопленный в органической химии, говорит о том, что однотипные реакции в серии гомологичных соединений часто бывают изоэнтропийными [11]. Если не принимать во внимание некоторые специфические ситуации, то можно считать в первом приближении, что возмущения, вносимые присутствием растворителя в системе, малы и не меняют качественно функцию  $k_l$ . Основание для такого вывода заключено в возможности взаимокомпенсирующего влияния энергии и энтропии сольватации переходного состояния с ростом

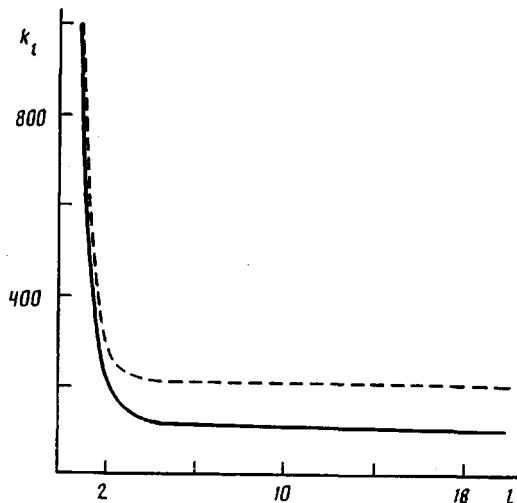


Рис. 3. Зависимость констант скорости элиминирования от  $l$ , определенная по формулам (2) и (4б) при  $\beta^{\neq} = \gamma^{\neq} |\beta| = 5$  ккал/моль,  $A_l = A = 1$ , 300 К (сплошная линия), и рассчитанная с учетом выражения (9) при  $\mu = 0,1$  (штриховая)

температуры [11, с. 357]. В то же время при заметных конверсиях не-тривиальную роль в кинетике рассматриваемых реакций могут играть достаточно сильные межполиеновые взаимодействия, приводящие к ассоциированию формирующихся ненасыщенных фрагментов в растворах [19]. При этом КЭ, обусловленный *l*-еном, находящимся внутри ассоциата и вне его, будет, вероятно, различным. Экспериментальное и теоретическое изучение отмеченных факторов позволит количественно исследовать кинетику реакций элиминирования в цепях виниловых полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tudos F., Kelen T. // Macromolec. Chem. 1973, V. 8, P. 393.
2. Abbas K. B., Laurence R. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975, V. 13, № 8, P. 1889.
3. Simon P., Valko L. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1982, V. 47, № 9, P. 2336.
4. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. // Успехи химии. 1985. Т. 54, № 8, С. 1287.
5. Минскер Р. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1979. 272 с.
6. Mayer Z., Obereigner B., Lim D. // J. Polymer Sci. C. 1971, № 33, P. 289.
7. Mayer Z. // J. Macromolec. Sci. C. 1974, V. 10, № 2, P. 263.
8. Maruyama K., Take M., Fujii N., Tanizaki Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986, V. 59, № 1, P. 13.
9. Брун Е. Б., Малахов А. О. // Высокомолек. соед. А. 1990, Т. 32, № 9.
10. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. М., 1979. 212 с.
11. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1972, С. 224.
12. Ramasesha S., Soos Z. G. // Intern. J. Quantum Chem. 1984, V. 25, № 6, P. 1003.
13. Haddon R. C., Starnes W. H. // Advances Chem. Ser. 1978, № 169, P. 333.
14. Simon P., Cernay P., Valko L. // Europ. Polymer J. 1989, V. 25, № 3, P. 245.
15. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F., Paton M. R. // Makromolek. Chem. 1985, B. 186, № 4, S. 695, 707.
16. Малахов А. О., Брун Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990, Т. 32, № 9.
17. Kuzmany H. // Pure Appl. Chem. 1985, V. 57, № 2, P. 235.
18. Schweizer K. S. // J. Chem. Phys. 1986, V. 85, № 7, P. 4181.
19. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А. Химия полисопряженных систем. М., 1972. 272 с.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт хлорной промышленности

Поступила в редакцию  
02.08.89

A. O. Malakhov, Ye. B. Brun

#### ON THE COOPERATIVE EFFECT IN ELIMINATION REACTIONS IN VINYL POLYMERS CHAINS

#### Summary

The dependence of the magnitude and symmetry of the cooperative effect on the mechanism of the elimination reaction in vinyl polymers is discussed. For the one-stage mechanism the analysis on the basis of the Hückel method and literature data shows that the cooperative effect is of the first order and close to the symmetric one. For the two-stage mechanisms of elimination this effect is essentially asymmetric one and of the far order. Kinetic constants are shown to be modified because of structural defects in polyene segments.