

УДК 541.64:547.322

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРА
ВИНИЛХЛОРИД-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД
С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ
И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ¹**

© 1997 г. А. Г. Филимошкин, Е. Б. Чернов, Г. А. Терентьева, Е. М. Березина, А. Г. Телегин

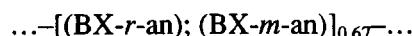
Томский государственный университет. Химический факультет
634021 Томск, пр. Академический, 3

Поступила в редакцию 14.01.97 г.

Принята в печать 19.03.97 г.

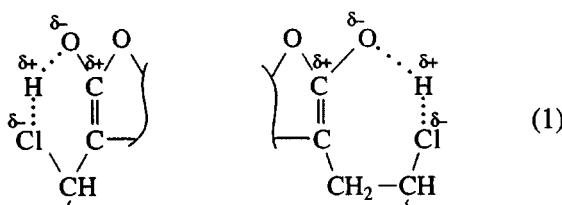
Исследования электронных спектров растворов сополимера винилхлорида с малеиновым ангидридом показали, что енольные формы сукцинангидридных циклов, являющиеся звеньями микроструктурной неоднородности в системе, при взаимодействии с молекулами некоторых карбонилсодержащих растворителей и ДМСО вызывают их енолизацию. Высокозэнергетические ансамбли микроструктурной неоднородности формируются благодаря жесткости макромолекулярного каркаса и образуют с енольными формами растворителей комплексы с переносом заряда. Проведена оценка констант образования и разложения комплексов с переносом заряда сополимера с рядом карбонилсодержащих растворителей.

Макромолекула сополимера винилхлорида (**BX**) с малеиновым ангидридом (**МА**) представляет собой статистическую последовательность чередующихся звеньев: (**BX-r-an**), (**BX-m-an**) и аномальных структур $\Delta^6\text{-en}$ и $\Delta^7\text{-en}$, которые являются таутомерно подвижными звеньями цепи, образующими динамическую микроструктурную неоднородность [1]



где *r-an* и *m-an* – соответственно трео- и эритродиастереомеры сукцинангидридных колец.

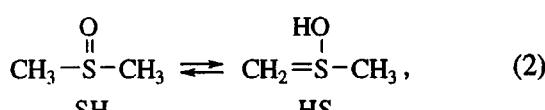
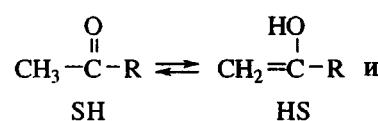
Ниже представлены структуры звеньев $\Delta^6\text{-en}$ и $\Delta^7\text{-en}$ соответственно, содержащие нелинейные четырехцентровые молекулярные (**НЧМ**) ансамбли с чередующимися зарядами $\text{C}^{\delta+}\text{-O}^{\delta-}\dots\text{H}^{\delta+}\dots\text{Cl}^{\delta-}$ (для структуры $\Delta^6\text{-en}$ угол $\text{COH} \sim 118^\circ$, длины связей $\text{C}^{\delta+}\text{-O}^{\delta-}$ и $\text{O}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ равны 0.136 нм и 0.096 нм [2]):



При исследовании растворов сополимера **BX-MA** в некоторых органических растворителях об-

наружен эффект, заключающийся в способности **НЧМ**-ансамблей сополимера сильно сдвигать положение равновесия таутомеризации молекул ацетона, этилацетата, уксусного ангидрида и ДМСО².

Высказано предположение, что положение равновесия прототропной таутомерии карбонилсодержащих растворителей и ДМСО (**SH**) при взаимодействии с **НЧМ**-ансамблями сополимера **BX-MA** смещается в сторону енольных форм (**HS**):



где $\text{R} = \text{CH}_3$ (ацетон), OC_2H_5 (этилацетат), OCOCH_3 (уксусный ангидрид).

Действительно, высокая скорость дейтерообмена в системе сополимер **BX-MA**–дейтероацетон и аномально большая величина константы стационарности специфической составляющей сольватации сополимера этилацетатом свидетельствуют об образовании под действием звеньев сополимера значительных количеств енольных **HS**-форм ацетона и этилацетата [4, 5]. Содержание енольной формы, например, в чистом ацетоне равно всего $2.5 \times 10^{-4}\%$ [2].

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09824).

²Ранее были изучены особенности взаимодействия сополимера **BX-MA** с водой [3].

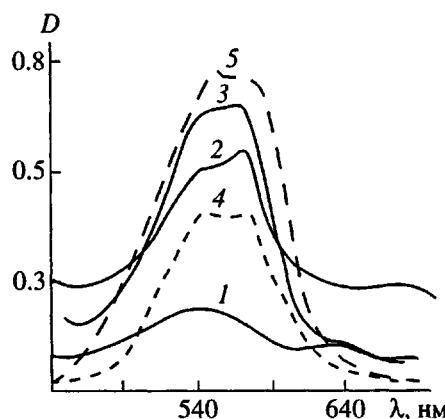


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов сополимера BX-МА в уксусном ангидриде через 6 ч (1); в ДМФА через 2 ч (2), в ДМСО через 2 ч (3), а также спектры эквимольных смесей растворов сополимера с NaNO_2 через 0.32 ч (4) и с NaN_3 через 0.08 ч (5) от момента смешения. $l = 1 \text{ см}$; $c = 0.155$ (1), 4×10^{-2} (2), 5.01×10^{-3} (3) и 5×10^{-4} моль/л (4, 5).

При растворении сополимера BX-МА в ДМСО при комнатной температуре через 1–2 мин появляется окраска раствора, а при растворении его же в уксусном ангидриде окрашивание появляется после длительной (более 1 ч) выдержки концентрированных растворов (рис. 1, спектры 1 и 3). Раствор сополимера в ДМФА (рис. 1, спектр 2) характеризуется наличием перекрывающейся полосы в электронном спектре, состоящем, как и спектры 1 и 3, из двух полос. Эти полосы (рис. 1) относятся к полосам переноса заряда, поскольку ни исходные вещества, ни продукты реакций в этой области не поглощают [5, 6]. Состав комплекса сополимер : ДМФА, определенный вискозиметрическим методом, равен 1 : 1.

Схожесть по форме и положению спектров 1–3 (рис. 1) наводит на мысль о сходстве структуры и геометрии комплексов с переносом заряда, образующихся между НЧМ-ансамблями звеньев сополимера и молекулами ДМФА, с одной стороны, НЧМ-ансамблями и енольными формами уксусного ангидрида и ДМСО – с другой. Для подтверждения этого предположения рассмотрим характер взаимодействия сополимера с молекулами ДМФА, поскольку в литературе имеется строгое описание конфигурации молекул ДМФА. Вращение вокруг связи N–CHO заторможено из-за большой величины энталпии активации внутреннего вращения (~80 кДж/моль) [7] таким образом, что все три заместителя у атома азота располагаются в одной плоскости [8]. В результате молекулы ДМФА представляют собой, как и Δ^6 - и Δ^7 -енольные формы звеньев сополимера, НЧМ-ансамбли с чередующимися зарядами



Структурная комплементарность и электростатически благоприятное соответствие НЧМ-ансамблей ДМФА A–B–E–D (схема (3)) и звеньев сополимера BX-МА C–O...H–Cl (схема (1)) создают условия для образования КПЗ, в которых межмолекулярные взаимодействия осуществляются одновременно по четырем направлениям (рис. 2).

Для подтверждения изображенной на рис. 2 схемы межмолекулярных взаимодействий НЧМ-ансамблей ДМФА и BX-МА были привлечены электронные спектры поглощения смесей свежеприготовленных растворов BX-МА с растворами NaNO_2 и NaN_3 в ДМФА (рис. 1, спектры 4, 5).

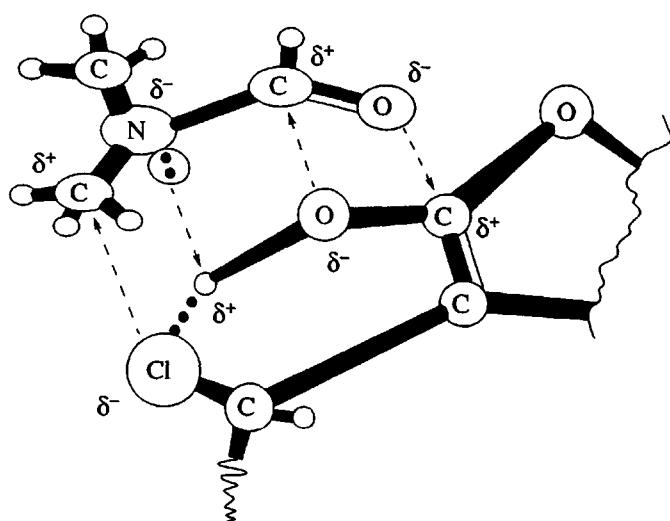


Рис. 2. Схема взаимодействия енольного фрагмента сополимера BX-МА с молекулой ДМФА.

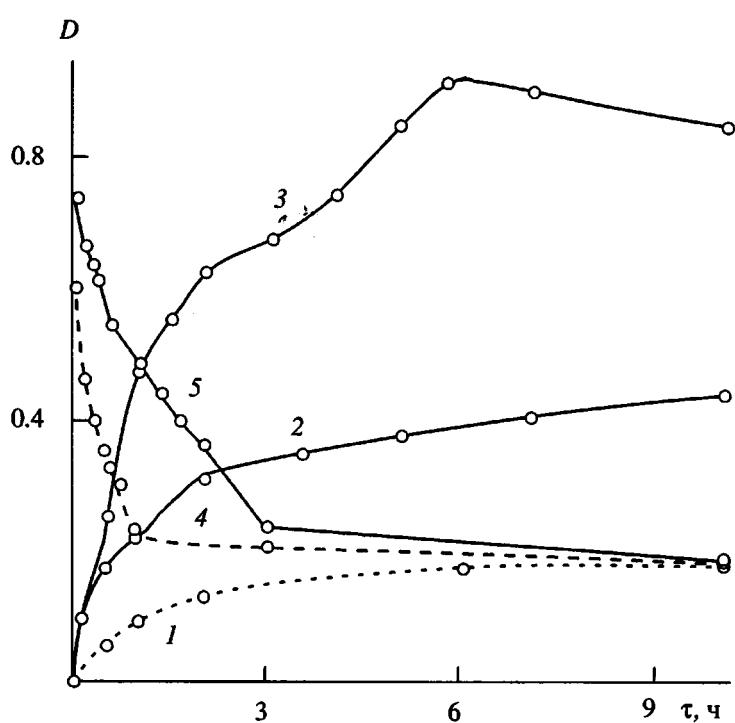
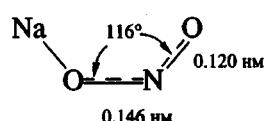


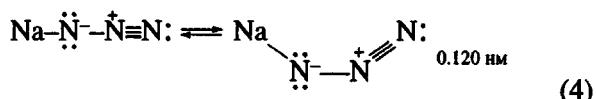
Рис. 3. Изменение оптической плотности полосы 560 нм растворов сополимера BX-МА в уксусном ангидриде (1), в ДМФА (2), ДМСО (3) и растворов эквимольных смесей BX-МА с NaNO₂ (4) и с NaN₃ (5) во времени. $c = 0.155$ (1), 4×10^{-2} (2), 5×10^{-4} моль/л (3, 5) и 5.01×10^{-3} (4).

Выбор NaNO₂ обусловлен тем, что молекулы этой соли также имеют форму НЧМ-ансамблей типа А–В–Е–Д (схема (3)) [9]



(установленное расстояние O–N 0.133 нм).

Для искривления линейной азидогруппы [10, 11]



требуется небольшая энергия [12], что подтверждают протекающие в мягких условиях реакции 1,3-циклоприсоединения азидов к олефинам [13].

Химический состав НЧМ-ансамблей исследованных соединений

Соединения	Заряженные центры молекул соединений				Заместитель R' при заряженном центре E ^{δ+}
	A ^{δ+}	B ^{δ-}	E ^{δ+}	D ^{δ-}	
NaNO ₂	Na	O	N	O	—
NaN ₃	Na	N	N	N	—
ДМФА	CH ₃	N	C	O	—
ДМСО	H	O	S	CH ₂	CH ₃
Ацетон*	H	O	C	CH ₂	CH ₃
Этилацетат*	H	O	C	CH ₂	OC ₂ H ₅
Уксусный ангидрид	H	O	C	CH ₂	OCOCH ₃

* Растворы сополимера BX-МА в этих растворителях в видимой области спектра не поглощают; их цвет – соломенный и не углубляется ни при увеличении концентрации сополимера, ни при нагревании; сольватация сополимера этилацетатом завершается реакциями замещения и этерификации [5].

Следует отметить, что комплексообразование звеньев сополимера с ДМФА идет гораздо медленнее, чем та же реакция с молекулами NaNO_2 или NaN_3 , поэтому использование ДМФА в качестве среды для изучения реакций BX-МА с NaNO_2 и NaN_3 является правомерным. Так, оптическая плотность D смесей свежеприготовленных растворов BX-МА и NaNO_2 (NaN_3) достигает максимума через ~30 с от момента смешения, после чего падает (рис. 3, кривые 4, 5), в то время как в растворе сополимера BX-МА в ДМФА окраска появляется через 7–10 мин. Состав комплекса звеньев BX-МА с NaN_3 равен 1 : 1 [14].

Конфигурация енольных тautомерных HS-форм (схема (2)) молекул ДМСО, уксусного ангидрида, ацетона, этилацетата, как и конфигурация молекул ДМФА, NaNO_2 и NaN_3 , представлена в виде заряженных центров A–B–E–D (схема (3)). У каждого партнера (C–O–H–Cl и A–B–E–D) имеется по два акцепторных (C, H, A, E) и по два донорных (O, Cl, B, D) центра. В качестве заряженных центров в молекулах исследованных соединений (таблица) выступают атомы или группы атомов (CH_3 , CH_2).

При взаимодействии НЧМ-ансамблей сополимера C–O–H–Cl с центрами A–B–E–D молекул растворителя, обладающего умеренной реакционной способностью, например ДМФА, в электронных спектрах, снятых в разные моменты времени, должны проявиться определенные закономерности в динамике самой формы полос. Действительно, через 30 мин от момента смешения компонентов в спектре появляются четыре широких полосы, визуальное разделение которых уже через два часа становится затруднительным (рис. 4). Эти полосы могут отражать донорно-акцепторные взаимодействия партнеров, показанные на рис. 2.

Таким образом, близость по форме и расположению полос переноса заряда в электронных спектрах смесей сополимера BX-МА с соединениями, молекулы которых имеют известную конфигурацию (ДМФА, NaNO_2 , NaN_3), с полосами поглощения исследованных растворов BX-МА в ДМСО и уксусном ангидриде свидетельствует о сходстве геометрии ансамблей комплекса с переносом заряда между звеньями BX-МА и молекулами этих растворителей, с одной стороны, и BX-МА с ДМФА, NaNO_2 и NaN_3 – с другой. Взаимодействие НЧМ-ансамблей BX-МА (схема (1)) с HS-формами растворителей (схема (2)) протекает по четырехцентровому механизму (рис. 2), причем заместители R' при заряженном центре E $^{δ+}$ (таблица) оказывают сильное влияние на способность растворителей к тautомеризации под действием звеньев BX-МА.

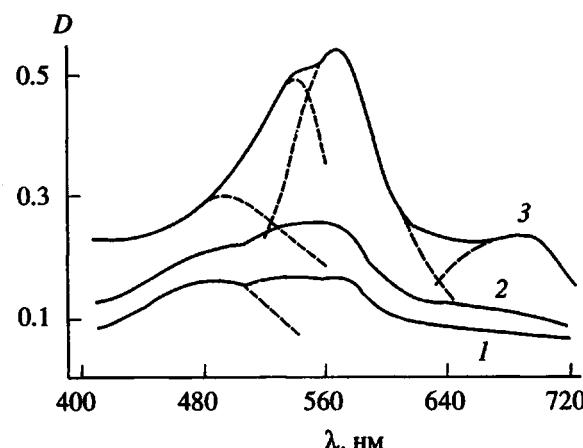


Рис. 4. Электронные спектры поглощения раствора сополимера BX-МА ($c = 4 \times 10^{-2}$ моль/л) в DMA через 3 (1), 30 (2) и 120 мин (3) от момента смешения. $l = 1$ см.

Представлялось важным произвести количественную оценку способности сополимера BX-МА к взаимодействию с выбранными растворителями. Поглощение его растворов в ДМСО (рис. 3, кривая 3) растет быстрее, чем в DMA (кривая 2), и достигает большей величины D_{\max} из-за более высокой поляризуемости атома серы. Самый медленный рост D наблюдается в уксусном ангидриде (кривая 1). По начальным участкам кривых нахождения комплекса с переносом зарядов (рис. 3) определены экспериментальные константы скорости образования комплексов с переносом заряда k_{ob} :

$$D = D_{\max} [1 - \exp(-k_{ob}\tau)],$$

где D – текущее поглощение, D_{\max} – поглощение раствора при $\tau \rightarrow \infty$. По величинам k_{ob} , характеризующим способность растворителей к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с сополимером BX-МА, исследованные растворители располагаются в следующий ряд:

Растворитель ДМСО > DMA > уксусный ангидрид
 $k_{ob} \times 10^4, \text{с}^{-1}$ 1.3 0.6 0.25 (5)

Скорость разложения комплекса с переносом заряда отражает способность заряженных центров НЧМ-ансамблей к взаимному перераспределению электронных плотностей внутри комплексов с переносом заряда. Как видно на рис. 3, за 10 ч наблюдений зависимости 1 и 2 еще не вышли на плато. Очень медленное снижение D этих растворов начинается на пятые сутки. По начальным участкам кривых 4, 5 и по участку от 6 до 10 ч на

кривой 3 рассчитаны экспериментальные константы разложения комплекса с переносом заряда k_p по уравнению

$$D = D_0 \exp(-k_p \tau),$$

где D_0 – поглощение раствора при $\tau \rightarrow 0$. По величинам k_p комплексов $[\text{BX-MA} \cdot (\text{A-B-E-D})]$ исследованные соединения располагаются в ряд

Соединение A–B–E–D $\text{NaNO}_2 > \text{NaN}_3 > \text{ДМСО} \gg$

$$k_p \times 10^4, \text{ c}^{-1} \quad 2.49 \quad 1.31 \quad 0.065$$

$\gg \text{ДМФА}$ и уксусный ангидрид

$$\begin{array}{cccc} - & - & - & - \end{array} \quad (6)$$

Таким образом, величины k_{ob} и k_p можно использовать в качестве меры межмолекулярных взаимодействий НЧМ-ансамблей BX-МА (схема (1)) с НЧМ-ансамблями растворителей или специально введенных соединений типа A–B–E–D (схема (3)), а звенья Δ^6 -ен и Δ^7 -ен, включенные в жесткий макромолекулярный каркас сополимера, можно считать катализаторами прототропной тautомерии исследованных растворителей.

Оба явления – образование в жестком каркасе сополимера BX-МА звеньев Δ^6 - и Δ^7 -ен (схема (1)) и реакция енолизации карбонилсодержащих апротонных растворителей на этих звеньях как на матрице – обнаружены впервые. Существование высокоэнергетических валентно-насыщенных ансамблей микроструктурной неоднородности возможно благодаря жесткости цепи сополимеров МА. Возникает вопрос, проявляют ли такой же эффект другие сополимеры МА, полималеиновый ангидрид и его низкомолекулярный аналог – янтарный ангидрид и его алкилзамещенные? ПМР-спектр полималеинового ангидрида в растворе в дейтероацетоне содержит интенсивный синглет енольного протона в области 11 м. д. (концентрация ~10 мас. %). При разбавлении этого раствора сигнал перемещается в область более сильного поля ($\delta = 10.54$ м. д.). Однако ни при длительном выдерживании растворов полималеинового ангидрида в ДМФА, ни при добавлении к этим растворам NaN_3 или NaNO_2 окраска, характерная для смесей BX-МА с соединениями типа A–B–E–D (таблица), не появляется. ПМР-спектры растворов сополимера МА со стиролом не регистрируют енольные протоны, и эти растворы не окрашиваются при добавлении NaN_3 (NaNO_2).

Таким образом, для образования четырехцентровых ансамблей комплексов с переносом заряда обязательно наличие в макромолекулах ен-форм (схема (1)) и обеспечение комплементарно-

сти фрагментов C–O…H…Cl и A–B–E–D. В растворах полималеинового ангидрида ен-формы образуются, а комплементарность соответствующих ансамблей партнеров не имеет места. Выявление способности других сополимеров МА (в частности, с винилацетатом) к тautomerизации с образованием Δ^6 - и Δ^7 -ен-форм и дальнейших реакций с соединениями типа A–B–E–D является задачей дальнейших исследований. Что касается янтарного ангидрида и его алкилзамещенных, то они в растворах органических соединений существуют только в виде ангидридных оксоформ [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Березина Е.М., Телегин А.Г. Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы науки о полимерах” (К 90-летию академика В.А. Каргина). Москва, 1997. Сессия 1. С. 78.
2. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968. С. 94, 576.
3. Буланцева В.Н., Березина Е.М., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 54.
4. Березина Е.М., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2043.
5. Filimoshkin A.G., Terentieva G.A., Berezina E.M., Pavlova T.V. / J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 1911.
6. Березина Е.М., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Филимошкин А.Г. Матер. VIII совещ. по проблеме “Комплексы с переносом заряда и ионрадикальные соли”. Комис-94. Москва, 1994. С. 28.
7. Бови Фрэнк А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977. С. 288.
8. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1976. С. 584.
9. Краснов К.С., Тимошинин В.С., Данилова Т.Г., Хандожко С.В. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1968. С. 137.
10. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 145.
11. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 49.
12. Roberts J.D. // Chem. Ber. 1961. B. 94. № 1. S. 273.
13. Прогресс полимерной химии / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1969. С. 74.
14. Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 767.
15. Fayat C., Foucaud A. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. № 12. P. 4505.

Intermolecular Interactions between Vinyl Chloride–Maleic Anhydride Copolymer and Carbonyl-containing Solvents and Dimethyl Sulfoxide**A. G. Filimoshkin, E. B. Chernov, G. A. Terent'eva, E. M. Berezina, and A. G. Telegin***Department of Chemistry, Tomsk State University,
3 Akademicheskii pr., Tomsk, 634021 Russia*

Abstract—The studies of the electronic absorption spectra of vinyl chloride–maleic anhydride copolymer showed that the enol forms of succinic anhydride cycles, which are the units of microstructural heterogeneity in the system, cause enolization of some carbonyl-containing solvents and DMSO. High-energy ensembles of microstructural heterogeneity are produced due to the rigidity of the macromolecular framework. These ensembles form charge-transfer complexes with the enol forms of the solvents. The constants of formation and decomposition of charge-transfer complexes of the copolymer with a number of carbonyl-containing solvents were estimated.