

На правах рукописи

Чебаева Татьяна Васильевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ФТАЛИДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальности 02.00.03 – Органическая химия
 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа 2003

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.

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, рН 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 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

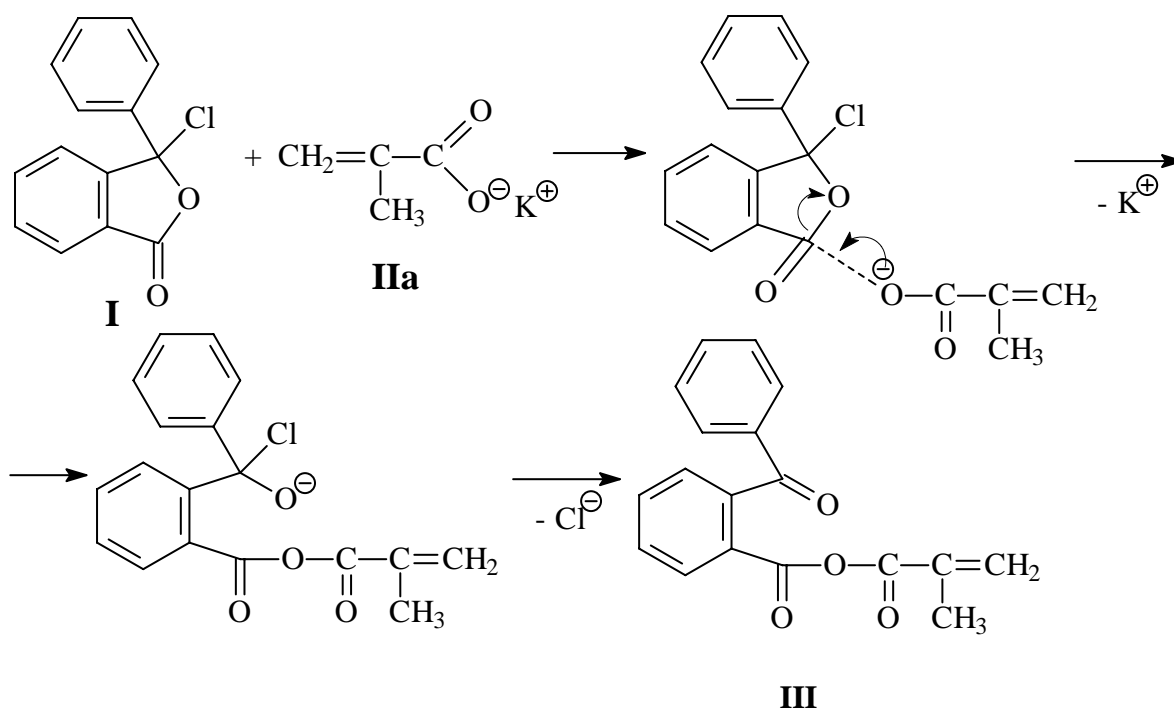
В связи с тем, что получение фталидсодержащих метакрилатов не описано, мы предприняли исследование реакции между 3-хлор-3-фенилфталидом (**I**) и метакрилатом калия (**IIa**). Она протекает, по всей вероятности, как нуклеофильное замещение. Наиболее положительно заряженным атомом во фталидном цикле является атом углерода карбонильной группы, о чем свидетельствует самая большая величина химического сдвига в ЯМР ^{13}C спектре (157,31 мд.). 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

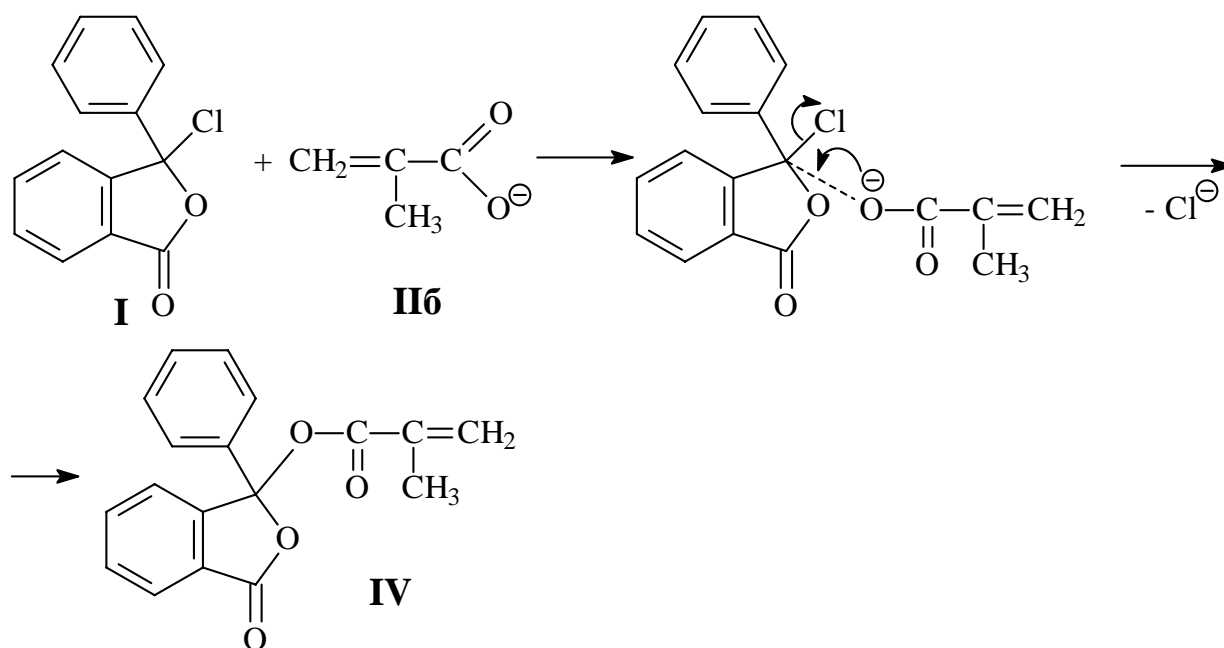
sp^3 -гибридизации. Видимо, происходит блокирование атома углерода карбонильной группы за счет взаимодействия с пиридином.

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 РМ 3 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.

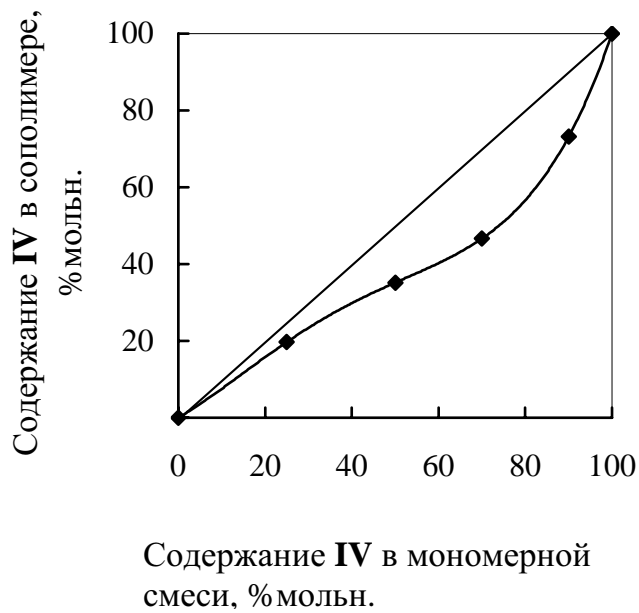


Рис. 1. Зависимость содержания 3-метакрилокси-3-фенилфталида в сополимере от состава исходной мономерной смеси. Инициатор ДАК (0,3% масс.). Температура сополимеризации 60°C.

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

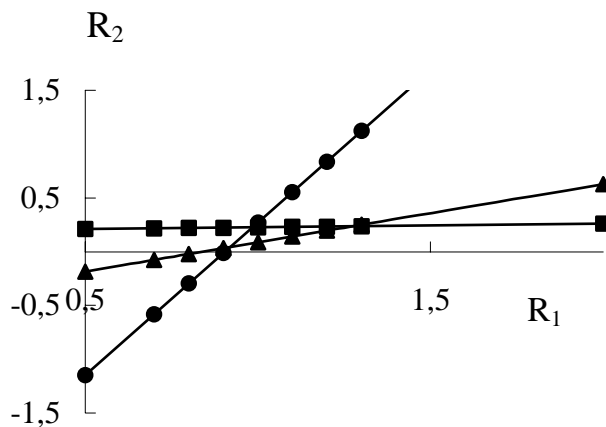
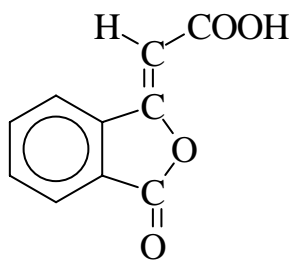


Рис. 2. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и 3-метакрилокси-3-фенилфталида по методу Майо – Льюиса.

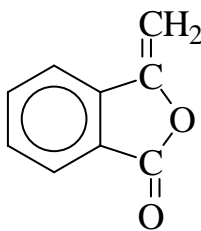
3. Особенности строения этиленовых фталидов

В качестве объектов исследований были взяты следующие ненасыщенные фталиды:



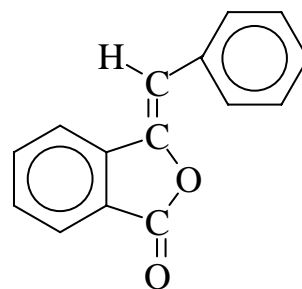
*Фталиденуксусная
кислота*

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 $\text{CH}_2=$ 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 С-О 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, %, <i>найденно</i> / <i>вычисл.</i>		Т.пл. °С	УФ-спектр, нм	ИК-спектр см ⁻¹	ЯМР-спектр, δ, мд	
	С	Н				¹ Н	¹³ С
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-изомаасляной 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 разного строения приводит к выводу (рис. 4), что число актов вхождения ММА в цепь много больше, чем **V**.

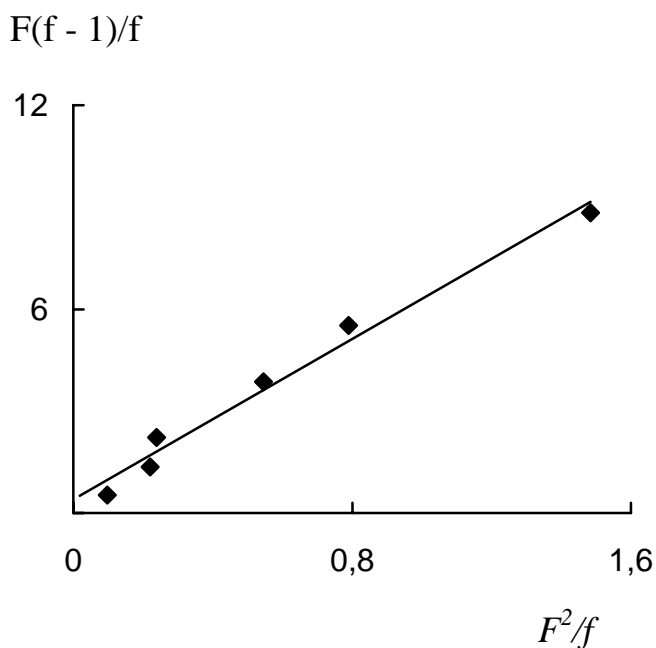


Рис. 3. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и фталиденуксусной кислоты по методу Файнмана-Росса.

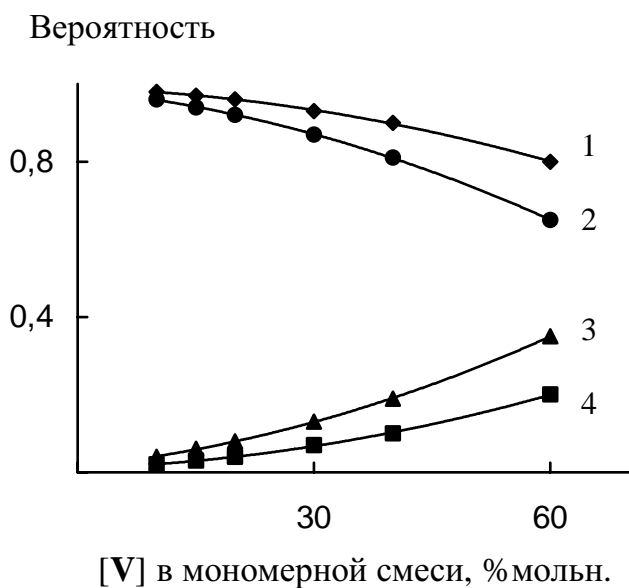


Рис. 4. Вероятность присоединения радикала роста с концевым звеном ММА (1,2) или фталиденуксусной кислоты (3,4) к молекулам метилметакрилата (1,3) или фталиденуксусной кислоты (2,4).

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 ($Q_{\text{ММА}} = 0,74$), но по полярности

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

5. Влияние метилиденфталида 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 переосаждали. Высушенный полиметилиденфталит 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 взаимодействии мономеров друг с другом, хотя оно слабее, чем в случае **V**.

Метилиденфталит 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.

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

Содержание метилиденфталиды в мономерной смеси, мол.%	Начальная скорость сополимеризации, %/мин	Содержание метилиденфталиды 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

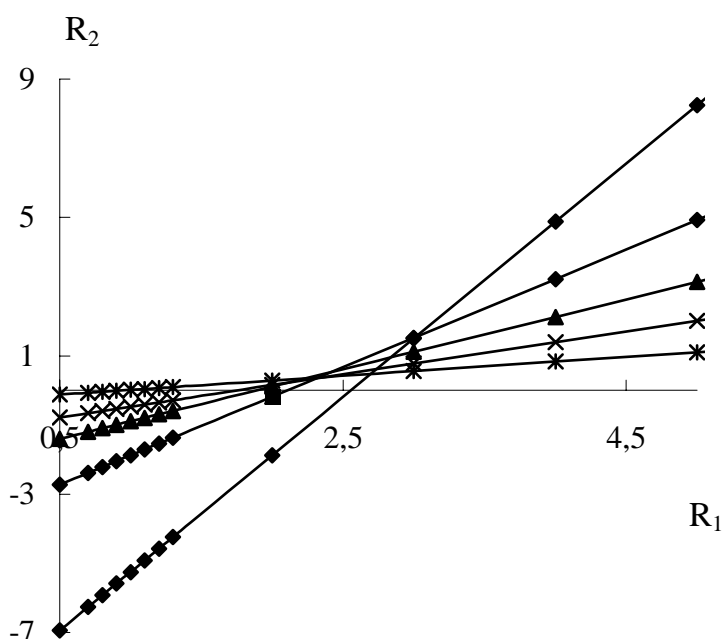


Рис. 5. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и метилиденфталиды по методу Майюиса.

6. Влияние бензилиденфталиды 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 бензилиденфталата

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×мин.	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	
ПЛ	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.

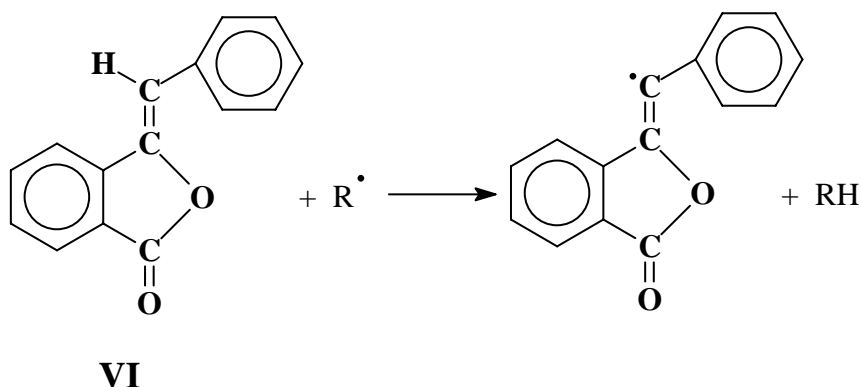
Отмечено, что порядки полимеризации по инициатору и добавке **VII** при 60°C следующие: по ДАК – 0,53; по **VII** – 0,09; по ПЛ – 0,48. Значение порядка по инициатору, близкое к 1/2, указывает на то, что радикальный механизм полимеризации в присутствии **VII** сохраняется.

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**: $C_s=0,031$. Значение константы выше, чем для ариленфталидов (0,007), но близко к константам передачи цепи на С-Н 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 бензилиденфталиды 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 бензилиденфталиды и метилметакрилата. Температура 60°C. Инициатор – динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (0,5 масс. %)

Содержание бензилиденфталиды в мономерной смеси, мол.%	Содержание бензилиденфталиды в сополимере, мол.%
0	0
15	7,5
30	18,7
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 MMA) 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 $Q = 0,42$).

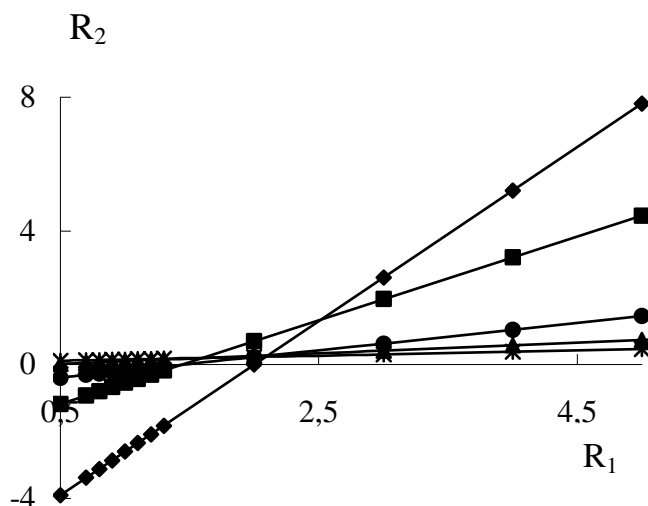


Рис. 6. Определение констант сополимеризации метилметакрилата и бензилиденфталида по методу Майо – Льюиса.

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
ММА*	-	-	-	-	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 $\frac{1}{r_2} = k_{2,1}$ и принимая, что $k_{2,2} = 1$. Значения относительной константы присоединения радикала роста с концевым метилметакрилатным звеном к различным фталидам приведены в таблице 7.

Как и следовало ожидать, самым активным сомономером 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.

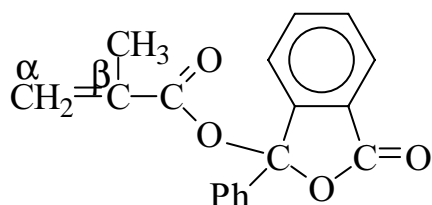
Метилиденфталид гораздо более активен в реакциях присоединения к растущему радикалу, а его радикал роста может реагировать как с метилметакрилатом, так и с **VI**. Действительно, **VI** (в отличие от **V**) легко вступает в гомополимеризацию.

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-

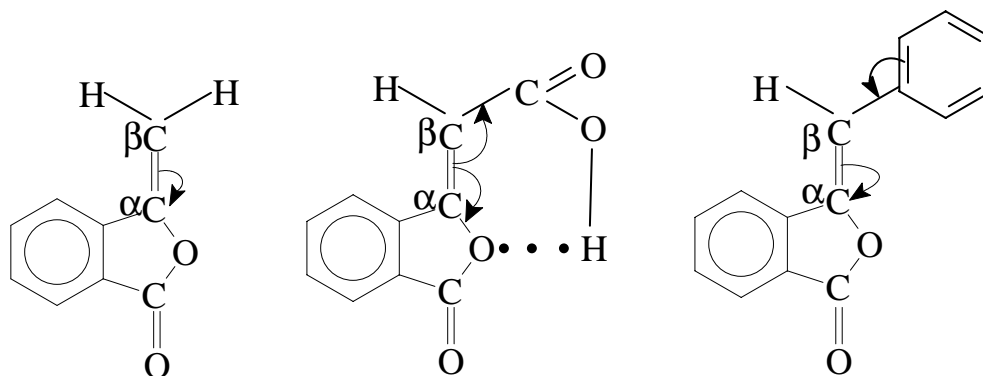
теризует резонансный эффект) и ϵ (определяет полярность) представлены в таблице 7.

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 передатчиком 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 Алфрея – 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 бензилиденфталида. // 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 бензилиденфталида 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.