

УДК 541.64:547(322+462.3)

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИД-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД С АЗИДОМ НАТРИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

© 1994 г. Т. В. Павлова, Г. А. Терентьева, Е. Б. Чернов, А. Г. Филимошкин

Томский государственный университет, кафедра высокомолекулярных соединений

634055 Томск, пр. Академический, 3

Поступила в редакцию 01.07.93 г.

Проведен кинетический анализ взаимодействия азида натрия с сополимером винилхлорид-малеиновый ангидрид в ДМФА. Показано, что сополимер быстро реагирует с азидом натрия не в ангидридной, а в тautомерной форме – 2,5-дигидроксипроизводного фурана (диенола), образуя комплексы с переносом заряда. Сделано предположение, что лимитирующей стадией реакции является перегибридизация тетраэдрических атомов углерода сукцинатангидридных колец в тригональные, превращающая ангидридные кольца в фурановые в результате ярко выраженного конформационного эффекта. С использованием метода квазистационарного состояния получено уравнение, позволяющее рассчитывать содержание диенольных производных при разных температурах реакции и начальных концентрациях сополимера, а также кажущиеся константы равновесия циклического ангидрида и диенола.

Известно десять типов прототропной тautомерии, протекающей в результате миграции атома водорода между атомами углерода, азота и кислорода, из которых одна (с участием только углерода и кислорода) кето-енольная [1, 2]. Нами обнаружен новый вид прототропных реакций – циклоангидридо-енольная тautомерия в макромолекулах чередующегося сополимера винилхлорида и малеинового ангидрида (ВХМА) [3].

Интерес к прототропной тautомерии обусловлен ее синтетическими возможностями, а исследования ее механизма проливают свет на структурные концепции в органической и полимерной химии. При изучении тautомерии основное внимание уделяется равновесному тautомерному составу и определяющим его факторам, в первую очередь – природе растворителей, температуре и начальной концентрации субстрата  $c_0$ .

Проблема создания многофункциональных полимеров, растворимых в воде и в смешивающихся с ней органических растворителях, побудила нас изучать химическое поведение сополимера ВХМА в воде при различных pH [4]. Настоящая работа посвящена исследованию реакции сополимера ВХМА в растворе в ДМФА как специфическим водорастворимом аprotонном растворителем. При контакте сополимера с ДМФА и другими органическими растворителями происходит растворение, сопровождающееся циклоангидридо-енольной тautомерией [3].

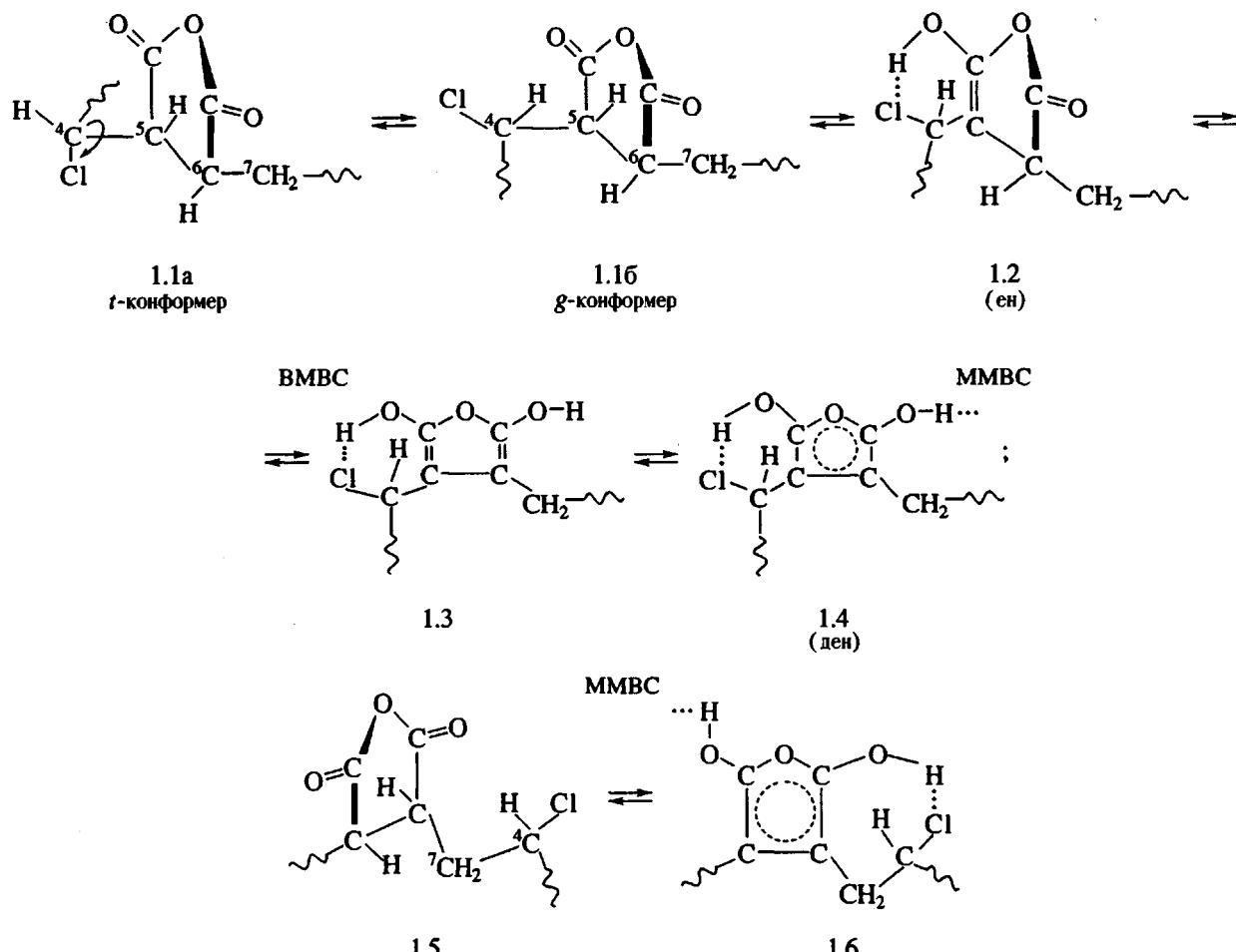
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка, идентификация сополимера ВХМА и растворителей описаны ранее [3, 4]. Навеску рекристаллизованного из воды  $\text{NaN}_3$  растворяли в ДМФА. Отдельно растворяли в ДМФА навеску ВХМА. Использовали только свежеприготовленные растворы, которые перед смешением термостатировали. Кинетику реакции изучали при 243 - 280 К гравиметрически по количеству  $\text{AgCl}$ , а при 283 - 313 К – спектрофотометрически по уменьшению концентрации  $\text{NaN}_3$  в форме его комплекса с  $\text{FeCl}_3$  [5]. При использовании гравиметрического метода все опыты проводили при слабом освещении, а  $\text{AgN}_3$  предварительно разлагали концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что прочная водородная связь образуется при замыкании шести и семичленных циклов [6], поэтому в отдельных звеньях возможно установление тautомерного равновесия 1.1 ⇌ 1.4; 1.5 ⇌ 1.6 (схема). О термодинамической возможности равновесия, представленного на схеме, можно судить из следующих соображений.

1. Оценка относительной стабильности тautомеров 1.1, 1.2, 1.3 и 1.4 без учета  $\Delta S$  простым расчетом изменения энталпии  $\Delta H_1 = H_{1,2} - H_{1,1}$ ,  $\Delta H_2 = H_{1,3} - H_{1,1}$  и  $\Delta H_3 = H_{1,4} - H_{1,1}$  показывает, что циклоангидридный изомер 1.1 термодинамически более устойчив, чем изомеры 1.2, 1.3 и 1.4. Так,  $\Delta H_1 = 50.16$ ;  $\Delta H_2 = 100.32$  и  $\Delta H_3 = 17.56$  кДж/моль с учетом энергии стабилизации фуранового



Схема

кольца (66.88 кДж/моль) и энергии внутримолекулярной водородной связи (BMBC)  $\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ , равной 15.88 кДж/моль [7]. Участие второй группы ОН изомера 1.4 или 1.6 в образовании межмолекулярной водородной связи (MMBC) делает этот процесс еще более легким:  $\Delta H_4 = \Delta H_3 - 20.9/2 = 7.11$  кДж/моль ( $E_{\text{MMBC}} \approx 20.9$  кДж/моль).

2. Образование изомеров 1.2 и 1.3 с большими энтропийными возможностями благоприятствует перегибридизация атомов углерода  $^5\text{C}$  и  $^6\text{C}$  из тетраэдрических ( $\text{C}_{sp^3}$ ) в тригональные ( $\text{C}_{sp^2}$ ).

Таким образом, изменение молярной энергии Гиббса  $\Delta G_{298}$  равновесия (схема) с учетом изменения энтропии и специфической сольватации молекулами ДМФА свидетельствует о возможности появления в системе еноильных таутомеров типа 1.2; 1.3; 1.4 и 1.6.

Образование этих таутомеров подтверждается наличием в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сополимера ВХМА сигналов протонов групп ОН, положение которых зависит от концентрации сополимера (табл. 1).

При смешении эквимолярных растворов сополимера ВХМА и ряда нуклеофильных реагентов (азид и нитрит натрия, амины, феноляты и др.) в ацетоне, ТГФ, ДМФА мгновенно происходит чернильно-фиолетовое окрашивание, а в электронных спектрах поглощения появляются две новые перекрывающиеся полосы поглощения комплекса с переносом заряда (КПЗ) с  $\lambda_{\text{max}} = 560$  и 572 нм. Такое средство повторяющихся звеньев сополимера ВХМА к электронодонорным реагентам, в том числе к слабым, обусловлено появлением сильных электроноакцепторных центров  $\pi$ -типа (схема, таутомеры 1.4 и 1.6).

И, наконец, в условиях обычных для этерификации ангидридов нам не удалось получить сшитые системы или увеличить их вязкость при обработке сополимера ВХМА глицерином или этиленгликолем. В таких системах выделяется значительное количество  $\text{HCl}$ .

Для прогнозирования состава продуктов химических превращений сополимеров ВХМА необходимо знать химическую структуру и пространственное строение таутомеров в равновесной системе (схема), их равновесные концентрации,

положение и прочность водородных связей, скорости и механизмы взаимопревращений таутомеров в растворителях различной природы. Совокупность макромолекул можно описать вполне определенным набором статистических конформаций и уровнями их заселенности, например, в единицах статистических весов [8]. В работе [8] проведен расчет энергий и заселенности 108 возможных конформеров сополимера малеинового ангидрида и метилвинилового эфира (МАМВЭ). Оценка энергий и заселенности по  $\Delta H$  и статистическим весам позволили исключить из дальнейшего рассмотрения конформеры, присутствующие в следовых количествах (81), а затем оценить количество конформеров (23), содержание которых мало по сравнению с четырьмя основными. Сопоставив расчетные данные с экспериментальными, авторы работы [8] сделали вывод о том, что из четырех возможных изомеров сополимера МАМВЭ доминирует изомер 1, который реализует себя преимущественно в четырех конформационных состояниях с определенным набором *транс(t)*- и *гош(g)*-конформеров (рис. 1; схема, таутомеры 1.1а и 1.1б): *ttt*; *tgg*; *gtg*; *ggg*.

Конформеры находятся в подвижном равновесии, превращаясь друг в друга путем инверсии, выгибания связей, вращения вокруг простых связей. В случае высоких энергий барьеров вращения можно говорить даже о реально существующих при определенных температурах изомерах. Заселенность конформационных уровней является функцией температуры, поэтому ее количественную оценку можно сделать на основе экспериментальных или расчетных величин  $\Delta S$  и  $\Delta E$  конформационных превращений.

Таким образом, энергетическую оценку изменения конформационного состояния сополимеров малеинового ангидрида следует проводить с учетом взаимодействий на участке  ${}^1\text{C}-{}^6\text{C}$  (рис. 1). Включение на этих участках в хребет цепи двух сукцинангидридных колец и наличие объемистых заместителей R превращает эту структуру в стерически напряженный ансамбль, что и является причиной повышенной реакционной способности сополимеров малеинового ангидрида. Так, сополимеры BXMA отличаются высокой реакционной способностью по отношению ко многим нуклеофильным реагентам и обычным органическим растворителям, а также по отношению к воде. В водных растворах наряду с раскрытием сукцинангидридных циклов происходит выделение хлорид-аниона ( $\text{Cl}^-$ ) как по механизму  $S_N1$ , так и элиминирования [3, 4]. Последний реализуется в том случае, если сукцинангидридные кольца таутомеризуются в диенольные производные фурана, а не подвергаются гидролизу. Появление аномального "всплеска" вязкости в водных растворах сополимера BXMA при  $\text{pH} \approx 5$  [4], видимо, обусловлено появлением максимального количе-

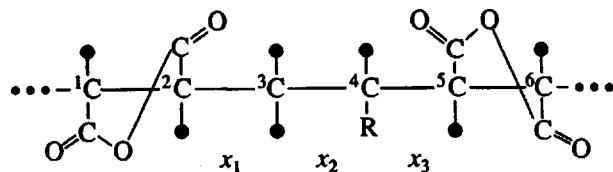
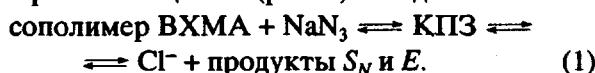


Рис. 1. Проекция Фишера участка макромолекулы чередующегося сополимера малеинового ангидрида и винилхлорида, ограниченного двумя сукцинангидридными кольцами (изомер 1 в работе [8]). Символы  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  заменяют символы  $t$ - или  $g$ -конформеров, образующихся при вращении вокруг связей  ${}^2\text{C}-{}^3\text{C}$ ,  ${}^3\text{C}-{}^4\text{C}$ ,  ${}^4\text{C}-{}^5\text{C}$  соответственно.

ства ММВС, образующихся за счет групп OH диенольных производных фурана.

При смешении эквимолярных растворов азота натрия и сополимера BXMA в ДМФА мгновенно образуется КПЗ [3] состава<sup>1</sup> 1 : 1, достаточно медленно разлагающегося (рис. 2) с выделением  $\text{Cl}^-$ :



Предварительные кинетические исследования реакции (1) показали, что она протекает очень легко с энергией активации  $E_a$ , характерной для конформационных процессов.

При рассмотрении картины конформационных превращений в изученной нами последовательности превращений (1) следует обратить внимание на перемещения реакционноспособных заместителей ( $\text{Cl}$ ,  $\text{C=O}$  и  $\text{OH}$ ), например, 1.1а  $\rightleftharpoons$  1.1б на схеме. Движущей силой этих процессов является градиент заселенности *t*- и *g*-конформационных уровней. Их заселенность на участке  ${}^2\text{C}-{}^3\text{C}-{}^4\text{C}-{}^5\text{C}$  (рис. 1) является функцией температуры и времени и, следовательно, ее можно описать на основе кинетических параметров реакции (1) в псевдомономолекулярных условиях, например при избытке  $\text{NaN}_3$ .

Температурные зависимости экспериментального порядка реакции по сополимеру  $n_s$  и коэффициента скорости реакции (1)  $k_3$  приведены в табл. 2. Аппроксимация этой зависимости при  $c_0 = 6.27 \times 10^{-2}$  моль/л (табл. 2) методом регрессионного анализа приводит к аналитическому уравнению

$$n_s = 0.36 \exp(3348/RT). \quad (2)$$

Анализ численных величин предэкспоненциального множителя (0.36) и энергии (3348 Дж/моль) в уравнении (2) наводит на мысль, что  $n_s$  характеризует некоторое конформационное равновесие с образованием реакционноспособного конформера. Таковым должен быть *g*-конформер по связи  ${}^4\text{C}-{}^5\text{C}$ , соседней с ангидридным циклом

<sup>1</sup> Определено методом микрокалориметрического титрования [9].

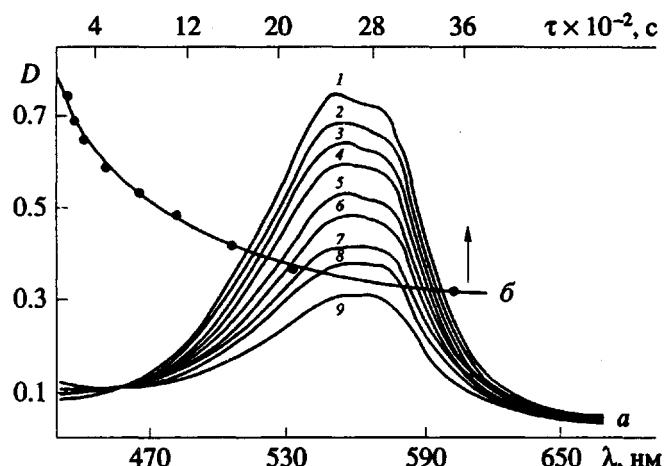
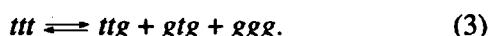


Рис. 2. Электронные спектры поглощения эквимолярных смесей растворов сополимера BXMA и  $\text{NaN}_3$  в ДМФА (а) и временная зависимость  $D_{560}$  той же системы при комнатной температуре (б). а: время от начала смешения растворов исходных веществ 21 (1), 142 (2), 261 (3), 400 (4), 702 (5), 1012 (6), 1525 (7), 2083 (8) и 3414 с (9). Концентрация растворов  $5 \times 10^{-4}$  моль/л.

(1.16). Учитывая выводы, сделанные в работе [8], мы предположили, что найденные нами величины  $n_g$  характеризуют конформационное равновесие в сополимере BXMA (рис. 1)



Очевидно, что только  $g$ -конформеры могут образовывать ВМС в молекулах субстратов, содержащих группы OH.

Предположение о кинетическом лимитированнии всего сопряженного процесса (1) синхронным конформационно-изомеризационным превращением (схема) подтверждается малым по абсолютной величине и отрицательным по знаку изменением энталпии  $\Delta H = -3348$  Дж/моль в уравнении (2): нереакционноспособные, но имеющие большую энергию конформеры  $x_1x_2t$  превращаются в реакционноспособные с меньшей потенциальной энергией  $x_1x_2g$ -конформеры.

Поскольку исследованная реакция протекает только с участием заместителей у  ${}^4\text{C}-{}^5\text{C}$ , для простоты можно исключить из дальнейшего описания конформационные состояния  $x_1x_2$ , имея в виду только конформационное состояние  $t$  и  $g$   ${}^4\text{C}-{}^5\text{C}$  ( $x_3$ ). Тогда отношение заселенности  $N$  этих уровней [7, 10 - 13] соответствует полученному нами  $n_g$ :

$$n_g = N_g / N_t = 2 \exp(\Delta S / R) \exp(-\Delta H / RT), \quad (4)$$

где  $2N_g + N_t = 1$ .

Численное значение  $\Delta H = H_g - H_t = -3348$  Дж/моль свидетельствует о том, что конформационное превращение (3)  $t \rightarrow g$  по  ${}^4\text{C}-{}^5\text{C}$  сопровождается понижением энергии образующихся  $g$ -конформеров, которые способны к переэнергетизации с образованием ВМС. Образование водородных связей неизбежно ведет к уменьшению энтропии. Действительно, рассчитанное из уравнений (2) и (4)  $\Delta S = S_g - S_t = -14.25$  Дж/моль К. Интересно отметить, что  $\Delta S = S_g - S_t$  конформационного равновесия низкомолекулярного аналога звену  ${}^4\text{C}-{}^5\text{C}$  равно  $-15.05$  Дж/моль К [7, 13], а расчетное  $\Delta H = H_g - H_t$  конформационного равновесия сополимера МАМВЭ изменяется в зависимости от метода расчета от  $-3427$  до  $-2633$  Дж/моль [8].

При повышении температуры  $n_g$  уменьшается, а  $k_g^{(1)}$ , напротив, растет (табл. 2). Численные значения членов уравнения (5), полученного также методом регрессионного анализа, предполагают, что коэффициент скорости процесса (1) описывает изомеризацию  $g$ -конформера 1.16  $\rightleftharpoons$  1.2, протекающую синхронно с конформационным превращением 1.1a  $\rightleftharpoons$  1.1b, с энергией активации ( $E_a$  везде указана в Дж/моль) равной 1262:

$$k_g^{(1)} = 1.9 \exp(-1262/RT). \quad (5)$$

По аналогии с уравнением (4) запишем

$$k_g^{(1)} = N_{\text{ен}} / N_g = 1 \exp(\Delta S / R) \exp(-1262/RT), \quad (6)$$

где  $N_{\text{ен}} + N_g = 1$ .

Таблица 1. Характеристика спектров ЯМР  $^1\text{H}$  сополимера BXMA (100 МГц, 28°, дейтероацетон, ГМДС – внутренний стандарт)

$c$ , моль/л	Химический сдвиг $\delta$ , м. д.			
	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{CHCl}-$	
0.36				7.54 (сигнал уширен)
0.69				8.18 (узкий)
0.98				8.38 (узкий)
1.40	2.3 (широкий)	3.2 (широкий)	4.6 (широкий)	8.45 (узкий)

Из уравнений (5) и (6) легко посчитать  $\Delta S = S_{\text{ен}} - S_g = +5.35 \text{ Дж/моль К}$ . Действительно, энтропия цисоидных изомеров 1.2 и 1.3 превышает энтропию  $g$ -конформера 1.1б, так как перегибридизация  $C_{sp^3}$  в  $C_{sp^2}$  приводит к созданию менее напряженных участков в хребте цепи, образуя макромолекулы с большей энтропией.

Хорошо изученные триадные прототропные перегруппировки типа кето-енольной имеют место в тех случаях, когда енольный таутомер стабилизирован посредством ВМВС. Так, разбавление  $\beta$ -дикарбонильных соединений неполярными растворителями способствует увеличению содержания енольной формы. Напротив, увеличение концентрации  $\beta$ -дикарбонильного соединения в полярном растворителе, например в ДМФА, способствует росту концентрации енола [14].

В свете этого нами исследована при прочих равных условиях реакция (1), но с концентрацией сополимера ВХМА на порядок меньшей:  $c_0 = 0.5 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$  (табл. 2). В этой серии опытов температурная зависимость  $n_3$  практически не изменилась, температурная зависимость  $k_3$  (7) отличается от аналогичной зависимости (5)

$$k_3^{(2)} = 8.03 \exp(-4577/RT). \quad (7)$$

Из сопоставления величин  $E_a$  в уравнениях (5) и (7) видно, что енолизация в разбавленных растворах проходит с  $E_a$  в 3.6 раза большей, чем в растворах с  $c_0 = 6.27 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ , где образуется большее число ММВС. Действительно, энтропия системы с меньшей на порядок концентрацией сополимера ВХМА еще более возросла:  $\Delta S = 17.97 \text{ Дж/моль К}$ . Изменение температуры оказывает на процесс (1) гораздо более сильное влияние в разбавленных растворах.

Известно [14], что константы прототропного таутомерного равновесия  $K$  определяют различными физическими и химическими методами. При этом воздействие химических реагентов на состояние равновесия приводит к определению кажущихся  $K$ , которые тем не менее служат важной характеристикой равновесного процесса. Мы попытались разработать метод определения  $K$  и  $\Delta G$  равновесия, представленного на схеме, при нескольких температурах и двух  $c_0$  в среде ДМФА на основе исследования кинетики реакции (1).

При смешении эквимолярных растворов  $\text{NaN}_3$  и сополимера ВХМА быстро образующийся КПЗ разлагается с выделением  $\text{Cl}^-$  и уменьшением концентрации  $\text{NaN}_3$  ( $c_{\text{NaN}_3}$ ) (рис. 2). Компьютерную обработку кинетических зависимостей  $dc_{\text{Cl}}/dt$  и  $-dc_{\text{NaN}_3}/dt$  проводили с помощью полинома

$$c = a + b\tau + c\tau^2 + d\tau^3, \quad (8)$$

где  $c$  – текущая концентрация  $\text{Cl}^-$  или  $\text{NaN}_3$ .

Таблица 2. Некоторые характеристики реакции сополимера ВХМА с азидом натрия в ДМФА

$T, \text{ К}$	$c_0 \times 10^2^*$ , моль/л	$a \times 10^2^{**}$	$n_3$	$k_3$
243	6.28	6.25	$1.888 \pm 0.002$	$1.017 \pm 0.002$
253	6.33	6.23	$1.768 \pm 0.003$	$1.043 \pm 0.003$
271	6.42	6.26	$1.591 \pm 0.009$	$1.085 \pm 0.009$
280	6.47	6.34	$1.517 \pm 0.009$	$1.105 \pm 0.009$
283***		–	1.494	1.111
291***	6.37	–	1.436	1.128
303***		–	1.360	1.151
313***		–	1.303	1.170
				$k_3^{(2)}$
243***	0.50	–	1.891	0.833
253***	0.50	–	1.772	0.911
271***	0.50	–	1.593	1.053
280***	0.50	–	1.519	1.124
283	0.50	0.49	$1.495 \pm 0.001$	$1.148 \pm 0.001$
291	0.50	0.49	$1.439 \pm 0.001$	$1.211 \pm 0.001$
303	0.50	0.49	$1.361 \pm 0.001$	$1.305 \pm 0.001$
313	0.50	0.49	$1.304 \pm 0.001$	$1.383 \pm 0.001$

\* Средние экспериментальные концентрации сополимера ВХМА из трех опытов.

\*\* Коэффициенты  $a$  полинома (8).

\*\*\* При этих температурах численные значения  $n_3$  и  $k_3$  получены экстраполяцией по уравнениям (2), (5) и (7).

Дифференциал уравнения (8) является скоростью реакции (1)

$$dc/d\tau = b + 2c\tau + 3d\tau^2. \quad (9)$$

Поскольку реакция (1) лимитируется синхронными конформационно-изомеризационными реакциями (схема), экспериментальная скорость  $dc/dt$  относится к скорости образования промежуточного диенола 1.4 (ден), который является валентно-насыщенным соединением с высокой реакционной способностью и, следовательно, он не накапливается в системе в количествах, соизмеримых с концентрациями исходных и конечных веществ. К таким системам применим приближенный метод квазистационарных концентраций  $dc_{\text{ден}}/dt \approx 0$ .

Экспериментальная скорость образования 1.4 описывается уравнением

$$dc_{\text{ден}}/d\tau = k_3 c_0^n, \quad (10)$$

а скорость его расходования в квазистационарном режиме такова:

$$-dc_{\text{ден}}/d\tau = k c_{\text{ден}}^m c_{\text{NaN}_3}^m, \quad (11)$$

где  $m = 1$ , так как состав комплекса равен 1 : 1.

Таблица 3. Некоторые характеристики таутомерного равновесия\* сукцинангидридных звеньев и диенольных производных фурана

<i>T</i> , К	<i>c</i> <sub>NaN<sub>3</sub></sub> : <i>c</i> <sub>деп</sub>	<i>c</i> <sub>деп</sub> × 10 <sup>2</sup> , моль/л	<i>c</i> <sub>деп</sub> , моль	<i>K</i> × 10 <sup>2</sup>	<i>ΔG</i> <sup>***</sup> , Дж/моль
243 ± 1	~12	0.53	8.47	9.25	4807
	—	0.004	0.87	0.88	9547
253 ± 1	~9	0.74	11.81	13.39	4222
	—	0.008	1.65	1.68	8586
271 ± 0.5	~6	1.21	19.33	23.96	3219
	—	0.021	4.26	4.45	7006
280 ± 0.5	~4	1.49	23.76	31.15	2709
	—	0.031	6.33	6.75	6266
283 ± 0.5	—	1.59	25.36	33.97	2538
	~14	0.036	7.20	7.76	6008
291 ± 0.5	—	1.86	29.68	42.21	2082
	~10	0.047	9.70	10.74	5392
303 ± 0.5	—	2.30	36.72	58.02	1367
	~7	0.071	14.60	17.09	4443
313 ± 0.5	—	2.69	42.96	75.31	736
	~5	0.096	19.74	24.59	3645

\* 1.1 ⇌ 1.4 (схема). В первой строке приведены данные для систем сополимера BXMA с  $c_0 = 6.27 \times 10^{-2}$  моль/л; во второй — с  $c_0 = 0.50 \times 10^{-2}$  моль/л.

\*\* Рассчитано по формуле (14).

\*\*\*  $\Delta G = -RT \ln K$ .

При условии  $c_{NaN_3} \gg c_{деп}$  (табл. 3) реакцию образования КПЗ можно считать псевдомономолекулярной, а уравнение (11) примет вид

$$-dc_{деп}/d\tau = k'c_{деп} \quad (12)$$

( $k' = k c_{NaN_3}$ ). В стационарном режиме  $k_s \approx k'$ , тогда из уравнений (10) и (12) получается равенство

$$c_{деп} = c_0^{\prime \prime}. \quad (13)$$

Объединив уравнения (2) и (13), после логарифмирования получим

$$\ln c_{деп} = 0.36 \exp(3348/RT) \ln c_0. \quad (14)$$

Видно, что равновесное содержание таутомерной формы диенольного производного фурана 1.4  $c_{деп}$  зависит от температуры и начальной концентрации сополимера  $c_0$ . Уравнение (14) позволяет рассчитать равновесную концентрацию обеих таутомерных форм и константу равновесия  $K$  в широком интервале температур и начальных концентраций субстратов (табл. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование реакции сополимера BXMA с азидом натрия, обладающим нуклеофильными свойствами, показало, что в первую очередь реагируют не сукцинангидридные звенья 1.1, а их таутомерные формы — диенольные производные фурана 1.4, являющиеся сильными π-кислотами. Последние быстро образуют КПЗ с  $NaN_3$  и затем разлагаются с образованием  $Cl^-$  и других продуктов  $S_N$ - и  $E$ -реакций. Содержание диенольной формы при повышении температуры от -30 до +40°C в выбранных условиях при разных концентрациях сополимера BXMA увеличивается, причем изменение молярной энергии Гиббса таутомерного равновесия (схема) во всем исследованном интервале температур остается небольшой положительной величиной (табл. 3). Обнаруженная нами циклоангидридо-еноальная таутомерия является следствием ярко выраженного конформационного эффекта, в результате которого сукцинангидридные циклы превращаются в фурановые.

Изучение качественного и количественного состава продуктов реакции (1) позволит определить вклад этих реакций и роль комплексообразования в химической модификации нуклеофильными реагентами сополимеров малеинового ангидрида. Наши исследования дают основания надеяться, что некоторые из этих продуктов найдут применение в микроэлектронике, а также в качестве полифункциональных сорбентов.

Авторы выражают благодарность Л.П. Госсен за участие в спектрофотометрических исследованиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольцов А.И., Хейфец Г.М. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 9. С. 1646.
2. Кольцов А.И., Хейфец Г.М. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 5. С. 877.
3. Filimoshkin A.G., Terentieva G.A., Berezina E.M., Gossen L.P., Pavlova T.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 1911.
4. Буланцева В.Н., Березина Е.М., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 54.
5. Dukes E.K., Wallace R.M. // Anal. Chem. 1961. V. 33. № 2. P. 242.
6. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968. С. 195.
7. Almeningen A., Bastiansen L., Fernholz L., Hedberg K. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 1946.
8. Bohacek R.S., Strauss U.P., Jernigan R.Z. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 731.
9. Вавилкин А.С., Максютин Ю.К., Орлов И.Г. // Изв. АН СССР. 1974. № 2. С. 360.
10. Abraham R.J., Gatty G. // J. Chem. Soc. B. 1969. № 8. P. 961.

11. Zumwalt Z.R., Badger R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 305.
12. Mizushima S., Shimanuchi T., Miyazawa T., Abe K., Yasumi M. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1477.
13. Mizushima S., Shimanuchi T., Kuratani K., Miyazawa T. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1378.
14. Раихард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991.

## Interaction of Vinyl Chloride–Maleic Anhydride Copolymer with Sodium Azide in Dimethylformamide

T. V. Pavlova, G. A. Terent'eva, E. B. Chernov, and A. G. Filimoshkin

*Tomsk State University, Akademicheskii pr. 3,  
Tomsk, 634055 Russia*

**Abstract** – Interaction of sodium azide with vinyl chloride–maleic anhydride copolymer in DMFA has been studied. The copolymer rapidly interacts with sodium azide in a tautomeric form (dienol, a 2,5-dihydroxy derivative of furan), rather than in the anhydride form, which results in the formation of complexes with charge transfer. It is suggested that the reaction is controlled by rehybridization of carbon atoms of succinic anhydride rings from tetrahedral into trigonal form, whereby the anhydride rings transform into the furan rings due to a pronounced conformational effect. Using the method of quasi-steady-state concentrations, an equation is derived that allows one to calculate the content of dienol derivatives at various reaction temperatures and initial copolymer concentrations, and the apparent equilibrium constants of both cyclic anhydride and dienol.