

2. King J. F. The return of sulfenes [Text] / J. F. King // Acc. Chem. Res. — 1975. — Vol. 8, № 1. — P. 10–17.
3. Lyashchuk, S. N. Sulfene mechanism in pyridine-catalysed reaction of alkanesulfonyl halides with phenols [Text] / S. N. Lyashchuk, Yu. G. Skrypnik, V. P. Besrodnyi // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. — 1993. — № 6. — P. 1153–1159.
4. Лящук С. Н. О структуре аддуктов сульфенов с третичными аминами [Текст] / С. Н. Лящук // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 2. — С. 25–30.
5. Лящук С. Н. Синтез и реакционная способность ди- и тетрамеров сульфена в ацетонитриле [Текст] / С. Н. Лящук, В. И. Еня, Т. Ф. Дорошенко // Вопросы химии и химической технологии. — 2006. — № 4. — С. 31–35.
6. Лящук С. Н. Исследование реакций ди- и тетрамеров сульфена и их производных с некоторыми галогенирующими реагентами [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко, В. И. Еня // Вопросы химии и химической технологии. — 2007. — № 5. — С. 54–59.
7. Лящук С. Н. Исследование реакций окисления некоторых 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов и термоллиза образующихся продуктов [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2008. — Вип. 11 (137). — С. 75–82.
8. Лящук, С. Н. Синтез азасультонов реакцией сульфенов с диарилнитронами [Текст] / С. Н. Лящук, Т. Ф. Дорошенко // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — Вип. 13 (152). — С. 29–35.
9. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение [Текст] / Н. Н. Мельников. — М. : Химия, 1987. — 712 с.
10. Ганиев, М. М. Химические средства защиты растений [Текст] / М. М. Ганиев, В. Д. Недорезов. — М. : Колос, 2006. — 248 с.
11. Белан, С. Р. Новые пестициды [Текст] / С. Р. Белан, А. Ф. Гранов, Г. М. Мельникова. — М. : Грааль, 2001. — 880 с.
12. 2-Methyl-6,7- dihydrothiazolo[3,2-b][1,2,4]thiadiazine [Text] / M. Evain, C. Landrean, D. Deniaud, A. Reliquet, J. C. Meslin // Acta Crystallogr. B. — 2002. — № 3. — P. 362–363.
13. Dewar, M. J. S. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model [Text] / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107, № 13. — P. 3902–3909.
14. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I-Method [Text] / J. J. P. Stewart // J. Comp. Chem. — 1989. — Vol. 10, № 1. — P. 209–220.
15. Stewart, J. J. P. MOPAC2009 [Electronic resource]: program / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs : Stewart Computational Chemistry, 2009. — Mode of access: <http://openmopac.net>. — Title from the screen.
16. Suenaga, M. Facio: new computational chemistry environment for PC GAMESS [Text] / M. Suenaga // J. Comput. Chem. Jpn. — 2005. — Vol. 4, № 1. — P. 25–32. [Electronic resource]: www1.bbiq.jp/zzzfelis/Facio.html.
16. Гордон, А. Спутник химика [Текст] / А. Гордон, Р. Форд. — М. : Мир, 1976. — 542 с.
17. Органические растворители [Текст] / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М. : ИЛ, 1958. — 520 с.
18. Климова, В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений [Текст] / В. А. Климова. — М. : Химия, 1967. — 207 с.

Надійшла до редколегії 23.12.2011

© Лящук С.М., Дорошенко Т.Ф., 2012

УДК 541:8.541.571.9:541.654

В. В. Зайцева, Т. Г. Тюрина, А.В. Штонда (ИНФОРУ НАНУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ МОНОМЕРОВ В МАССЕ И СМЕСЯХ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

Рассмотрен процесс самоассоциации молекул некоторых виниловых и аллиловых мономеров. Найдено смещение химического сдвига Δ_H и Δ_C атомов водорода и углерода групп $=CH$, $=CH_2$, $C=O$ связанных молекул в спектрах ЯМР 1H , ^{13}C , установлено образование $CH\cdots O$, $CH\cdots N$ связей в самоассоциатах. Определены величины константы образования са-

моассоциатов-димеров, которые составляют 0,07 для акрилонитрила и метилметакрилата и 0,20, 0,17, 0,20 для N-винилпирролидона, диаллилфталата и диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната соответственно. Показано, что молекулы аллиловых мономеров образуют димерные самоассоциаты при сохранении внутримолекулярных H-связей.

Ключевые слова: виниловые, аллиловые мономеры, самоассоциаты, константа ассоциации, ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопия.

Розглянуто процес самоасоціації молекул деяких вінілових та алілових мономерів. Знайдено зміщення хімічного зсуву Δ_H і Δ_C атомів водню і вуглецю груп $=\text{CH}$, $=\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{O}$ зв'язаних молекул у спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C , встановлене утворення $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\text{N}$ зв'язків у самоасоціатах. Визначені величини константи утворення самоасоціатів-димерів, які складають 0,07 для акрилонітрилу та метилметакрилату і 0,20, 0,17, 0,20 для N-вінілпіролідону, діалілфталату, діетиленгліколь-біс-алілкарбонату відповідно. Показано, що молекули алілових мономерів утворюють димерні самоасоціати при збереженні внутрішньомолекулярних H-зв'язків.

Ключові слова: вінілові, алілові мономери, самоасоціати, константа асоціації, ІЧ, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопія.

Упорядоченность молекул, т.е. образование самоассоциатов, характерное для многих мономеров — n-алкил(мет)акрилатов, их фторированных аналогов, олигоэфиракрилатов [1–4] влияет на физические свойства мономеров, приводит к ускорению реакции полимеризации [4] за счет уменьшения стерических ограничений [4]. Добавка растворителя или второго мономера сдвигает равновесие в сторону их распада с возникновением гетероассоциатов.

Больше всего упорядоченность молекул в самоассоциатах характерна для соединений мицеллярного типа, в которых гидрофильные полярные сложноэфирные группы и гидрофобные неполярные алкильные группы дифильных молекул сегрегированы [3]. Поэтому изучение влияния структуры мономеров на образование ими самоассоциатов имеет важное значение для оптимизации условий радикальной (со)полимеризации. Для исследования мы использовали некоторые виниловые (акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), N-винилпирролидон (ВП)) и аллиловые мономеры (диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат (ДБ) и диаллилфталат (ДАФ)), отличающиеся друг от друга природой функциональных групп, их сопряжением и в силу этого различной склонностью к реакциям самоассоциации.

Цель настоящего исследования состоит в получении экспериментальных результатов образования самоассоциатов некоторых виниловых и аллиловых мономеров в зависимости от природы (сопряжения) функциональных групп.

Прежде всего анализировали положение полосы $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в ИК спектре растворов ВП и ММА, которые регистрировали на Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker) при разрешении 1 см^{-1} и температуре 298 К, в раздавленной капле (без растворителя), а также используя разборные жидкостные кюветы с окнами CaF_2 при толщине слоя 50 и 100 мкм (раствор в CCl_4). Найдено, что для молекул ВП полоса $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ сдвигается с 1708 см^{-1} в отсутствие растворителя к 1714 и 1716 см^{-1} при разбавлении CCl_4 до концентрации 0,7 и 0,1 моль/л. Для ММА полоса $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ при 1726 см^{-1} не смещается при разбавлении за счет компенсации резонансного и индукционного эффектов. В акрилонитриле обнаружено смещение полосы $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ от 2229 до 2231 см^{-1} при разбавлении CCl_4 (0,1 моль/л). Для двух последних мономеров мы использовали уширение полос $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ на $\frac{1}{2}$ их высоты. Величина $\Delta\nu_{1/2}$ в исходных ММА и АН больше по сравнению с разбавленным раствором (0,1 моль/л) в 3,0 и 3,2 раза. Полоса $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ДАФ смещается с 1728 к 1733 см^{-1} при добавлении CCl_4 (данные спектральной базы

SDBS [5]). В групах HC= и H₂C= полоса ν_{C-H} смещается на 4 см⁻¹ (3114 см⁻¹, ВП), 2 см⁻¹ (3099 см⁻¹, АН), 1 см⁻¹ (3021 см⁻¹, ММА). Эти результаты позволяют считать, что применение анализа ИК спектров качественно обнаруживает образование и распад самоассоциатов при взаимодействии групп C=O (C≡N) и двойной связи

Хотя прочность самоассоциатов ММА невелика [1], нам удалось оценить число молекул в самоассоциатах (*n*) по уравнению (1) [6], используя уточненные данные вязкости и плотности мономера [7]:

$$n = \frac{2Nh}{\eta} \frac{d}{M} \exp\left(1 - \frac{T}{\eta} \frac{d\eta}{dT}\right) \quad (1)$$

где *N* — число Авогадро, моль⁻¹; *h* — постоянная Планка, Дж с, *M* — молекулярная масса мономера, г/моль; *d* — плотность, г/см³; *η* — динамическая вязкость, Па с; *T* — температура, К.

В диапазоне температур 291–313 К величина *n* для ММА изменяется с 1,7 до 1 (рис. 1, кривая 1). Число молекул в самоассоциатах ВП согласно (1) при температуре 291 К составляет ~5 (рис. 1, кривая 2), что больше, чем для ММА. Однако этот показатель резко снижается до 1 с увеличением температуры до 318 К. Теплота активации вязкого течения, определенная по зависимости ln *η* от

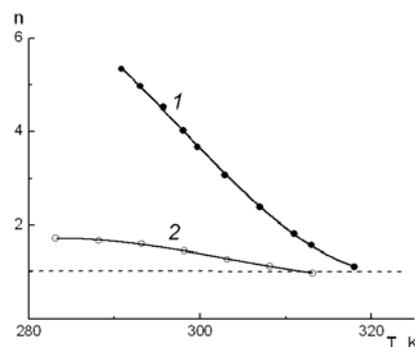


Рис. 1. Изменение числа молекул в ассоциатах N-винилпирролидона (1) и метилметакрилата (2) от температуры

обратной температуры, составляет 8,2 и 12,9 кДж/моль для ММА и ВП. Эти величины сопоставимы с энергией образования слабых СН...О межмолекулярных связей и означают, что количество самоассоциированных молекул в ВП больше, чем в ММА.

Наиболее информативным методом, позволяющим определить константу равновесия образования самоассоциатов (*K_a*), является метод ЯМР спектроскопии. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов мономеров в CCl₄ регистрировали при 298 К (Bruker Avance II 100 и 400 МГц, стандарт - TMS), погрешность измерения химических сдвигов составляет ± 0,0005 (¹H), ± 0,001 м. д. (¹³C). Обработку данных спектров проводили по методу Липперта [8, 9] с применением уравнения (2):

$$\sqrt[n]{\frac{\delta_M - \delta}{[M]^{n-1}}} = \sqrt[n]{(\delta_M - \delta_n)nK_a} - \sqrt[n]{\frac{nK_a}{(\delta_M - \delta_n)^{n-1}}} (\delta_M - \delta), \quad (2)$$

где δ_M , δ_n и δ — химический сдвиг индивидуальной (мономерной) молекулы, *n*-мера и экспериментальное значение при концентрации мономера [M].

Значение δ_M находили экстраполяцией к бесконечному разбавлению, а δ_n принимали равной значению δ при максимальной концентрации М (без растворителя). Величину *K_a* рассчитывали по отсекаемому на оси ординат отрезку *a*, равному $\sqrt[n]{\Delta\delta n K_a}$.

Анализ концентрационной зависимости смещения сигналов протонов Δ_H = ($\delta_M - \delta$) в ¹H ЯМР спектрах растворов мономеров (М) показал, что она зависит от его природы и взаимодействующей функциональной группы (рис. 2). Наименьшее смещение обнаружено для АН и ММА (кривые 5–7), его максимальная величина для *цис* CH₂=, *транс* CH₂= и =CH- АН составляет 0,038, 0,017 и 0,076 м. д., *цис* CH₂= ММА – 0,058 м. д. (табл. 1).

Таблица 1. Исходные величины химических сдвигов (ЯМР ^1H , ^{13}C) и результаты расчета констант самоассоциации мономеров в CCl_4 по уравнению (2) для разных функциональных групп мономеров и их димеров ($n=2$)

Группа	δ_m , м. д.	δ_d , м. д.	$\Delta\delta = \delta_m - \delta_d$, м. д.	$a = \sqrt[n]{\Delta\delta n K_a}$	K_a
АН					
<i>транс</i> $\text{CH}_2=$	6,240	6,258	0,0175	$0,049 \pm 0,003$	$0,070 \pm 0,007$
<i>цис</i> $\text{CH}_2=$	6,064	6,122	0,058	$0,110 \pm 0,006$	$0,103 \pm 0,013$
$=\text{CH}-$	5,719	5,796	0,076	$0,109 \pm 0,006$	$0,072 \pm 0,005$
ММА					
<i>цис</i> $\text{CH}_2=$	5,491	5,548	0,0575	$0,079 \pm 0,006$	$0,054 \pm 0,004$
$\text{CH}_2=$ (^{13}C)	124,456	125,074	0,618	$0,342 \pm 0,095$	$0,095 \pm 0,026$
$=\text{C}-\text{CH}_3$	135,972	137,175	1,203	$0,400 \pm 0,003$	$0,066 \pm 0,001$
$\text{C}=\text{O}$	165,935	167,503	1,568	$0,479 \pm 0,002$	$0,073 \pm 0,001$
$\text{O}-\text{CH}_3$	51,085	51,613	0,528	$0,296 \pm 0,013$	$0,083 \pm 0,004$
ВП					
<i>цис</i> $\text{CH}_2=$	4,198	4,300	0,102	$0,176 \pm 0,009$	$0,15 \pm 0,01$
	92,411	93,014	0,603	$0,493 \pm 0,053$	$0,21 \pm 0,01$
$=\text{CH}-$	7,028	6,897	0,131	$0,237 \pm 0,012$	$0,15 \pm 0,01$
	129,654	129,310	0,254	$0,393 \pm 0,022$	$0,22 \pm 0,01$
$\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$	2,387	2,290	0,097	$0,172 \pm 0,031$	$0,17 \pm 0,03$
	170,580	173,43	2,850	$0,811 \pm 0,053$	$0,13 \pm 0,01$
ДБ					
<i>транс</i> $\text{CH}_2=$	5,368	5,506	0,138	$0,245 \pm 0,002$	$0,22 \pm 0,002$
$=\text{CH}-$	5,915	6,120	0,205	$0,266 \pm 0,002$	$0,17 \pm 0,001$
$=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$	4,567	4,714	0,147	$0,258 \pm 0,001$	$0,23 \pm 0,001$
$\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$	4,197	4,410	0,213	$0,249 \pm 0,001$	$0,15 \pm 0,001$
$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	3,666	3,852	0,186	$0,238 \pm 0,001$	$0,15 \pm 0,001$
ДАФ					
$\text{C}=\text{O}$	165,550	166,785	1,235	$0,651 \pm 0,007$	$0,172 \pm 0,002$
$\text{CH}_2=$	117,910	118,211	0,301	$0,388 \pm 0,009$	$0,139 \pm 0,003$
C_3, C_4	130,160	131,255	1,095	$0,615 \pm 0,006$	$0,173 \pm 0,002$
$\text{CH}_2-\text{O}-$	65,448	66,120	0,672	$0,286 \pm 0,008$	$0,169 \pm 0,005$

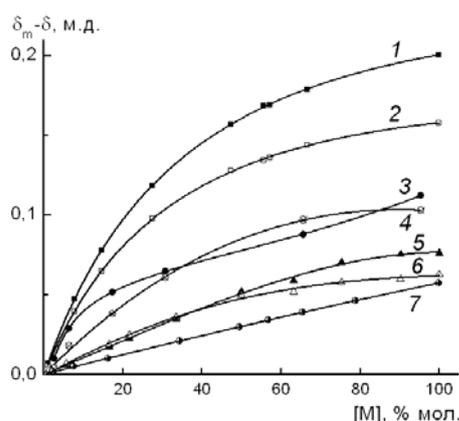


Рис. 2. Зависимость сдвига сигнала атомов водорода в группах *цис* $=\text{CH}_2$ (1, 3, 5, 7) и $=\text{CH}-$ (2, 4, 6) от концентрации мономеров (M): диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (1, 2); N -винилпирролидона (3, 4); акрилонитрила (5, 6) и метилметакрилата (7) в растворе CCl_4

Эти результаты подтверждают слабые межмолекулярные взаимодействия при ассоциации АН и ММА, а также свидетельствуют о равной вероятности образования структур самоассоциатов с участием протонов $\text{CH}_2=$ и $=\text{CH}-$ групп АН. Тенденция сдвига δ_H в слабое поле предполагает взаимодействие между этими протонами и атомами азота (АН) или кислорода (ММА) с образованием $\text{H}-$ связи.

При изучении растворов ВП максимальная величина Δ_H равна 0,10 и 0,13 м. д. для протонов *цис* CH_2 и $=\text{CH}-$ (рис. 2, кривые 3 и 4), причём при разбавлении сигналы указанных протонов смещаются в слабое и сильное поле. Различное

направление смещения наблюдается также для сигналов атомов углерода в указанных группах, однако Δ_C в $=CH_2$ и $=CH$ группах примерно в 5 и 10 раз меньше, чем в $C=O$ (табл.). Эти результаты означают, что основную роль в образовании самоассоциатов ВП играют протоны двойной связи и атомы кислорода карбонильной группы. Полагаем, что группа $=CH$ участвует в равновесии мономер \leftrightarrow димер, и для нее в этом случае изменяется степень вклада в образование внутри- и межмолекулярной Н-связи ($=CH \cdots O=C$) в мономере или димере. Группа $=CH_2$ и в некоторой степени метиленовые группы цикла могут участвовать в образовании n -меров ВП. С этим может быть связано отсутствие четкого плато на концентрационных зависимостях Δ_H и Δ_C для основных взаимодействующих атомов Н и С (рис. 2).

Изменение химического сдвига всех протонов ДБ при разбавлении CCl_4 показывает его смещение в сильное поле на 0,14 – 0,20 м. д. (рис. 2, кривые 1 и 2, табл. 1). Величина Δ_H протонов всех групп молекул ДБ близка (табл. 1), вид зависимости одинаков, что является следствием строения молекулы ДБ. Из-за гибкости и доступности ее отдельных частей трудно выделить наиболее активные центры взаимодействия. Нагревание растворов ДБ до 40°C приводит к смещению сигналов в сильное поле в пределах от 0,004 (CH_2-O-CH_2) до 0,009 ($=CH_2$) м. д. Такое симбатное воздействие инертного растворителя и температуры обычно рассматривается [10] как свидетельство существования в системе самоассоциатов с межмолекулярными водородными связями. Температурный коэффициент $d\delta/dt$ для различных групп ДБ также отличается не слишком сильно и составляет 4,7, 3,7, 2,9 и 2,1 10^{-4} м.д./°С для групп $=CH_2$, $=CH-$, $=C-$

$CH_2-C(=O)-O-CH_2$ и CH_2-O-CH_2 , что свидетельствует о близкой активности всех групп ДБ в межмолекулярном взаимодействии.

В 1H ЯМР спектрах ДАФ максимальное изменение величины δ_H с концентрацией составляет от 0,018 м. д. ($=CH-$) до 0,040 м. д. (*транс* $CH_2=$ и ароматические *пара*-H), что в 5-10 раз меньше, чем для ДБ. Это означает высокую степень сопряжения в молекуле ДАФ и наличие сложного баланса между образованием и разрывом внутри- и межмолекулярных Н-связей. Отсутствие концентрационной зависимости химического сдвига протонов является характерным признаком их участия во внутримолекулярной Н-связи [10]. В то же время данные химического сдвига атомов углерода ДАФ (табл. 1) показывают, что максимальная величина Δ_C характерна для атомов углерода карбонильной группы и атомов С кольца, находящихся в *пара*-положении относительно двух сложноэфирных групп (табл. 1). Эти результаты означают, что основную роль в образовании самоассоциатов ДАФ играют ароматические *пара*-протоны и атомы кислорода карбонильной группы заместителя. Для сигналов CH_2O и $=CH_2$ величина Δ_C в примерно в 2 и 4 раза меньше, чем $C=O$ (табл. 1), возможно, для этих групп изменяется степень вклада в образование внутри- и межмолекулярной Н-связи в димерах ДАФ. Более того, для ДАФ найдено, что максимальная величина $d\delta/dt$, равная $7,2 \cdot 10^{-4}$ м.д./°С, характеризует те же *пара*-H бензольного фрагмента. Это в 2-3 раза больше значения $d\delta/dt$ для *транс*- и *цис*-H группы $=CH_2$ (3,9 и 2,7 10^{-4} м.д./°С), а также *мета*-H (3,0 10^{-4} м.д./°С). Такой результат позволяет утверждать, что атомы водорода групп СН в *пара*-положении участвуют в межмолекулярном взаимодействии.

Анализ концентрационной зависимости химических сдвигов изученных соединений в координатах уравнения (2) показал, что данные δ_H

спрямляются при $n=2$ (рис. 3а), т.е. можно ожидать образования самоассоциатов в виде димеров.

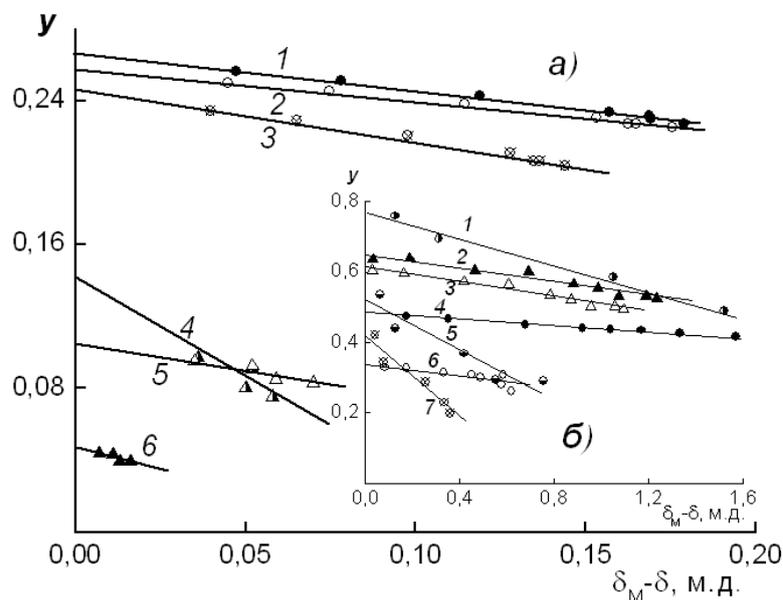


Рис. 3. Зависимость $y = \sqrt[2]{(\delta_M - \delta)/[M]^{n-1}}$ от $(\delta_M - \delta)$ при $n=2$ для растворов мономеров в CCl_4 : а) диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (1-3) и акрилонитрила (4-6) по измеренным величинам химического сдвига атомов водорода в группах $=CH-$ (1, 5), $=C-CH_2-O$ (2); *транс* $=CH_2$ (3, 6); *цис*- $CH_2=$ (4); б) N-винилпирролидона (1, 5, 7), метилметакрилата (4, 6) и диаллилфталата (2, 3) по измеренным величинам химического сдвига атомов углерода в группах $C=O$ (1, 2, 4); $CH_2=$ (5, 6) и *пара*- CH (3)

При этом величина K_a для акрилонитрила и MMA составляет около 0,07 (табл. 1), что свидетельствует о малой доле самоассоциированных молекул. Для ВП и ДБ значение K_a равно примерно 0,20 (табл. 1), т.е. эти мономеры в основном находятся в ассоциированной форме.

Если образование самоассоциатов протекает с участием во взаимодействии $C=O$, то мы предлагаем определять K_a по концентрационной зависимости химического сдвига атомов C (^{13}C ЯМР). На примере молекул ВП, MMA и ДАФ нами показано, что в координатах уравнения (2) смещения сигналов углерода $C=O$, $=CH$, $=CH_2$ мономеров прямолинейны также при $n = 2$ (рис. 3б). Полученное значение K_a в пределах ошибки определения совпадает для атомов углерода ВП в $C=O$ и прото-

нов группы $C(O)-CH_2$, а также для атомов групп $=CH-$ и $=CH_2$. Для MMA значения K_a различаются в большей степени, однако с учетом ошибок можно принять среднюю величину 0,07. Величина K_a для групп $C=O$, *пара*- C , CH_2O и двойной связи $=CH_2$ ДАФ (табл. 1), составляет 0,17 и $\sim 0,14$. Найденные некоторые различия в величинах K_a связаны со степенью их участия в связывании двух молекул мономеров.

Константа ассоциации K_a и степень связывания α в растворах и в массе образца может быть оценена по данным равновесной и исходной концентрации мономера $[M]_p$ и $[M]_0$ в соответствии с соотношением $[M]_p = (1 - \alpha) [M]_0$. Для равновесия «мономер \leftrightarrow димер», т.е. $2M \xrightleftharpoons{K_a(2)} M_2$ величина константы самоассоциации записывается через исходную кон-

центрацію мономера $[M]_0$ и уравнение (3):

$$K_{a(2)} = \frac{[M_2]}{(1-\alpha)^2[M]_0^2} \quad (3)$$

Подставляя найденные значения K_a и заменяя $[M_2]$ на $\alpha \times [M]_0/2$, решаем уравнение (3) относительно α . При $[M]_0$ в пределах 0–100 мол.% величина α для указанных мономеров изменяется от 0 до 40–60 мол.% (рис 4). Так, найденное количество связанных в димеры молекул ВП составляет 16, 47 и 59%, ММА — 4, 33 и 54%, АН — 4, 31 и 50%, ДБ — 15, 40 и 51%, ДАФ — 13, 39 и 46% при 5, 50 и 100 мол.% для каждого исходного мономера. Эти результаты позволяют считать, что в любых процессах, которые протекают в среде изученных мономеров, будут принимать участие

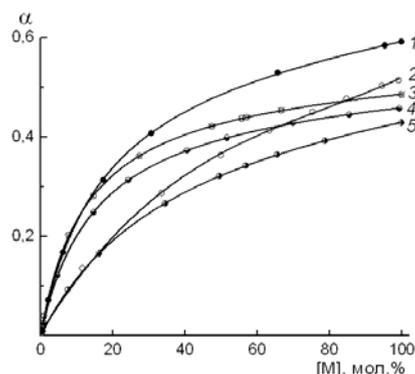


Рис. 4. Зависимость величины степени самоассоциации молекул N-винилпирролидона (1), акрилонитрила (2), диэтилен-гликольбисаллилкарбоната (3), диаллилфталата (4) и метилметакрилата (5) в виде димеров от концентрации соединений в CCl_4

не только индивидуальные молекулы, но и самоассоциаты, что важно учитывать при анализе механизма радикальных реакций.

Список использованной литературы

1. Яблонский О.П. Ассоциативные структуры (мет)акрилатов по данным спектроскопии ПМР / О.П. Яблонский, А.А. Ильин, М.М. Могилевич // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2001. — Т. 44, № 3. — С. 89–92.
2. Манько К.И. Структуры гетероассоциатов в смесях фторметакрилатов с метилметакрилатом / К.И. Манько, В.В. Зайцева В.И., Мельниченко, О.В. Бовкуненко, Т.Г. Тюрина // Журн. физ. химии. — 2009. — Т. 83, № 7. — С. 1271–1274.
3. Королев Г.В. Кинетические проявления регулярных ассоциативных структур в радикальной полимеризации высших *n*-алкил(мет)акрилатов на малых глубинах превращения / Г.В. Королев, А.А. Ильин, М.М. Могилевич, Е.С. Евплова // Изв. вузов. химия и хим. технология. — 2002. — Т. 45, № 2. — С. 33–38.
4. Королев Г.В. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов некоторых высших *n*-алкил(мет)акрилатов / Г.В. Королев, А.А. Ильин, М.Е. Соловьев, М.М. Могилевич, А.В. Срыбный, Е.С. Евплова // Высокомолекул. соед. — 2005. — Т. 47А, № 1. — С. 94–98.
5. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi
6. Образцов В.И. Оценка степени ассоциации жидкостей по их вязкости / В.И. Образцов, А.А. Хрусталева // Журн. физ. химии. — 1973. — Т. 47, № 4. — С. 812–815.
7. Fan W. Density, excess molar volume, and viscosity for the methyl methacrylate + 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid binary system at atmospheric pressure / Fan W., Zhou Q, Sun J., Zhang S. // J. Chem. Eng. Data. — 2009. — V. 54. — P. 2307–2311.
8. Lippert E. Hydrogen binding and magnetic proton resonance (N.M.R.) / Lippert E. // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. — 1963. — V. 67. — P. 267–281.
9. Яблонский О.П. Исследование самоассоциации третичных спиртов методом ЯМР / О.П. Яблонский, Л.Ф. Лапука, Э.Г. Чекалова, В.А. Беляев // ТЭХ. — 1971. — Т. 7, № 1. — С. 122–125.
10. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков) / Н.М. Сергеев. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 279 с.

Надійшла до редколегії 10.11.2011

© Зайцева В. В., Тюрина Т. Г., Штонда А.В., 2012