

УДК 541.64:546.22

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛСУЛЬФИДА С ДВУОКИСЬЮ СЕРЫ

© 2003 г. А. И. Воробьева, С. И. Кузнецов, Р. Р. Муслухов,
Ф. А. Сатаева, С. А. Онина, С. В. Колесов

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.
Принята в печать 17.10.2002 г.

Изучена сополимеризация диаллилсульфида с двуокисью серы в массе в присутствии радикального инициатора при малых конверсиях. Вследствие образования комплекса с переносом заряда между мономерами (константа равновесия 1.8 л/моль при 298 К) в системе имеет место чередующаяся сополимеризация, и состав сополимеров не зависит от температуры и соотношения мономеров в исходной смеси. Температурная зависимость скорости реакции носит экстремальный характер с максимумом при 353–355 К. Максимальная скорость реакции в исследуемом температурном интервале наблюдается при эквимольном соотношении мономеров. Методом ЯМР ^{13}C изучена структура сополимеров и показано, что полимерная цепь содержит линейные фрагменты, получающиеся за счет раскрытия одной двойной связи диаллилсульфида, и фрагменты с дизамещенным тиолановым циклом, образованные с участием обеих двойных связей этого мономера.

Аллиловые соединения, отличающиеся склонностью к деградационной передаче цепи на мономер, малоактивны в реакциях радикальной полимеризации. Одним из возможных путей вовлечения аллиловых соединений в радикальную полимеризацию с приемлемыми скоростями является их сополимеризация с мономерами-акцепторами, в частности с малеиновым ангидридом [1–4]. При исследовании сополимеризации аллилового спирта и аллилглицидилового эфира с малеиновым ангидридом методом ПМР-спектроскопии показано, что между сомономерами образуются комплексы с переносом заряда, которые участвуют в реакциях роста цепи с образованием чередующихся сополимеров [3]. В результате такого взаимодействия деградационная передача цепи на мономер практически не проявляется.

В настоящей работе изучена кинетика радикальной сополимеризации диаллилсульфида (ДАС) с SO_2 на начальных степенях превращения, комплексообразование между сомономерами и установлена структура сополимеров, которые могут представлять интерес как комплексанты металлов.

E-mail kraiin@anrb.ru (Воробьева Антонина Ивановна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДАС (х.ч.) перегоняли под вакуумом. Для исследований использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 331 \text{ K}/50 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4889$. Чистоту мономера контролировали методом ЯМР. Двуокись серы сушили пропусканием через концентрированную серную кислоту и свежепрокаленный CaCl_2 . Используемые растворители (ДМСО, ацетон, метanol, гептан), инициатор (ДАК) после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе по следующей методике. Необходимое количество SO_2 вводили в охлаждаемый жидким азотом реактор путем переконденсации. В охлажденный реактор добавляли необходимое количество ДАС и инициатора, реактор закрывали и проводили реакцию при выбранной температуре. Через определенный промежуток времени сополимер осаждали и очищали двукратным пересаждением из раствора ДМСО в ацетон. Состав сополимера определяли по данным элементного анализа.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” с рабочей час-

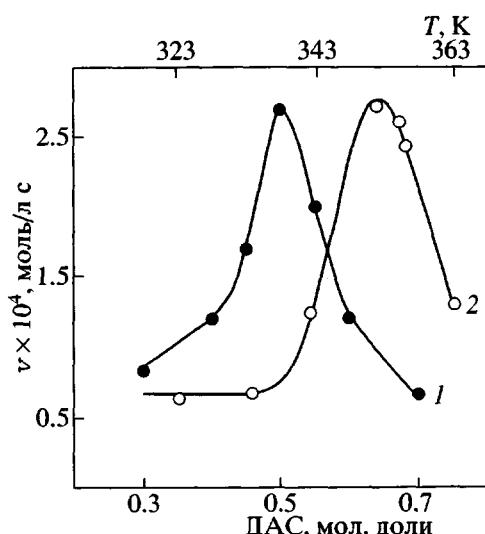


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации ДАС с SO_2 от состава исходной смеси мономеров (1) и температуры реакции (2). 1 – [ДАК] = 2.1×10^{-2} моль/л, $T = 353$ К; 2 – [ДАК] = 2.1×10^{-2} моль/л, [ДАС] : [SO₂] = 1, [ДАС + SO₂] = 3.5 моль/л.

тотой 300 и 75.47 МГц соответственно. В качестве растворителей использовали ДМСО- d_6 , ДМФА- d_7 и диоксан (внутренний стандарт тетраметилсиликан). Анализ одномерных спектров ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³C и отнесение сигналов проводили с использованием методов двумерной корреляционной спектроскопии COSY H-H и COSY C-H.

УФ-спектрометрические измерения выполняли на спектрометре "Shimadzu UV-VIS-NIR 3100". Образование комплексов изучали по отклонениям от аддитивности разностей оптических плотностей растворов смесей мономеров и сумм оптических плотностей растворов индивидуальных веществ при тех же концентрациях. Состав комплекса находили методом изомолярных серий [5]. Мольный коэффициент экстинкции полосы переноса заряда и константу устойчивости комплекса рассчитывали согласно работам [5, 6].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ сopolимера определяли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, ДМСО, 298 К).

Дериватографические измерения проводили в атмосфере воздуха на дериватографе МОМ при скорости нагревания образцов 5 град/мин.

Термомеханические испытания осуществляли на поршкообразных образцах, спрессованных в

таблетки (давление прессования 185 МПа, время прессования 5 мин), термомеханические измерения – методом постоянного нагружения образца при равномерном подъеме температуры со скоростью 2.5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что ДАС, не полимеризующийся в присутствии радикальных инициаторов в интервале 323–363 К, легко вступает в реакцию сополимеризации с SO_2 с образованием сopolимера постоянного эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси и температуры реакции.

На начальных степенях превращения при сополимеризации ДАС с SO_2 в массе наблюдаются экстремальные зависимости скорости реакции как от соотношения мономеров в исходной смеси, так и от температуры с максимумами при эквимольном соотношении мономеров (рис. 1, кривая 1) и при 353–355 К (кривая 2) соответственно. Отклонения соотношения мономеров от эквимольного и температуры реакции от интервала 353–355 К как в сторону увеличения, так и в сторону их уменьшения, приводят к снижению скорости реакции. В области экстремума скорость реакции сополимеризации составляет $\sim 2.5 \times 10^{-4}$ моль/л с.

Величина эффективной энергии активации сополимеризации, рассчитанная из зависимости Аррениуса для температурного интервала 333–353 К, равна 59 ± 4 кДж/моль. Низкое значение энергии активации процесса, не характерное для свободнорадикальной полимеризации, является обычным для чередующейся сополимеризации [7].

Постоянство состава сopolимера во всем интервале соотношений сомономеров в исходной смеси, кинетические особенности сополимеризации (максимальная скорость реакции при эквимольном соотношении мономеров, экстремальная зависимость скорости реакции от температуры, низкое значение эффективной энергии активации процесса) указывают на то, что сополимеризация ДАС и SO_2 протекает с участием комплексов с переносом заряда между мономерами.

В среде неполярного растворителя (гептан) УФ-спектрофотометрическим методом нами обнаружено наличие донорно-акцепторного взаимодействия мономеров, которое проявляется в появлении

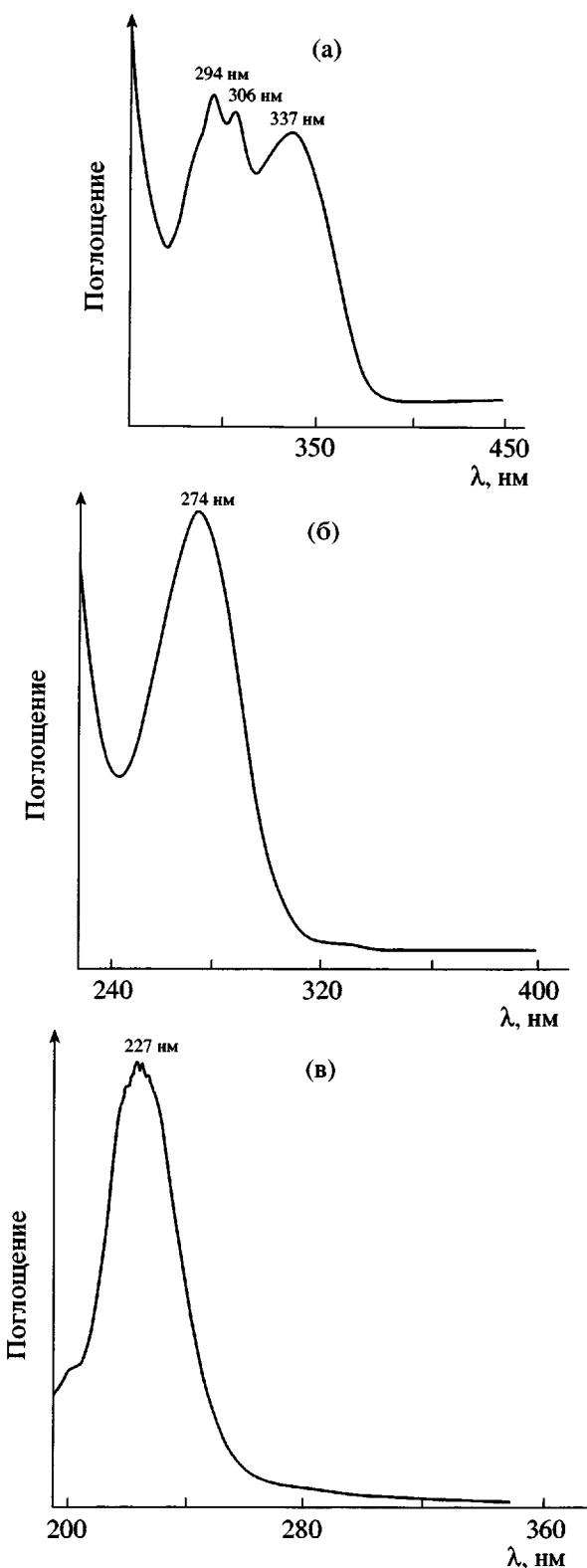


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов в гептане: а – комплекс с переносом заряда $[ДАС] : [SO_2]$ эквимольного состава $[ДАС + SO_2] = 7.0 \times 10^{-2}$ моль/л; б – акцептор $[SO_2] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л; в – донор $[ДАС] = 3.5 \times 10^{-4}$ моль/л.

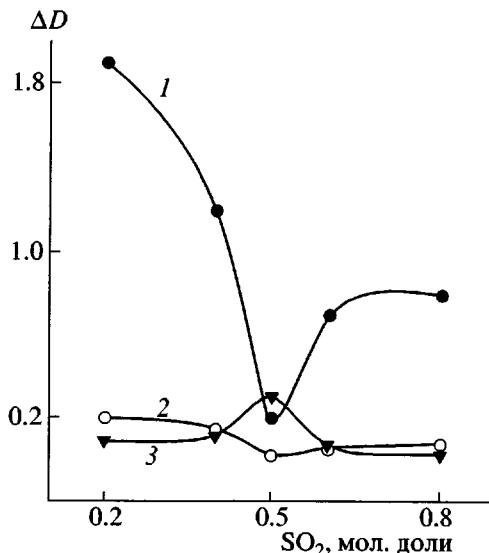


Рис. 3. Зависимость относительной оптической плотности смесей ДАС и SO_2 в растворе гептана от их мольного соотношения. 1 – $\lambda = 227$ нм, $[ДАС + SO_2] = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л; 2 – $\lambda = 273$ нм, $[ДАС + SO_2] = 4.0 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 – в полосе переноса заряда $\lambda = 306$ нм, $[ДАС + SO_2] = 7.0 \times 10^{-2}$ моль/л.

полос переноса заряда при $\lambda = 337$, 306 и 294 нм (рис. 2), а также отклонением от аддитивности оптических плотностей растворов ДАС, SO_2 и их смесей. Зависимости оптических плотностей растворов смесей от мольного соотношения ДАС и SO_2 носят экстремальный характер, как для полос поглощения донора и акцептора (минимумы на кривых 1 и 2 рис. 3), так и для полосы переноса заряда (максимум на кривой 3), с экстремумами при эквимольном соотношении мономеров. Полученные данные свидетельствуют об образовании между ДАС и SO_2 донорно-акцепторного комплекса состава 1 : 1. В результате перераспределения электронной плотности π -аллильной связи ДАС вступает в реакцию радикальной сополимеризации. Значение константы равновесия комплексообразования, рассчитанное методом, описанным в работах [5, 6] $K_c = 1.8$ л/моль ($T = 298$ К), а мольный коэффициент экстинкции ϵ в полосе переноса заряда $\lambda = 306$ нм составляет 2.2×10^3 л/моль см.

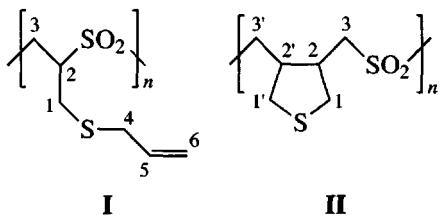
Данные спектроскопии ЯМР ¹³C для полученного сополимера (таблица) указывают на то, что полимерная цепь содержит фрагменты как линейной структуры, образованные с участием одной двойной связи ДАС (I), так и циклической структуры с дизамещенным тиолановым циклом,

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H сополимеров ДАС с SO_2

Фрагмент	ЯМР	Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) для атомов					
I	^{13}C	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
		31.96	61.23	47.40	31.96	134.75	118.09
		31.55	60.50	46.24	31.55	135.18	119.10
	^1H	т	д	т	т	д	т
		2H, C_1H_2	1H, C_2H	2H, C_3H_2	2H, C_4H_2	1H, C_5H	2H, C_6H_2
		3.00–3.32	3.50–3.75	3.72–3.85	3.25–3.40	5.73–5.89	5.03–5.27
II	^{13}C	m	m	m	m	m	m
		C_1, C'_1		C_2, C'_2		C_3, C'_3	
		34.75, 34.05		40.08, 40.65		58.86, 58.33, 57.66	
	^1H	т		д		т	
		4H, $\text{C}_1\text{H}_2, \text{C}'_1\text{H}_2$		2H, $\text{C}_2\text{H}, \text{C}'_2\text{H}$		4H, $\text{C}_3\text{H}_2, \text{C}'_3\text{H}_2$	
		3.25–3.68		3.00–3.12		4.07–4.20	
		3.10–3.25		m		m	
		m					

Примечание. т – триплет, д – дублет, м – мультиплет.

образующимся с участием обеих двойных связей ДАС (II):



В структуре сополимера преобладают фрагменты I (~65 мол. %) с аллилсульфидной группой в боковой цепи; содержание фрагментов II составляет ~25 мол. %. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы атомов углерода состоят из нескольких пиков, различие которых, вероятно, обусловлено диастереомерным влиянием соседнего звена для фрагмента I и цис-, транс-изомерной структурой гетероцикла фрагмента II.

Сополимеры ДАС и SO_2 растворимы в ДМСО, ДМФА, диоксане и не растворимы в спиртах, ацетоне, ТГФ, этилацетате, диэтиловом эфире, ароматических, хлорированных и насыщенных углеводородах, а также в воде. Низкое значение характеристической вязкости $[\eta] = 5.0 \times 10^{-2}$ дL/г (ДМСО, 298 К) свидетельствует о невысокой ММ сополимера. Температура стеклования сополимера 365 К, температура начала интенсивного разложения лежит в области 470–475 К.

Таким образом, диаллилсульфид и двуокись серы вследствие формирования комплексов с переносом заряда образуют в присутствии радикальных инициаторов чередующиеся сополимеры эквимольного состава. Сополимеризация проходит как по одной двойной связи, так и с участием обеих двойных связей с формированием тиофановых структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sackman G., Kolb G., Wegler R. // Makromol. Chem. 1971. В. 149. С. 1561.
2. Рзаев З.М., Кязимов Ш.К., Гулиев А.М., Джаргаров М.Н. // Азерб. хим. журн. 1972. № 4. С. 87.
3. Рзаев З.М., Джагаров Р.В., Ибрагимова Д.С., Мастерова М.Н., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 728.
4. Акперов О.Г., Зубов В.П., Мастерова М.Н., Гасанов Р.М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2413.
5. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
6. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 12. P. 2703.
7. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.

Copolymerization of Diallyl Sulfide with Sulfur Dioxide

**A. I. Vorob'eva, S. I. Kuznetsov, R. R. Muslukhov, F. A. Sataeva,
S. A. Onina, and S. V. Kolesov**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract—The bulk copolymerization of diallyl sulfide with sulfur dioxide in the presence of a free-radical initiator at low conversions was studied. It was found that the alternating copolymerization takes place in the system due to formation of a charge-transfer complex between the monomers (the equilibrium constant is 1.8 l/mol at 298 K), and the copolymer composition is independent of temperature and the monomer ratio in the initial mixture. An extremal temperature dependence of the reaction rate with a maximum at 353–355 K was observed. The maximum reaction rate in the temperature range under investigation corresponds to the equimolar ratio of monomers. The structure of the resulting copolymers was studied by ^{13}C NMR spectroscopy. It was shown that the polymer chain includes linear fragments resulting from the scission of one double bond of diallyl sulfide and fragments bearing a disubstituted thiolane cycle formed with the participation of both double bonds of this monomer.