

УДК 541.64:547.29

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОПОЛИМЕРА
ВИНИЛАЦЕТАТ-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД
С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ
И НЕКОТОРЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ

© 2003 г. В. Ф. Косолапова*, Т. В. Петренко*, Е. М. Березина**,
Е. Б. Чернов**, А. Г. Филимошкин**

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634021 Томск, пр. Академический, 3

**Томский государственный университет
634050 Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 04.12.2002 г.
Принята в печать 05.03.2003 г.

Методами электронной спектроскопии и математического моделирования изучены реакции комплексообразования сополимера винилацетат–малеиновый ангидрид с неорганическими солями NaN_3 , NaNO_2 , KCNO в растворе в ДМФА, а также с ДМСО. Показано, что способность сополимера к комплексообразованию определяется эффектом соседней группы, результатом которого является реакция циклоангидридо-енольной таутомерии.

Благодаря наличию в сополимере малеинового ангидрида (МА) с винилацетатом (ВА) сложно-эфирных групп и ангидридных циклов, его используют в производстве пленок, клеев, для модификации других полимеров, изготовления полиэлектролитов катионного, анионного и амфотерного типов, в медицине при производстве антивирусных препаратов и т.д. [1]. Проблема создания многофункциональных полимерных материалов побудила исследовать взаимодействия сополимера ВА–МА с органическими растворителями и некоторыми неорганическими солями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация сополимера ВА–МА описаны в работе [2]. Исследовали свежесинтезированный сополимер. Все реагенты очищали по известным методикам [3, 4]. Электронные спектры записывали на приборе UVIKON 943 в кювете толщиной 1 см. Использовали только свежеприготовленные растворы сополимера ВА–МА.

E-mail: poly@ipc.tsc.ru (Филимошкин Анатолий Георгиевич).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеры ВА–МА с третичными аминами алифатического ряда в ацетоне и ДМФА образуют окрашенные комплексы с полосой поглощения 540–545 нм [5]. Мы заметили, что слегка розовые свежеприготовленные растворы ВА–МА (10^{-2} осново-моль/л) в ДМСО и ДМФА через несколько часов становятся красно-фиолетовыми. При смешении свежеприготовленных растворов ВА–МА в ДМФА или ацетонитриле с растворами солей NaN_3 , NaNO_2 или KCNO в этих же растворителях растворы окрашиваются значительно быстрее. Исходные растворы прозрачны в видимой области спектра, а в электронных спектрах их смесей регистрируются новые несимметричные полосы поглощения с $\lambda_{\max} \sim 540$ –550 нм (рис. 1), интенсивность которых сначала растет, а затем медленно понижается, выходя на плато (рис. 2). Появление полос вызвано образованием слабых донорно-акцепторных комплексов и связано с переносом заряда [6].

При добавлении к окрашенным растворам воды, спирта или водного раствора NaOH окраска исчезает. При хранении окрашенных растворов их окраска изменяется от красно-фиолетовой до красно-коричневой. Окрашенные комплексы со-

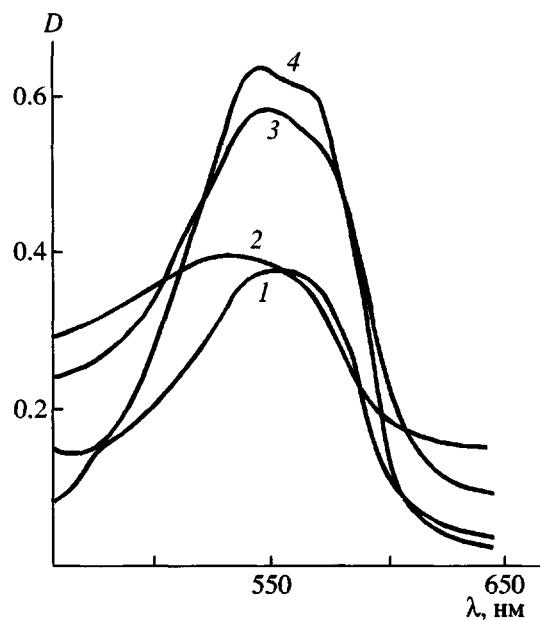


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1 – раствор сополимера ВА–МА в ДМСО; 2–4 – растворы в ДМФА эквимольных смесей ВА–МА с NaNO_2 (2), с NaN_3 (3) и с KCNO (4). Концентрация компонентов в растворе $c \times 10^3 = 1.84$ (1), 8.26 (2), 15.0 (3) и 1.3 моль/л (4). Время от момента смешения 50 (1), 55 (2) и 30 мин (3, 4). Толщина кюветы 1 см.

полимера ВА–МА с солями NaN_3 , NaNO_2 и KCNO из растворов в ацетонитриле выпадают в осадок, а из растворов в ДМФА и ДМСО высаживаются гексаном или бензолом. Осадки обесцвечиваются в течение 1 ч, видимо, в результате разложения комплексов.

Аналогичными свойствами обладает сополимер МА с винилхлоридом (**BX**) [7].

Сolvатированные макромолекулы сополимеров BX–МА [8] и ВА–МА [2] представляют собой статистическую последовательность чередующихся звеньев МА, BX или ВА, с их енольными (*en*) и диенольными (*den*) таутомерными производными, образующимися вследствие циклоангидридо-енольной таутомерии (рис. 3). Последние являются структурно подвижными звеньями, составляющими динамическую микроструктурную неоднородность этих сополимеров МА, и содержат в своем составе нелинейные четырехцентровые молекулярные (НЧМ) ансамбли с чередующимися зарядами.

При исследовании растворов сополимера BX–МА в некоторых органических растворите-

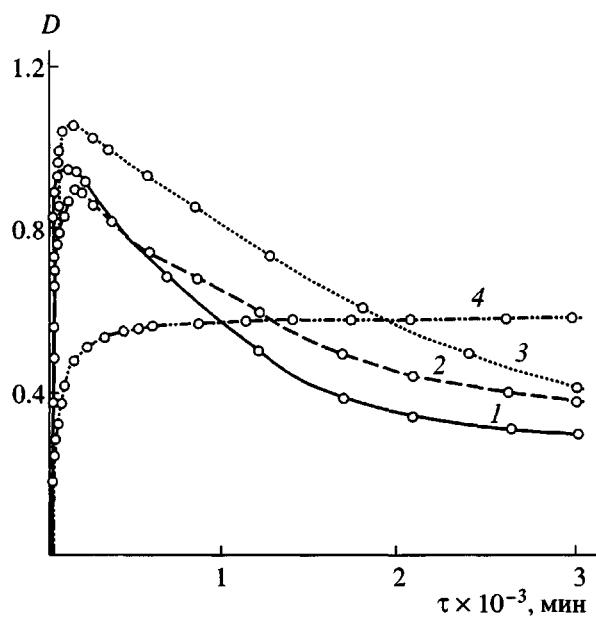


Рис. 2. Временные зависимости оптической плотности полос поглощения комплексов сополимера ВА–МА с ДМСО (1), KCNO (2), NaN_3 (3) и NaNO_2 (4).

лях обнаружен эффект, заключающийся в способности *en*- и *den*-таутомеров сдвигать положение равновесия прототропной таутомерии самих молекул растворителей – ацетона, этилацетата, уксусного ангидрида и ДМСО, придавая аprotонным растворителям свойства протонных. В условиях специфической сольватации по типу Р...S (макромолекула ... молекулы растворителя), как стартовых условиях химического взаимодействия, проявляются особенности реакционной способности макромолекул сополимеров МА, с одной стороны, и происходит енолизация молекул карбонилсодержащих растворителей и ДМСО на макромолекулах как на матрице, – с другой [9].

Таким образом, енольные формы этих растворителей содержат НЧМ-ансамбли в форме подковок с чередующимися зарядами. В молекулах ДМФА, а также в молекулах солей NaN_3 , NaNO_2 , KCNO имеются подобные ансамбли в форме подковок. Именно эти “подковки” молекул растворителей и солей вступают в реакцию комплексообразования с НЧМ-ансамблями сополимера ВА–МА, благодаря геометрической и электростатической комплементарности взаимодействующих ансамблей (рис. 4).

Результаты хорошо исследованной реакционной способности сополимера BX–МА позволили

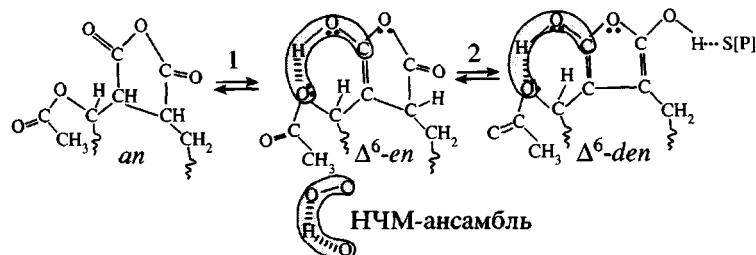


Рис. 3. Таутомерное равновесие в макромолекулах сополимера ВА-МА.

предположить, что НЧМ-ансамбли сополимера ВА-МА также являются наиболее реакционноспособными центрами макромолекул сополимера. Поскольку именно НЧМ-ансамбли ВХ-МА ответственны за образование комплексов [9], можно допустить, что сополимер ВА-МА образует комплексы также с участием аналогичных НЧМ-ансамблей. Схожесть по форме и положению полос поглощения в электронных спектрах комплексов сополимеров ВА-МА (рис. 1) и ВХ-МА [9] свидетельствует о подобии процессов их образования.

Сополимеры МА с винилпирролидоном, метилметакрилатом [5], стиrolом и акриламидом в выбранных условиях комплексов не образуют, поскольку они не имеют в своем составе НЧМ-ансамблей вследствие неспособности их макромолекул к циклоангидридо-енольной таутомерии. Следует заметить, что янтарный ангидрид, этилацетат, хлорэтан, представляющие собой низкомолекулярные аналоги мономерных звеньев сополимеров МА с ВА и с ВХ, также не образуют комплексов с исследуемыми реагентами. Таким образом, химические свойства сополимеров МА определяются эффектом соседней группы в макромолекулярной цепи. Необходимыми условиями способности сополимеров МА к комплексообразованию являются обязательное наличие в их макромолекулах *en*- и *den*-форм и обеспечение комплементарности НЧМ-ансамблей макромолекул и реагентов. Последнее подтверждается тем, что в растворе полималеинового ангидрида *en*-формы образуются [9], а комплементарность соответствующих ансамблей не имеет места. Низкомолекулярный аналог повторяющегося звена сополимера ВХ-МА (ангидрид хлорметилянтарной кислоты) претерпевает таутомерные превращения с образованием НЧМ-ан-

самблей [10] и, как следствие, способен к комплексообразованию.

Представлялось важным произвести количественную оценку реакционной способности сополимера ВА-МА по отношению к выбранным реагентам. В работе использовали эквимольные растворы в ДМФА сополимера ВА-МА и растворы NaN_3 , NaNO_2 , KCNO , а также раствор ВА-МА в ДМСО. Следует отметить, что образование комплексов между звеньями сополимера ВА-МА и молекулами ДМФА идет значительно медленнее, чем та же реакция с молекулами NaN_3 , NaNO_2 и KCNO , поэтому использование ДМФА в качестве среды для изучения реакций ВА-МА с NaN_3 , NaNO_2 и KCNO является оправданным. Интересен тот факт, что соли в ДМФА растворяются медленно (до трех суток), а в присутствии сополимера они растворяются очень быстро.

Оптическая плотность растворов ВА-МА в ДМСО, смесей растворов ВА-МА с растворами NaN_3 , KCNO и NaNO_2 в ДМФА достигает максимума за 3.3, 2.5, 2.7 и 5.8 ч соответственно. Обра-

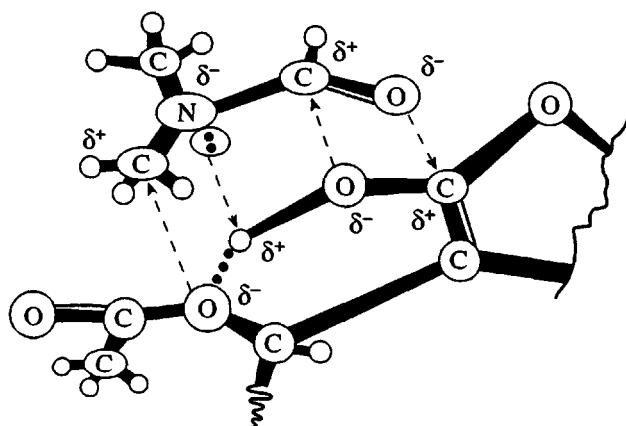


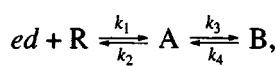
Рис. 4. Схема взаимодействия енольного фрагмента сополимера ВА-МА с молекулой ДМФА по четырехцентровому механизму.

Параметры реакций комплексообразования сополимера ВА-МА

Реагент (R)	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_3 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_4 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$K = k_3/k_4$	$-\Delta G, \text{кДж/моль}$
ДМСО	0.233	2.10	0.050	41.7	9.1
KCNO	0.105	5.85	0.023	254	13.5
NaN ₃	0.070	4.78	0.024	199	12.9
NaNO ₂	0.006	1.77	0.00016	10849	22.6

ботка кинетических кривых (рис. 2) проведена по нескольким альтернативным моделям псевдомономолекулярных реакций. Выбор таких моделей обусловлен следующими соображениями. Во-первых, оценка формы макромолекул по степени свернутости α' относительно зигзага ($\alpha' = 1$) методом нелинейной экстраполяции концентрационных зависимостей приведенной вязкости [11] показала, что макромолекулы сополимера ВА-МА в растворах в ДМФА, ДМСО, ацетоне и диоксане находятся в форме плотных клубков ($\alpha' = 0.323, 0.417, 0.369, 0.395$ соответственно). Значения α' позволяют считать недоступными для молекул солей большую часть реакционных центров в клубках макромолекул сополимера, и в условиях эксперимента эффективная концентрация солей во много раз больше концентрации реакционных центров – *en*- и *den*-форм. Во-вторых, увеличение концентрации солей в 5 раз относительно концентрации сополимера не приводит к увеличению оптической плотности полос поглощения.

Минимальная дисперсия между расчетными и экспериментальными временными зависимостями D (рис. 2) установлена для модели



где *ed* – *en*- и *den*-формы совокупно, R – реагент, A – комплекс, B – продукт перегруппировки комплекса, причем $k_2 = 0$ при условии $[R] \gg [ed]$.

В расчетах использовали следующую систему дифференциальных уравнений:

$$d[ed]/d\tau = -k_1[ed]$$

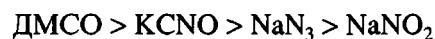
$$d[A]/d\tau = k_1[ed] + k_4[B] - k_3[A]$$

$$d[B]/d\tau = k_3[A] - k_4[B],$$

которую интегрировали методом Маккорника при начальных условиях $\tau = 0, [A] = [B] = 0$. Получ-

ченные в результате моделирования параметры процессов представлены в таблице.

Величины $\Delta G < 0$ свидетельствуют о легкости перегруппировки комплекса $A \rightleftharpoons B$. Относительная активность реагентов при образовании комплексов с *en*- и *den*-формами сополимера ВА-МА (ср. k_1 , таблица) изменяется в ряду



Между *en*- и *den*-формами сополимера ВХ-МА и молекулами NaN₃, NaNO₂, KCNO образование комплексов происходит мгновенно [9], а комплексы сополимера ВА-МА с этими же солями образуются медленнее (таблица). Скорость образования комплексов сополимера ВХ-МА с ДМСО в 5.5 раз выше, чем сополимера ВА-МА с этим растворителем. Вероятно, это связано с большими стерическими затруднениями в макромолекулах ВА-МА по сравнению с макромолекулами ВХ-МА, вызванными большой разницей объемов заместителей CH₃COO и Cl.

Рассчитанные по экспериментальным значениям λ_{\max} энергии перехода v , которые обусловлены переносом заряда в комплексах ВА-МА с рядом реагентов R (таблица), находятся в пределах 2.25–2.28 эВ. Такие же величины λ_{\max} (540–545 нм) и v (2.28 и 2.29 эВ) получены для комплексов ВА-МА с третичными алифатическими аминами [5].

Таким образом, природа реагентов практически не сказывается на значениях v , но заметно влияет на величины и характер временных зависимостей D . Такая картина возможна только при выполнении двух условий – близости механизмов комплексообразования и слабых межмолекулярных взаимодействиях в комплексах. Полосы поглощения рассматриваемых комплексов фактически состоят из перекрывающихся полос, что связано с несколькими типами электронных переходов [6].

Предложен четырехцентровый механизм комплексообразования с участием НЧМ-ансамблей [9], при котором взаимодействие происходит по четырем направлениям (рис. 4). В этом случае мы не говорим о донорном и акцепторном партнерах. Образование комплексов с реагентами, не имеющими таких ансамблей, например с аминами, и появление новых полос в том же интервале длины волн может быть обусловлено взаимодействиями типа *n*-донор ($R_3N:$)—акцептор (*en*- и *den*-ансамбли). Очевидно, что в обоих случаях большие пространственные затруднения в отрезках макромолекул, участвующих в комплексообразовании, ответственны за нивелирование величин энергий перехода ν . Возникающие в результате динамической микроструктурной неоднородности квазиароматические ансамбли [2] участвуют в комплексообразовании по многоцентровому механизму на соответствующих участках макромолекул, которые могут выступать в роли как σ -, так и π -акцепторов. Видимо, равновесие $A \rightleftharpoons B$ и отражает участие таких отрезков динамической микроструктурной неоднородности в комплексообразовании по π - и σ -механизмам.

Итак, необходимым условием комплексообразования является наличие в макромолекулах сополимеров МА электроноакцепторных заместителей, способных образовывать внутримолекулярные водородные связи с енольными формами ангидридных колец так, чтобы формировались квазиароматические ансамбли *en*- и *den*-типов. Именно такие ансамбли и ответственны за образование комплексов. Этому условию удовлетворяют сополимеры МА с ВХ и ВА, которые при взаимодействии с выбранными неорганическими

солями, а также при растворении в ДМФА и ДМСО образуют долгоживущие донорно-акцепторные комплексы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trivedi B.C., Culbertson B.M. *Maleic Anhydride*. New York; London: Plenum Press, 1982.
2. Филимошкин А.Г., Косолапова В.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 110.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
5. Панарин Е.Ф., Светлова И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 7. С. 522.
6. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
7. Filimoshkin A.G., Terentieva G.A., Berezina E.M., Pavlova T.V., Gossen L.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Commun. 1993. V. 31. P. 1911.
8. Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Филимошкин В.Д., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 9. С. 1515.
9. Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Березина Е.М., Телегин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1986.
10. Kosolapova V., Ivanova J., Smirnova A., Berezina E., Petrenko T., Terentieva G. // Proc. 5 Korea–Russia Int. Symp. KORUS–01. Tomsk, 2001. P. 137.
11. Березина Е.М., Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2043.

Interaction of Vinyl Acetate–Maleic Anhydride Copolymer with Dimethyl Sulfoxide and Some Inorganic Salts

V. F. Kosolapova*, T. V. Petrenko*, E. M. Berezina**, E. B. Chernov**, and A. G. Filimoshkin**

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
Akademicheskii pr. 3, Tomsk, 634021 Russia

**Tomsk State University, pr. Lenina 36, Tomsk, 634050 Russia

Abstract—Complexation reactions of the vinyl acetate–maleic anhydride copolymer with inorganic salts, such as NaN_3 , $NaNO_2$, and $KCNO$ in a DMF solution, and with dimethyl sulfoxide were studied by the methods of electronic absorption spectroscopy and mathematical modeling. It was shown that the complexation ability of the copolymer is defined by the effect of the neighboring group, which results in the reaction of cycloanhydride–enol tautomerism.