

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор
Пузин Юрий Иванович

кандидат химических наук, профессор
Сыркин Алик Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Зорин Владимир Викторович

доктор химических наук, профессор
Сангалов Юрий Александрович

Ведущая организация:

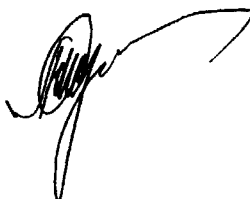
Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений Академии Наук Республики Башкортостан (НИТИГ АН РБ), г. Уфа

Защита диссертации состоится 23 декабря 2003 года в 10³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан 21 ноября 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сыркин А.М.

2003-A
18842

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В настоящее время активно изучаются вещества, способные менять свое строение и физико-химические свойства в зависимости от изменения внешних условий (давление, температура, pH среды, лазерное освещение и другие). В связи с этим особый интерес вызывают фталиды, для которых возможно существование в циклической и линейной формах. Они представляют собой индивидуальные соединения, переход которых из одной формы в другую происходит при изменении внешних факторов. Еще большее значение имеет изучение свойств полимерных материалов, содержащих функциональные группы меняющегося строения. Так, фталидсодержащие полимеры обладают уникальными электрофизическими и оптическими свойствами. Но последние сочетаются с высокими температурами стеклования и текучести, а также с плохой растворимостью в большинстве растворителей. Этим недостатком лишены многие виниловые полимеры, в частности полиакрилаты, синтезируемые чаще всего методами радикальной полимеризации. Поэтому важным представляется введение ненасыщенных фталидов в акриловые полимеры, прежде всего, на стадии синтеза последних. Однако о получении, строении, поведении ненасыщенных фталидов в радикальной (со)полимеризации известно очень мало.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ, проект № 98-03-33322 "Гетероароматические полимеры акрилового ряда: синтез, процессы генерирования и переноса заряда в них".

Цель работы. Синтез ненасыщенных фталидов, изучение их строения, активности в реакциях (со)полимеризации с виниловыми мономерами, а также некоторых свойств полученных полимеров.

Научная новизна работы. Впервые синтезированы и идентифицированы фталидсодержащие метакрилаты, имеющие линейное и циклическое строение фталидной группы. Показано влияние характера среды на образование того или иного соединения.



При рассмотрении строения фталиденуксусной кислоты, метилиденфталида, бензилиденфталида обнаружено, что для них характерна цис-транс-изомерия. Показано, что известные методы синтеза позволяют получать один изомер фталиденуксусной кислоты и бензилиденфталида. Молекулы этих веществ имеют функциональные группы, выступающие над плоскостью фталидного цикла, что важно для проявления их электрофизических свойств.

Исследована (со)полимеризация ненасыщенных фталидов с метилметакрилатом. Определены константы сополимеризации фталидсодержащих соединений, оценена их активность во взаимодействии с радикалами и роста разного строения. Рассчитаны значения параметров "Q-e" по схеме Алфрея-Прайса. Сделан вывод о роли сопряжения и полярности изученных соединений в росте цепи сополимеризации.

Практическая ценность работы. Разработаны методики синтеза и очистки ряда ненасыщенных фталидов. Показана возможность получения полимерных материалов на их основе. Испытания полимеров, содержащих ненасыщенные фталиды, проведенные в Институте физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, показали, что они могут быть использованы в качестве материалов для сенсорных датчиков по давлению.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Молодёжной научной школе-конференции "Актуальные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2001); XII Всероссийской научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.И. Есафова "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2002); V Всероссийской научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2002); I Всероссийской научной INTERNET-конференции "Интеграция науки и высшего образования в области био-и органической химии и механики многофазных систем" (Уфа, 2002); XL Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2002); Тезисы докладов XIII Всероссийской

научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 6 докладов.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 102 страницах (содержит 11 таблиц, 18 рисунков). Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (106 ссылок). В отдельной части главы, посвященной обсуждению результатов, приводятся данные по исследованию электрофизических свойств полученных полимеров.

Основное содержание работы

1. Получение и строение фталидсодержащих метакрилатов

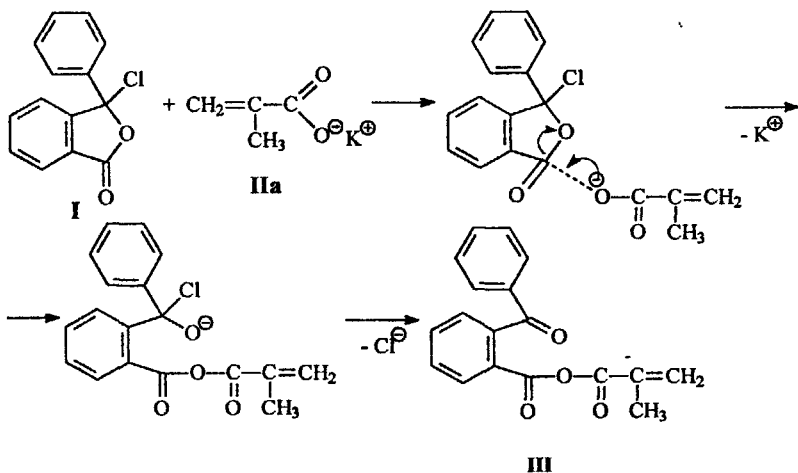
В связи с тем, что получение фталидсодержащих метакрилатов не описано, мы предприняли исследование реакции между 3-хлор-3-фенилфталидом (I) и метакрилатом калия (IIa). Она протекает, по всей вероятности, как нуклеофильное замещение. Наиболее положительно заряженным атомом во фталидном цикле является атом углерода карбонильной группы, о чем свидетельствует самая большая величина химического сдвига в ЯМР ^{13}C спектре (157,31 м.д.). Поэтому наиболее вероятным является следующее взаимодействие соединений (схема 1). При этом продукт реакции – хлорид калия – выпадает в осадок.

При проведении реакции метакриловой кислоты (IIб) и 3-хлор-3-фенилфталида (I) в пиридине, с одной стороны, усиливается диссоциация кислоты за счет образования катиона пиридиния.

С другой стороны, судя по продукту реакции, нуклеофильная атака происходит по атому углерода фталидного цикла, находящемуся в состоянии

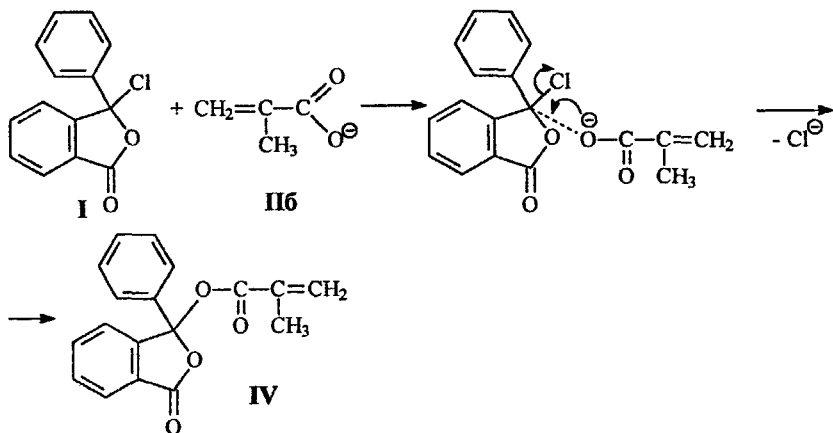
sp^3 -гибридизации. Видимо, происходит блокирование атома углерода карбонильной группы за счет взаимодействия с пиридином.

Схема 1



Поэтому нуклеофильная атака осуществляется по другому атому углерода фталидного цикла, также имеющему избыточный положительный заряд (схема 2).

Схема 2



Действительно, осуществление реакции между I и IIб в среде толуола приводит к образованию 3-фенилфталидного эфира, а не смешанного ангидрида орто-бензоилбензойной и метакриловой кислот.

Таким образом, оказалось, что, меняя полярность среды, можно получать соединения с сохранением фталидного цикла или с его раскрытием.

Оптимизация пространственного строения молекул по методу РМЗ показала, что их метакрилатный фрагмент относительно изолирован от ароматической части соединения, которая достаточно компактно расположена в пространстве, хотя фенильные группы находятся друг к другу под углом, близким к 90° .

Такое строение веществ позволяет предположить, что их поведение в процессе полимеризации будет определяться, прежде всего, метакрилатной группой. Более того, её относительная свобода может привести к высокому вхождению фталидсодержащих метакрилатов в (со)полимеры в ходе радикальной полимеризации.

2. Сополимеризация 3-метакрилокси-3-фенилфталида и метилметакрилата

Для изучения свойств фталидсодержащих метакрилатов нами была проведена сополимеризация метилметакрилата и 3-метакрилокси-3-фенилфталида при 60°C . Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси (рис. 1) позволяет увидеть, что сополимер содержит не только IV, но и звенья метилметакрилата, независимо от состава мономерной смеси.

Константы сополимеризации метилметакрилата и 3-метакрилокси-3-фенилфталида определяли по методу Майо – Льюиса (рис. 2).

Они равны соответственно 0,17 и 1,05. Из этих значений следует, что IV является активным сомономером. Полученный сополимер склонен к чередованию, так как произведение констант близко к нулю.

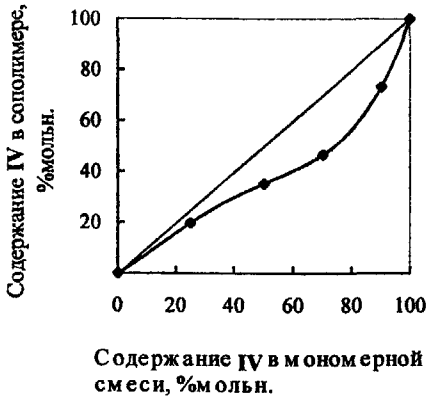


Рис. 1. Зависимость содержания 3-метакрилокси-3-фенилфталата в сополимере от состава исходной мономерной смеси. Инициатор ДАК (0,3% масс.). Температура сополимеризации 60°C.

Для определения полярности 3-метакрилокси-3-фенилфталата по схеме "Q - e" рассчитаны значения параметров $e = 1,71$ и $Q = 0,18$.

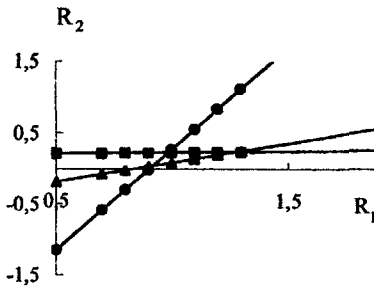
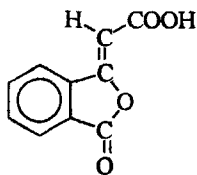


Рис. 2. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и 3-метакрилокси-3-фенилфталата по методу Майо - Льюиса.

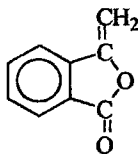
3. Особенности строения этиленовых фталидов

В качестве объектов исследований были взяты следующие ненасыщенные фталиды:



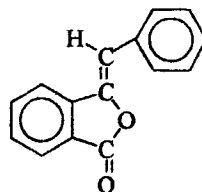
Фталиденуксусная
кислота

V



Метилиденфталид

VI



Бензилиденфталид

VII

Из приведенных в таблице 1 данных по спектрам ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии видно, что атомы водорода, находящиеся в α -положении ко фталидному циклу, неэквивалентны даже в случае CH_2 -группы метилиденфталида (цис-транс-изомерия), что вызвано, скорее всего, взаимодействием одного из них с кислородом фталидного цикла. Это значит, что получаемый полимер может различаться по микроструктуре в зависимости от условий синтеза. Еще более ярко цис-транс-изомерия проявляется в случае фталиденуксусной кислоты и бензилиденфталида. Так, синтезированные фталиденуксусная кислота и бензилиденфталид представляют собой один изомер относительно атомов кислорода карбоксильной группы и фталидного цикла. К тому же, атом водорода карбоксильной группы имеет необычно большое значение химического сдвига, что может быть вызвано взаимодействием с кислородом фталидного цикла. Соединение VII имеет транс-строение относительно фенильных групп бензилиденового заместителя и фталидного цикла.

При сопоставлении пространственного строения V и VI в ходе оптимизации геометрии молекул по методу ПМЗ оказалось (таблица 2), что атом кислорода "приподнят" над плоскостью кольца на $\approx 2^\circ$; при этом угол в цикле у атома кислорода составляет 108° , а длина связи C-O фталида ($1,44 \text{ \AA}$).

Наиболее важным является то, что молекула фталиденуксусной кислоты, в отличие от метилиденфталида, имеет функциональные группы, "высту-

пающие" над плоскостью молекулы, что должно сказаться на их электрофизических свойствах при воздействии повышенных давлений и температур.

Таблица 1
Свойства ненасыщенных фталидсодержащих соединений

Вещество	Элементный анализ, %		Т.пл. °С	УФ-спектр, нм	ИК-спектр см ⁻¹	ЯМР-спектр, δ, мд	
	<i>найденно</i> <i>вычисл.</i>					¹ H	¹³ C
	C	H					
V	$\frac{74,16}{73,97}$	$\frac{4,02}{4,14}$	56	311 (C=O и Ar)	1780 (C=O)	4,80 (цис-H) 5,25 (трансH) 14,00 (COOH)	94,86 (C=CH ₂)
VI	$\frac{63,47}{63,16}$	$\frac{3,02}{3,18}$	280	282 (C=C)	1705 (COOH) 1800 (C=O)	6,02 (C=CH)	103,03 (=CH) 154,77 (C*=CH-)
VII	$\frac{80,79}{81,08}$	$\frac{4,72}{4,50}$	101	259, 265, 280	-	6,42 (C=CH)	107,00 (=CH-) 134,42 (C*=CH-)

Таблица 2

Длины и углы связей в молекулах фталидов (определены по методу ПМЗ)

Связь	Метилиденфталид		Фталиденуксусная кислота	
	Длина связи, Å	Угол связи, град	Длина связи, Å	Угол связи, град
C=C	1,3	130,2 108,7*	1,3	122,7 108,8*
=C-H	1,1	130,2	1,1	119,6 115,6
=C-CO	—	—	1,5	115,8 124,8**
=C-O-	—	—	1,4	116,5
-O-H	—	—	1,0	109,9
Поднятие над плоскостью		нет		-COOH - 58

* - в цикле; ** - по отношению к связи C=C

4. Сополимеризация фталиденуксусной кислоты и метилметакрилата

Получить гомополимер фталиденуксусной кислоты в ходе радикальной полимеризации не удалось. Поэтому мы провели сополимеризацию V с ММА. Некоторые данные по процессу и составу полученных полимеров представлены в таблице 3. Видно, что скорость процесса сополимеризации снижается при увеличении содержания V в мономерной смеси, что может быть связано с недостаточной для радикальной полимеризации чистотой мономера. Поэтому осуществляли многократную дополнительную хроматографическую очистку мономера. При этом наблюдалось некоторое увеличение скорости процесса сополимеризации, хотя и в этом случае не удалось получить гомополимер вещества V.

Таблица 3

Данные по сополимеризации метилметакрилата с фталиденуксусной кислотой. Температура сополимеризации 70°C. Инициатор – динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (0,5 мас.%)

Содержание фталиденуксусной кислоты в мономерной смеси, мол.%	Начальная скорость сополимеризации, %/мин	Содержание фталиденуксусной кислоты в сополимере, мол.%
0	0,0950	0
10	0,0925	1,8
20	0,0800	3,3
30	0,0540	4,2
40	0,0220	6,9
60	0,0067	18,0

Константы сополимеризации метилметакрилата и фталиденуксусной кислоты определяли по методу Файнмана-Росса (представленному на рис. 3). Они равны соответственно $5,80 \pm 0,08$ и $0,36 \pm 0,06$.

Расчет вероятностей присоединения мономеров к радикалам роста различного строения приводит к выводу (рис. 4), что число актов вхождения ММА в цепь много больше, чем V.

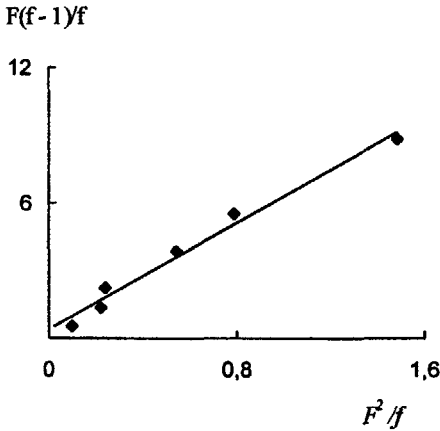


Рис. 3. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и фталиденуксусной кислоты по методу Файнмана-Росса.

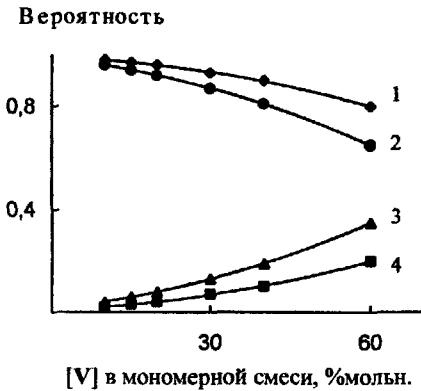


Рис. 4. Вероятность присоединения радикала роста с концевым звеном ММА (1,2) или фталиденуксусной кислоты (3,4) к молекулам метилметакрилата (1,3) или фталиденуксусной кислоты (2,4).

С другой стороны, значения констант сополимеризации показывают, что мономеры взаимодействуют друг с другом, так как произведение констант существенно больше единицы, видимо, вследствие высокой их полярности. По схеме "Q-e" рассчитаны значения $e = 1,26$ (параметр, характеризующий полярность V) и $Q = 0,79$ (параметр, характеризующий сопряжение в радикале роста, в котором радикальный центр локализован на звене V). По значению параметра Q_V близка к ММА ($Q_{MMA} = 0,74$), но по полярности

значительно превосходит его ($\epsilon_{\text{ММА}} = 0,40$) и более похожа на акрилонитрил (для него $\epsilon = 1,20$).

5. Влияние метилиденфталда на полимеризацию метилметакрилата

В отличие от V, соединение VI полимеризуется в присутствии радикальных инициаторов, таких как пероксид бензоила (ПБ) или ДАК. Процесс проводили в растворе в ДМФА в присутствии инициатора $-3,7 \times 10^{-3}$ моль/л ПБ. Полимеризация протекает с заметным ускорением после достижения 30%-ной конверсии мономера ("гель-эффект"), что свидетельствует о радикальном характере реакции. Полученный полимер высаживали в ацетон и несколько раз пересаждали. Высушенный метилиденфталд имеет высокую температуру стеклования (305°C), причем размягчение полимера сопровождается его разложением (наблюдается существенная потеря массы).

Исследование сополимеризации ММА с VI показало, что процесс хоть и замедляется, но не прекращается полностью (таблица 4), что позволяет получать сополимер с различным содержанием мономеров.

При этом сополимер обогащен звеньями метилметакрилата при любом составе мономерной смеси, и соотношение констант сополимеризации соответствует условию $r_1 < 1$, $r_2 > 1$.

Определение констант сополимеризации проводили по методу Майо-Льюиса (рис. 5). Они равны $2,69 \pm 0,05$ (для ММА) и $0,70 \pm 0,07$ (для VI). И в данном случае произведение констант сополимеризации больше единицы, что свидетельствует о взаимовлиянии мономеров друг с другом, хотя оно слабее, чем в случае V.

Метилиденфталд характеризуется значениями $Q = 1,35$ и $e = +1,20$. Он несколько более полярен, чем V, но его радикал роста более активен в реакциях продолжения цепей.

Таблица 4

Данные по сополимеризации метилметакрилата с метилиденфталидом. Температура сополимеризации 70°С. Инициатор – динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (0,5 мас.%)

Содержание метилиденфталيدا в мономерной смеси, мол.%	Начальная скорость сополимеризации, %/мин	Содержание метилиденфталيدا в сополимере, мол.%
0	0,1070	0
10	0,1098	4,2
15	0,1064	7,0
20	0,1002	9,6
40	0,0891	21,6
60	0,0788	37,6
80	0,0745	60,2
90	0,0704	77,7

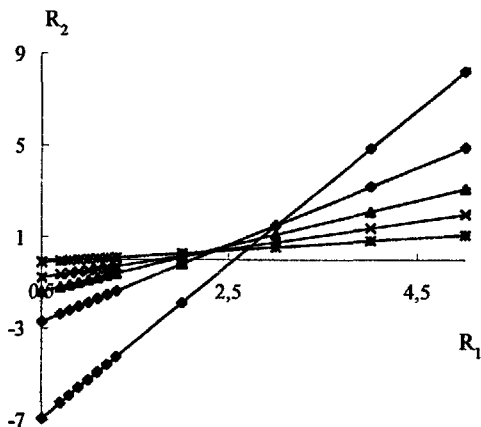


Рис. 5. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и метилиденфталيدا по методу Майо-Льюиса.

6. Влияние бензилиденфталيدا на (со)полимеризацию метилметакрилата

Так как влияние VII на полимеризацию не изучено, представляло интерес выяснить, как сказывается его присутствие на процессе полимеризации.

Исследование полимеризации ММА при 60, 45 и 30°C, инициированной пероксидом лауроила, в присутствии VII показало, что процесс протекает с практически постоянной скоростью и не сопровождается индукционным периодом. Начальная скорость и степень полимеризации сначала уменьшаются, а затем повышаются при увеличении концентрации VII (таблица 5).

Таблица 5

Полимеризация метилметакрилата в присутствии бензилдифталата

Инициатор	Концентрация инициатора, $c \times 10^3$, моль/л	Температура, °C	[VII], $\times 10^3$, моль/л	Скорость полимеризации $w_0 \times 10^3$, моль/л·хм ин.	Молекулярный вес $M_n \times 10^{-3}$	Степень полимеризации, $P_n \times 10^{-3}$
ДАК	1,0	60	0	5,89	553,49	5,53
	1,0		1,25	6,99	416,52	4,16
	1,0		2,25	7,35	252,33	2,52
	1,0		5,0	7,93	241,22	2,41
	1,0		10,0	6,93	486,60	4,87
	0,45		2,25	4,81	658,52	6,58
	1,55	2,25	9,99	512,54	5,12	
	2,0	2,25	10,19	433,96	4,34	
	1,0	45	0	2,21	878,10	8,78
	1,0		1,25	1,72	853,92	8,54
	1,0		2,25	1,60	837,76	8,38
	1,0		5,0	1,41	821,45	8,21
	1,0		10,0	1,5	794,90	7,95
	1,55		2,25	2,33	1153,70	11,54
2,0	2,25		2,39	1167,26	11,67	
1,0	60		0	5,38	169,26	1,69
1,0		2,0	6,25	82,0	0,82	
1,0		2,5	6,36	80,6	0,81	
1,0		5,0	6,71	75,4	0,75	
1,0		10,0	7,08	80,3	0,80	

При полимеризации метилметакрилата, инициированной динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты, оказалось, что начальная скорость w_0 и степень полимеризации P_n носят экстремальный характер при увеличении кон-

центрации бензилиденфталида (таблица 5). Следовательно, VII не является ингибитором полимеризации.

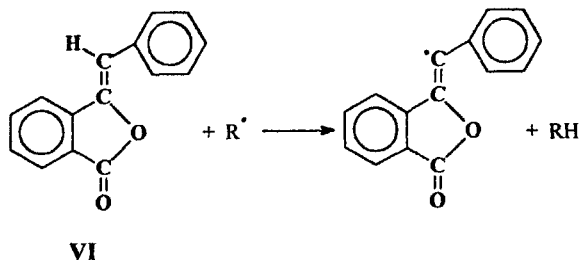
Отмечено, что порядки полимеризации по инициатору и добавке VII при 60°C следующие: по ДАК – 0,53; по VII – 0,09; по ПЛ – 0,48. Значение порядка по инициатору, близкое к ½, указывает на то, что радикальный механизм полимеризации в присутствии VII сохраняется.

На основе кинетических данных (таблица 5), полученных при разных температурах, была рассчитана энергия активации полимеризации, которая равна 81,6 кДж/моль. Эта величина близка к энергии активации полимеризации ММА, инициированной ДАК (78 кДж/моль), что еще раз свидетельствует о том, что VII не является ингибитором полимеризации, а процесс происходит по радикальному механизму.

Из таблицы 5 видно, что M_n в целом уменьшается при повышении концентрации VII. Это означает, что соединение проявляет свойства передатчика цепи. По уменьшению степени полимеризации определена относительная константа передачи цепи на VII: $C_2=0,031$. Значение константы выше, чем для ариленфталидов (0,007), но близко к константам передачи цепи на C-H кислоты, например, такие как флуорен, трифенилметан (0,075).

Исходя из имеющихся литературных данных о передаче цепи на фталиды, в том числе содержащие подвижные атомы водорода, можно сделать вывод о том, что центром передачи цепи является атом водорода, связанный с атомом углерода бензилиденовой группы (схема 3).

Схема 3



Таким образом, при небольших концентрациях бензилиденфталид выступает как слабый передатчик цепи, при этом радикальный механизм полимеризации сохраняется.

Наряду с полимеризацией нами была проведена сополимеризация бензилиденфталид и метилметакрилата при 60°C. Из данных по составу полученных полимеров, представленных в таблице 6, видно, что сополимер состоит также из звеньев метилметакрилата при любом составе мономерной смеси.

Таблица 6

Данные по сополимеризации бензилиденфталид и метилметакрилата. Температура 60°C. Инициатор – динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (0,5 масс. %)

Содержание бензилиденфталид в мономерной смеси, мол.%	Содержание бензилиденфталид в сополимере, мол.%
0	0
15	7,5
30	13,7
50	27
70	46,6
80	56,2
90	72,8
100	100

Расчет констант сополимеризации проводили по методу Майо – Льюиса (рис. 6). Они равны $2,04 \pm 0,05$ (для ММА) и $0,51 \pm 0,07$ (для VII).

Произведение констант сополимеризации равно единице, это приводит к практически идеальной сополимеризации этих мономеров. Из этого следует, что присоединение мономеров к растущему радикалу протекает по закону случая. По схеме "Q - e" рассчитаны значения $e = 0,60$ и $Q = 0,43$. По этим значениям параметров бензилиденфталид очень близок к метилакрилату ($e = 0,60$ и $Q = 0,42$).

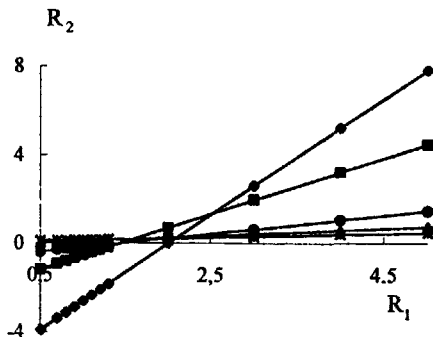


Рис. 6. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и бензилиденфталида по методу Майо – Льюиса.

7. Активность фталидсодержащих мономеров и их радикалов роста в сополимеризации с метилметакрилатом

Из значений констант сополимеризации (таблица 7) видно, что для всех изученных соединений величина r_1 меньше 1. Следовательно, для радикала роста с концевым фталидсодержащим мономерным звеном предпочтительнее присоединять молекулу метилметакрилата, а не "свой" мономер. При этом наиболее "избирательным" из этиленфталидов оказалась V, не образующая гомополимера, а наименее – IV, легко вступающий в гомополимеризацию.

Таблица 7

Активность фталидсодержащих мономеров в сополимеризации с метилметакрилатом

Вещество	r_1	r_2	$1/r_2 = k_{2,1}$	$r_1 \times r_2$	Q	e
IV	0,17	1,05	0,95	0,18	0,18	1,71
V	0,36	5,80	0,17	2,09	0,79	1,26
VI	0,70	2,69	0,37	1,88	1,35	1,20
VII	0,51	2,04	0,49	1,04	0,43	0,60
MMA*	-	-	-	-	0,74	0,40

* - приведен для сравнения.

Эфир метакриловой кислоты присоединяется преимущественно к радикалу роста с концевым метилметакрилатным звеном; при этом должен по-

лучаться сополимер со значительной степенью чередования мономерных звеньев. Необходимо учесть, что значение r_2 (для метилметакрилата) в случае сополимеризации с эфиром близко к 1, что резко отличает эту пару мономеров от этиленфталидов.

Относительную активность фталидсодержащих соединений в реакциях роста можно оценить по значениям r_2 , учитывая, что $\frac{1}{r_2} = k_{21}$ и принимая, что $k_{22} = 1$. Значения относительной константы присоединения радикала роста к концевым метилметакрилатным звеном к различным фталидам приведены в таблице 7.

Как и следовало ожидать, самым активным мономером является эфир метакриловой кислоты, наиболее похожий по строению на метилметакрилат. Из этиленфталидов наиболее активен бензилиденфталид, затем метилиденфталид. Наименее активным мономером является фталиденуксусная кислота.

Таким образом, V является самым неактивным мономером, который присоединяется лишь к макрорадикалу с метилметакрилатным концевым звеном. А радикал роста кислоты V взаимодействует практически лишь с метилметакрилатом.

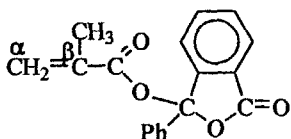
Метилиденфталид гораздо более активен в реакциях присоединения к растущему радикалу, а его радикал роста может реагировать как с метилметакрилатом, так и с VI. Действительно, VI (в отличие от V) легко вступает в гомополимеризацию.

Бензилиденфталид с равной вероятностью присоединяется к "своему" или "чужому" растущему макрорадикалу, а его полимерный радикал также легко реагирует как с молекулой соединения VII, так и с метилметакрилатом.

Известно, что знание величин констант сополимеризации позволяет оценить роль полярности мономера, а так же сопряжения в процессах полимеризации по значениям параметров "Q-e". Значения параметров Q (харак-

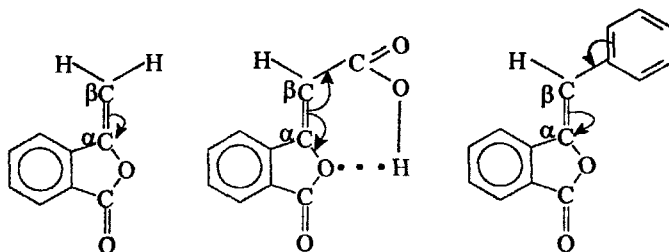
теризует резонансный эффект) и ϵ (определяет полярность) представлены в таблице 7.

Сравнивая значения Q и ϵ для IV и MMA, можно сказать, что во фталидсодержащем эфире электронная плотность двойной связи ниже, и у β -углеродного атома повышенный положительный заряд, по сравнению с MMA:



Это происходит, видимо, вследствие электроноакцепторного характера фталидной группы.

В случае этиленфталидов самая поляризованная алкенильная группа в молекуле V, затем – в молекуле VI, и наименее полярная в молекуле VII.



Видимо присутствие фенильной группы способствует повышению электронной плотности на двойной связи.

Таким образом, понижение полярности винильной группы способствует участию фталидсодержащего соединения в процессах радикальной (со)полимеризации. Видимо, V может быть активна либо в ионной, либо в комплексно – радикальной полимеризации.

Выводы

1. Впервые синтезированы и идентифицированы фталидсодержащие метакрилаты, имеющие фталидный цикл в циклической и открытой формах.

Показано, что в зависимости от характера среды, реакция нуклеофильного замещения затрагивает либо атом углерода карбонильной группы фталидного цикла, либо третичный атом углерода этого цикла, находящийся в состоянии sp^3 -гибридизации.

2. При анализе строения фталиденуксусной кислоты, метилиденфталида, бензилиденфталида обнаружено, что для этих соединений характерна пространственная изомерия. Показано, что используемые методики синтеза позволяют получать только один изомер. Молекулы фталиденуксусной кислоты и бензилиденфталида имеют функциональные группы, выступающие над плоскостью молекулы, что имеет важное значение для электрофизических свойств их полимеров.
3. Исследована роль ненасыщенных фталидов в радикальной полимеризации метилметакрилата. Показано, что в небольших концентрациях фталиденуксусная кислота является слабым ингибитором, а бензилиденфталид – слабым переносчиком цепи за счет отрыва малоактивного атома водорода винильной группы.
4. Изучена сополимеризация метилметакрилата с ненасыщенными фталидами. Рассчитаны константы сополимеризации, оценена их активность во взаимодействии с радикалами роста разного строения. Обнаружено, что в ходе сополимеризации мономеры взаимодействуют друг с другом.
5. Рассчитаны значения параметров "Q-e" по схеме Алфрейя – Прайса. Сделан вывод о том, что понижение полярности винильной группы способствует участию соединения в процессах свободнорадикальной сополимеризации.

Основное содержание работы изложено в публикациях

1. Пузин Ю.И., Чебаева Т.В., Хатченко Е.А., Фатыхов А.А. О строении и радикальной полимеризации фталиденуксусной кислоты. // ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ. – 2003. – Т.94. – С. 1049-1056.

2. Чебаева Т.В., Пузин Ю.И., Сыркин А.М., Анисимов Д.Б. Бензилиденфталид и его роль в радикальной полимеризации метилметакрилата. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т.45, №6. – С.74-75.
3. Пузин Ю.И., Чебаева Т.В., Егоров А.Е., Хатченко Е.А. Ненасыщенные фталиды. Получение и полимеризация. // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, вып. 8. – С. 1336-1340.
4. Чебаева Т.В., Пузин Ю.И., Егоров А.Е. Синтез фталидсодержащих ненасыщенных соединений. // Тезисы докладов Молодёжной научной школы-конференции "Актуальные проблемы органической химии". – Екатеринбург: Институт органического синтеза УрО РАН. – 2001. – С.307-308.
5. Хатченко Е.А., Чебаева Т.В., Пузин Ю.И. Ненасыщенные фталиды в радикальной полимеризации. // Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.И. Есафова. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург: УрГУ им. А.М. Горького. – 2002. – С 248-249.
6. Чебаева Т.В., Пузин Ю.И., Сыркин А.М. Бензилиденфталид в радикальной полимеризации. // Материалы I Всероссийской научной INTERNET-конференции. "Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем". Уфа: "Реактив". – 2002. – С. 12-13.
7. Агафонов А.Н., Чебаева Т.В. Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии бензилиденфталиды. // Материалы XL Международной научной студенческой конференции "Студент и научно – технич. прогресс". Химия. – Новосибирск: НГУ. – 2002. – С. 150-151.
8. Агафонов А.Н., Чебаева Т.В., Пузин Ю.И. Роль бензилиденфталиды в радикальной полимеризации метилметакрилата. // Тезисы докладов XIII Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург: УрГУ им. А.М. Горького. – 2003. – С 76-77.

9. Галаган Е.А., Чебаева Т.В., Фатыхов А.А, Пузин Ю.И. О строении фталиденуксусной кислоты – перспективного мономера для радикальной полимеризации. // Тезисы докладов XIII Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург: УрГУ им. А.М. Горького. – 2003. – С 77-78.

Подписано в печать 12.11.2003. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Печать трафаретная. Печ. л. 1,4. Тираж 90 экз. Заказ 298.

Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета.
Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Адрес издательства и типографии:
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

€18842

2003-A

18842