

УДК 541(64+49):547(56+462)

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ХЛОРФЕНОЛА НА РЕАКЦИЮ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И МЕХАНИЗМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

© 1993 г. Т. Л. Петрова, А. И. Смирнов, Г. В. Ратовский, В. П. Зубов

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

Поступила в редакцию 20.03.92 г.

Проведено кинетическое изучение механизма радикальной чередующейся сополимеризации винилового эфира *n*-хлорфенола с малеиновым ангидридом. С помощью методов ИК-спектроскопии и квантовой химии показано, что образование донорно-акцепторного комплекса между мономерами осуществляется за счет π-системы бензольного кольца в плоской и неплоской конформациях винилового эфира. Это свидетельствует о понижении реакционной способности мономеров при их входжении в комплекс. Реакция роста полимерной цепи происходит за счет присоединения свободных мономеров к растущему макрорадикалу. Донорно-акцепторные комплексы, несмотря на их существенную концентрацию в реакционной смеси, в реакции роста цепи участия не принимают.

В ряде работ [1, 2] по изучению чередующейся сополимеризации простых виниловых эфиров с малеиновым ангидридом (МА) доказано влияние природы донорно-акцепторного (ДА) взаимодействия мономеров на их реакционную способность и механизм чередующейся сополимеризации. При исследовании сополимеризации МА с виниловыми эфирами фенола (ВФЭ) и *n*-метоксиленола (ВЭМФ) нами также было обнаружено, что на активность мономеров при образовании чередующихся сополимеров может оказывать влияние и конформационное строение виниловых эфиров.

С целью подтверждения влияния строения конформеров в ряду винилариловых эфиров на реакционную способность мономеров в реакции чередующейся сополимеризации проведено детальное исследование процесса комплексообразования и кинетических закономерностей сополимеризации в системе виниловый эфир – параллхорфенол (ВЭХФ)–МА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ВЭХФ синтезировали и очищали по известной методике [3]. Дополнительную очистку проводили на вакуумной установке. МА перекристаллизовывали из абсолютного хлороформа, сушили и подвергали вакуумной перегонке над P_2O_5 ; $T_{\text{пп}} = 52.8^\circ\text{C}$. ДАК очищали перекристаллизацией из этанола, $T_{\text{пп}} = 102^\circ\text{C}$. Используемые растворители очищали по общепринятым методикам. Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрически на начальных стадиях

превращения в смеси растворителей хлороформ–ацетонитрил.

Синтез проводили в присутствии ДАК при $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$. В качестве осадителя использовали гексан. Выделенные сополимеры растворяли в ацетоне с последующим двукратным переосаждением диэтиловым эфиром, промывали эфиром и высушивали под вакуумом до постоянной массы.

Процесс комплексообразования методами УФ- и ИК-спектроскопии исследовали по методикам и условиям, описанным в работе [4].

Квантово-химические расчеты выполняли методом ППДП/С для основного состояния эфира. Рассчитывали плоскую и неплоскую формы молекулы. В расчетах использовали параметры, указанные в работе [5]; геометрия для расчета дана в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение состава продуктов сополимеризации ВЭХФ с МА показало, что, как и в случае других виниловых эфиров, образуются сополимеры практически эквимолярного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси (табл. 1).

С помощью УФ-спектроскопии доказано образование ДА комплекса в исследуемой системе и определена его константа равновесия, равная 0.16 л/моль в циклогексане.

Изучение механизма роста цепи при сополимеризации ВЭХФ с МА проводили с помощью ранее разработанной [7] кинетической схемы, основанной на анализе зависимостей скоростей со-

Таблица 1. Состав сополимеров и скорость сополимеризации ВЭХФ (M_1) с МА ($[M^0] = 2$ моль/л, [ДАК] = 5×10^{-3} моль/л)

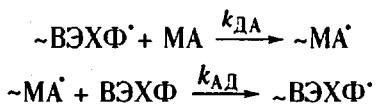
$[M_1]$, мол. доли	Содержание хлора в сополимере, %	$[m_1]$, мол. доли	v , моль $(\text{л мин})^{-1}$
0.30	12.44	0.43	0.019
0.50	12.86	0.45	0.033
0.70	12.81	0.45	0.049
0.75	12.28	0.43	0.070
0.80	12.75	0.45	0.109
0.87	13.3	0.47	0.099
0.90	12.62	0.44	0.073
0.95	12.22	0.42	0.013

Примечание. $[M_1]$ и $[m_1]$ – содержание ВЭХФ в исходной смеси и в сополимере соответственно.

полимеризации v от состава мономерной смеси в растворах различной суммарной концентрации ($[M^0]$). Как и в случае ВЭМФ (табл. 2), экспериментальные кривые $v = f[M_1]$, где $[M_1]$ – молярная доля ВЭХФ, имеют экстремальный характер, максимум которых в отличие от системы ВФЭ–МА не сдвигается и наблюдается при соотношении ВЭХФ : МА = 0.8 : 0.2 независимо от суммарной концентрации мономеров в пределах 1–3 моль/л (рис. 1). Порядок реакции сополимеризации по концентрации инициатора в системе ВЭХФ–МА близок к 0.5 и указывает на бимолекулярный обрыв.

Обсчет кинетических данных методом “сечений” [10] показал, что зависимость приведенной скорости сополимеризации $v/[V\text{ЭХФ}]$ от концентрации ВЭХФ независимо от соотношения мономеров в исходной смеси ($\alpha = [\text{МА}] : [\text{ВЭХФ}] = 1.0; 0.43; 0.25$ и 0.11) представляет прямые параллельные оси абсцисс (рис. 2). Независимость отношения $v/[V\text{ЭХФ}]$ от $[V\text{ЭХФ}]$, согласно данным работы [10], указывает на то, что элементарные константы скорости реакций присоединения комплекса к макрорадикалам донорного и акцепторного мономеров равны нулю.

Полученные данные свидетельствуют об осуществлении реакции роста полимерной цепи в исследуемой системе по механизму присоединения свободных мономеров к растущему макрорадикалу по схеме



Таким образом, несмотря на существенную концентрацию комплексов в реакционной смеси, они не участвуют в реакции роста цепи. Это сви-

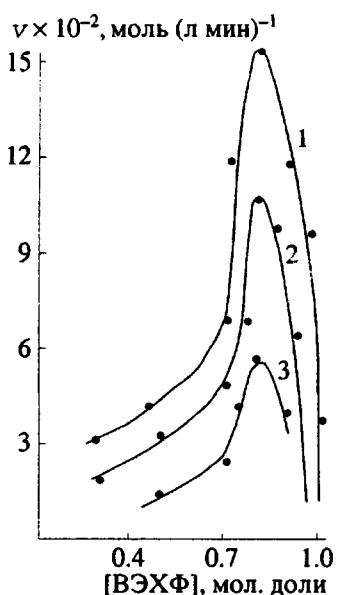


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ВЭХФ с МА от состава исходной смеси при $[V\text{ЭХФ}] + [\text{МА}] = 3.0$ (1); 2.0 (2) и 1.0 моль/л (3). [ДАК] = 5×10^{-3} моль/л.

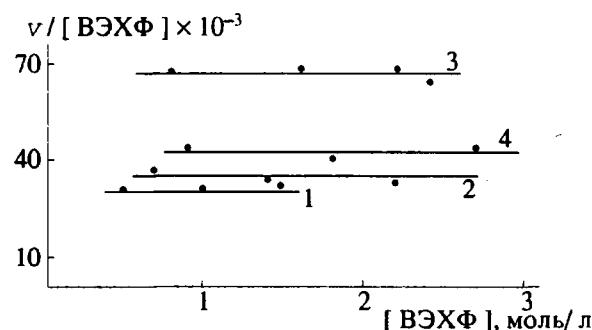


Рис. 2. Зависимость $v/[V\text{ЭХФ}]$ от концентрации ВЭХФ при сополимеризации с МА при значениях $\alpha = 1.0$ (1); 0.43 (2); 0.25 (3) и 0.11 (4).

детельствует о понижении реакционной способности мономеров при их входении в комплекс.

На протекание роста цепи по одному механизму, а не по смешанному, как в случае системы ВФЭ–МА, указывает и независимость положения максимума скорости v от $[M_1]$ (рис. 1). Действительно, если бы в реакции сополимеризации наряду со свободными мономерами участвовали также сомономерные ДА-комpleксы, разбавление реакционной среды привело бы к уменьшению концентрации комплекса, увеличению вклада в реакцию роста цепи механизма последовательного присоединения и изменению положения максимума скорости сополимеризации, если константы перекрестного роста цепи не равны между собой.

Таблица 2. Кинетические параметры сополимеризации винилариловых эфиров с МА*

ВЭ	[M ⁰], моль	Максимальное значение отношения v/[M ₁]	k _{АД} /k _{ДА}	k _{АС} /k _{АД}	k _{ДС} /k _{ДА}	n ₁	n ₂	Механизм
ВФЭ [8]	6.1	0.556	0.0176	7.51	0.355	—	—	Смешанный
	3.4	0.571						
	2.03	0.627						
	1.01	0.713						
ВЭМФ [9]	3.01	0.9	0.0123	0	0	0.51 ± 0.02	1.00 ± 0.02	Последовательный
	2.00	0.9						
	1.01	0.9						
ВЭХФ	3.0	0.8	0.0625	0	0	0.47 ± 0.01	0.97 ± 0.02	Последовательный
	2.0	0.8						
	1.0	0.8						

* k_{АД} и k_{ДА} – константы скорости реакций присоединения донорной и акцепторной молекул к макрорадикалам, оканчивающихся звеном акцепторного и донорного мономера соответственно; k_{АС} и k_{ДС} – константы скорости элементарных реакций присоединения комплекса к макрорадикалам роста акцепторного и донорного мономера; n₁ – порядок реакции по произведению концентраций сомономеров; n₂ – порядок реакции по концентрации донора.

Еще одно доказательство участия свободных мономеров в реакции роста было получено на основании определения порядков реакции сополимеризации n₁ и n₂. При изменении концентрации ВЭХФ от 0.5 до 0.9 моль. долей и [M⁰] от 1 до 3 моль/л порядки реакции сополимеризации по произведению концентраций сомономеров и по концентрации ВЭХФ соответственно близки к 0.5 и 1 (табл. 2) и не зависят от соотношения исходных компонентов, что подтверждает участие свободных мономеров в реакции роста цепи [2, 9].

С помощью экспериментально определенного содержания донорного мономера (рис. 1), соответствующего максимальному значению скорости реакции, по известной формуле [11] оценено соотношение констант перекрестного роста цепи k_{АД}/k_{ДА} (табл. 2). Низкая величина соотношения констант перекрестного роста цепи в системе ВЭХФ–МА свидетельствует, как и в случае систем с участием МА и виниловых эфиров фенола и ВЭМФ, о большей реакционной способности микрорадикала ~ВЭХФ* по отношению к МА, чем ~МА* к свободному ВЭХФ.

Проведенные исследования чередующейся сополимеризации МА с мономерами, имеющими близкое химическое строение (ВФЭ, ВЭХФ), показали, что наличие заместителя в *пара*-положении бензольного кольца эфира приводит к значительному изменению кинетики и механизма реакции роста цепи по сравнению с незамещенными эфирами (табл. 2).

Такое поведение виниловых эфиров в сополимеризации с МА может быть вызвано различным строением образующихся ДА-комплексов, что, по-видимому, связано с разным вкладом двойных связей в процесс комплексообразования с МА.

Для определения степени участия винилоксигруппы и бензольного кольца ВЭХФ в ДА взаимодействие с МА было проведено квантово-химическое изучение высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) конформеров эфира и исследовано изменение конформационного равновесия под действием МА методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах ВЭХФ в области валентных колебаний винилоксигруппы (1600 - 1650 см⁻¹) наблюдаются полосы поглощения 1640 см⁻¹ (v₁) и 1620 см⁻¹ (v₂) (рис. 3). Согласно данным работы [12], полоса v₁ = 1640 см⁻¹ соответствует плоскому конформеру, в котором бензольное кольцо и винильная группа лежат в плоскостях, близких к

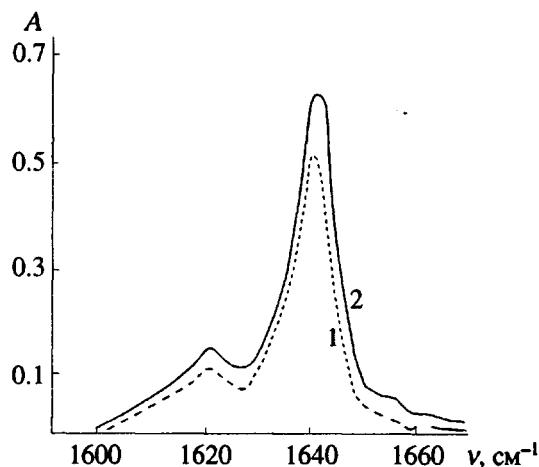


Рис. 3. Изменение контура ИК-полос ВЭХФ при комплексообразовании с МА. 1 – ВЭХФ; 2 – ВЭХФ + МА.

Таблица 3. Результаты расчета методом ППДП / С молекулы ВЭХФ Cl-C(=O)c1ccc(cc1)C=C

Молекула*	МО	E_{MO} , эВ	Парциальные вклады фрагментов в МО			
			$CH_2=CH$	O	Ph	Cl
ВЭХФ ($\phi = 0^\circ$)	В3МО	-9.589	21.45	13.50	62.53	2.51
	В3МО	-10.358	1.42	0.00	98.49	0.09
	НВМО	-0.996	7.13	0.91	91.66	0.30
	НВМО	-0.934	0.16	0.22	99.66	0.04
ВЭХФ ($\phi = 90^\circ$)	В3МО	-9.963	1.22	3.42	90.91	4.45
	В3МО	-10.399	6.49	1.62	91.89	0.01
	НВМО	-0.989	0.69	0.98	97.96	0.36
	НВМО	-0.959	0.62	0.02	99.36	0.0

* $\phi = 0^\circ$ – плоский конформер.

плоскости C–O–C. Полоса $v_2 = 1620 \text{ см}^{-1}$ соответствует неплоскому конформеру, который характеризуется значительным поворотом бензольного кольца ($\sim 90^\circ$) относительно плоскости C–O–C.

Отношение интегральных интенсивностей полос v_1 и $v_2 (A_1 / A_2)$ изменяется от температуры и зависит от соотношения конформеров в эфирах.

Наличие двух конформаций ВЭХФ приводит к возможности образования ДА-комплекса МА с одним из конформеров или с тем и другим. В настоящей работе измеряли площадь контура полосы $v_1(A_1)$ и $v_2(A_2)$. Показателем соотношения конформеров служило отношение A_2/A_1 . Если комплексообразование с определенным конформером энергетически выгодно, то его доля должна увеличиваться, и соответственно будет изменяться соотношение интегральных интенсивностей. В спектре чистого ВЭХФ отношение A_2/A_1 составляет 0.252, а в его смеси с МА – 0.273 (молярное соотношение ВЭХФ : МА = 1.05 : 1.0). Изучение ИК-спектров показывает, что соотношение интегральных интенсивностей в чистом эфире и его смеси с МА практически совпадает и спектр смеси аналогичен спектру чистого эфира. Это свидетельствует о том, что энергия комплексообразования с обеими формами конформеров близка. Возможно, природа образовавшихся комплексов практически не различается, если основным донорным центром является фенильный фрагмент.

Для подтверждения этого предположения проведен анализ возможных донорных центров для различных конформаций ВЭХФ с привлечением квантово-химических расчетов. Методом ППДП/С изучена природа В3МО и низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) эфира.

В табл. 3 даны вклады структурных групп в В3МО и ближайшую к ней по энергии занятую

орбиталь в НВМО ВЭХФ. В плоской форме эфира В3МО охватывает в основном бензольное кольцо. Определенный вклад вносит эфирный кислород и винильная группа. Более низкая по энергии орбиталь локализована в кольце. НВМО также в основном охватывает бензольное кольцо с некоторым участием винильной группы. Заместитель в арильном фрагменте дает малые вклады в молекулярную орбиталь. В ортогональной конформации из-за нарушения p - π -сопряжения между арильным фрагментом и эфирным кислородом меняется природа В3МО, которая в основном локализована в кольце, активация винильной группы несущественна.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае как плоского, так и неплоского конформеров ВЭХФ двойная связь МА преимущественно взаимодействует с π -системой бензольного кольца эфира, не участвующего в реакции полимеризации, и ориентация винилоксигруппы не меняется при комплексообразовании. Это подтверждается постоянством отношения интенсивностей полос в ИК-спектре, соответствующих плоскому и неплоскому конформерам при образовании ДА-комплекса.

Следовательно, уменьшение реакционной способности комплексно-связанных мономеров по сравнению со свободными и, таким образом, наблюдаемый “свободномономерный” механизм реакции роста полимерной цепи обусловлены тем, что двойная связь МА взаимодействует с бензольным кольцом как в плоской, так и в неплоской конформациях эфира.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петрова Т.Л., Смирнов А.И., Ратовский Г.В., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2612.

2. Смирнов А.И., Петрова Т.Л., Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Манцивода В.Б., Зубов В.П., Дерябина Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1226.
3. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
4. Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Петрова Т.Л., Чувашев Д.Д., Смирнов А.И., Зубов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1570.
5. Kuehlenz G., Taffe H.H. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. N. 6. P. 2238.
6. Вилков Л.В., Масрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 224.
7. Георгиев Г.С., Голубев В.Б., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1608.
8. 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.
9. Смирнов А.И., Петрова Т.Л., Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Калабина А.В., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 791.
10. Стояченко И.Л., Голубев В.Б., Зубов В.П., М., 1979. 15 с. – Деп. в ВИНИТИ 03.05.79, № 1559.
11. Zeegers B., Butler G. // J. Macromolec. Sci., Chem. 1972. V. 6. N. 8. P. 1569.
12. Розова Т.И., Ратовский Г.В., Чувашев Д.Д., Калабина А.В. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 7. С. 1520.

The Effect of Conformation of *p*-Chlorophenol Vinyl Ether on Its Complexation and Copolymerization with Maleic Anhydride

T. L. Petrova, A. I. Smirnov, G. V. Ratovskii, and V. P. Zubov

Irkutsk State University, Ul. Karla Markska 1, Irkutsk, 664003 Russia

Abstract – A kinetic study of the mechanism of radical alternating copolymerization of *p*-chlorophenol vinyl ether and maleic anhydride is conducted. Based on IR spectroscopic data and quantum chemical calculations, it is shown that the donor-acceptor complex formed by the monomers is mainly stabilized by the benzene ring π -system, which applies both to a planar and to a nonplanar conformation of the vinyl ether. This is indicative of a lower reactivity of the complexed monomers compared to the free ones. The growth of the polymer chain occurs through addition of the free monomers to the growing macroradical. Despite an appreciable concentration of the donor-acceptor complexes, they are not involved in the reaction of the chain growth.