

*На правах рукописи*



**Кучевская Александра Сергеевна**

**СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2011

Работа выполнена на кафедре химии высокомолекулярных соединений и нефтехимии  
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный  
университет»

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор

Филимошкин Анатолий Георгиевич

**Научный консультант:**

доктор химических наук, профессор

Полещук Олег Хемович

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук,  
профессор

Чайковская Ольга Николаевна

доктор химических наук, профессор

Кряжев Юрий Гаврилович

**Ведущая организация:**

Национальный исследовательский Казанский государственный технологический  
университет

Защита состоится «13» октября 2011 г. в 14 часов 00 минут в ауд. 212 на заседании  
диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по  
адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского  
государственного университета.

Автореферат разослан « » сентября 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.267.06,

кандидат химических наук, доцент



Т.И. Изаак

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Теоретическое и экспериментальное изучение структуры, физико-химических свойств и реакционной способности сложных химических ансамблей как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений, представляет собой одну из важнейших проблем физической химии.

Многие сополимеры малеинового ангидрида (МА), а также продукты их модификации используются в производстве различных полимерных покрытий, в качестве полимерных присадок в процессах подготовки и транспорта нефти, представляют собой удобные исходные продукты для синтеза новых сополимеров, нашедших применение в качестве биологически активных веществ, носителей ферментов, порообразующих, смазочных и других материалов. Отсутствие в течение длительного времени всестороннего и исчерпывающего знания о структуре и химических свойствах сополимеров МА сдерживало исследования, поэтому в литературе встречались случаи неадекватного описания свойств сополимеров МА. Так, вопреки установившимся представлениям о структуре и реакционной способности макромолекул сополимеров МА нами установлено, что их способность образовывать комплексы с переносом заряда с различными реагентами определяется циклоангидридо-енольной таутомерией (ЦАЕТ), которая не была известна до наших работ. Следствием ЦАЕТ является формирование в енольных (*en*) и диенольных (*den*) звеньях нелинейных четырехцентровых молекулярных (НЧМ) ансамблей, которые предопределяют их уникальное поведение по типу кооперативных взаимодействий "субстрат-реагент", причем реагенты выступают в роли химических зондов. Использование последних для зондирования звеньев *en* и *den* с целью прогноза химического поведения макромолекул является практически важным и распространенным для исследования сложных химических и биологических ансамблей (КПЗ-метод химического зондирования).

Разработка и внедрение методов прогнозирования структуры и реакционной способности посредством квантово-химического моделирования представляет для физической химии принципиальный интерес, особенно в области вопросов межмолекулярных взаимодействий субстратов с различными реагентами. В связи с этим большое значение приобретает исследование систем "субстрат-реагент" для оценки реакционной способности и физико-химических свойств различных систем, таких как неустойчивые енольные структуры органических соединений, синтетических полимеров, биологически активных соединений.

Работа выполнена в рамках Госконтрактов № П1345 от 02.09.2009 г. (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., мероприятие 1.2.1.) и № 02.740.11.0645 от 29.03.2010 г. (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., мероприятие 1.1.).

Целью диссертационной работы является разработка нового подхода к оценкам, как структуры, так и реакционной способности низкомолекулярных моделей и бинарных сополимеров МА с винилхлоридом и винилацетатом двумя методами – экспериментальным (химическое зондирование) и теоретическим (квантово-химическая оценка модельных соединений и их реакций).

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Обобщить результаты собственных и литературных\* экспериментальных данных по структуре и реакционной способности сополимеров малеинового ангидрида, представляющих практический и теоретический интерес для химии и химической технологии полимеров.

2. Разработать подход к оценкам как априорной структуры звеньев сополимеров винилхлорид-малеиновый ангидрид (ВХМА) и винилацетат-малеиновый ангидрид (ВАМА), так и их реакционной способности методами химического зондирования и неэмпирических квантово-химических расчетов.

3. В рамках разработанного подхода к оценкам структуры и реакционной способности сополимеров МА изучить механизм реакций сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид с простыми циклическими эфирами – 1,4-диоксаном и тетрагидрофураном (ТГФ).

4. Исследовать влияние короткоцепных прививок 1,4-диоксана и ТГФ к макромолекулам сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид на гидрофобность и термическую устойчивость модифицированных образцов сополимера в инертных средах и на воздухе.

Научная новизна работы. Предложен новый подход к оценкам априорной структуры звеньев сополимеров ВХМА и ВАМА и их реакционной способности методами химического зондирования и неэмпирических квантово-химических расчетов, заключающийся в использовании кооперативных реакций по типу "субстрат-реагент" (экспериментальное и расчетное КПЗ-зондирование). Выбранные реагенты-зонды являются подходящими для исследования строения сложных химических ансамблей – низкомолекулярных модельных аналогов таутомерных звеньев сополимеров ВХМА и ВАМА.

Практическое значение работы. Разработка и внедрение методов прогнозирования структуры сложных химических ансамблей *a priori* посредством квантово-химического моделирования позволит избежать экономических и временных издержек, спланировать оптимальный эксперимент. Разработанный подход может быть применен к оценке структуры и химических свойств распространенных сополимеров МА, используемых в производстве виниловых покрытий, фоторезистов и др. материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Квантово-химический анализ и экспериментальное подтверждение таутомеризации в макромолекулах сополимеров МА с винилхлоридом и винилацетатом с образованием центров новой реакционной способности, имеющих квазиароматический характер.

---

\* Сафронова М. С. и др. Региоспецифичность взаимодействий сополимера ВХМА с ДМФА. ЖПХ, А, 2001, Т.74, вып.9; Song J. et al. The first solid anhydrides. Structure, properties and enol/anhydride equilibria. J. Org. chem., 2007, V.72; Панарин Е. Ф. Комплексы сополимера малеинового ангидрида и винилацетата с третичными аминами. ВМС, Б, 1973, Т.15, №7.

2. Расчетный и экспериментальный КПЗ-методы зондирования структуры сополимеров ВХМА и ВАМА и их низкомолекулярных моделей.

3. Квантово-химический анализ распределения электронной плотности собственно в таутомерных звеньях ВХМА и ВАМА, а также в их комплексах со специальными химическими зондами.

4. Природа и роль образующихся вследствие таутомеризации реакционных центров в реакциях сополимера ВХМА с простыми циклическими эфирами ТГФ и 1,4-диоксаном.

Апробация работы. Результаты работы доложены на XVIII Российской молодеж. науч. конфер. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2008 г), на 4-той Санкт-Петербургской конфер. молодых учёных (с междунар. участием) "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2008 г), на Международной конфер. "Electronic structure: Principles and Applications" (Palma de Mallorca, Spain, 2008 г), на IX Всероссийской научно-практ. конфер. студ. и аспирантов. "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2008 г), на X Юбилейной Всероссийской научно-практ. конфер. студ. и аспирантов. "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2009 г), на XIX Российской молодеж. науч. конфер. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2009 г), на XLVII Международной науч. студ. конфер. "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2009 г), на Молодеж. научн. конфер. (Фестиваль науки, Томск, 2009 г), на XI Всероссийской научно-практ. конфер. студ. и аспирантов. "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2010 г), на Пятой Всероссийской Каргинской конфер. "Полимеры - 2010" (Москва, 2010 г) и на 6-й Санкт-Петербургской конфер. молодых ученых (с междунар. участием) "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2010 г).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи, материалы 6 докладов, тезисы 9 докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка литературы, содержащего 130 наименований, общим объемом 105 страниц компьютерного текста, иллюстрированного 42 рисунками, 6 схемами и 7 таблицами.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены химические реакции сополимеров ВХМА и ВАМА со многими О- и N-нуклеофильными реагентами-зондами (феноляты, амины, азид, нитрит натрия и др.) и с обычными растворителями. Проанализирована возможность применения сополимеров на основе винилхлорида и винилацетата в производстве различных полимерных покрытий, обладающих полезными свойствами.

Во второй главе обобщены результаты собственных и литературных экспериментальных данных по структуре и реакционной способности сополимеров МА, представляющей практический и теоретический интерес для химии и химической технологии полимеров.

В качестве объектов экспериментального исследования выбраны сополимеры ВХМА и ВАМА, содержащие звенья различной структурной неоднородности. Макромолекулы этих сополимеров МА претерпевают в растворе ЦАЕТ, существенно изменяющую их нативную структуру, сформированную в процессе синтеза. В результате ЦАЕТ из сукцинангидридных циклов (*an*) образуются енольные ( $\Delta^6$ -*en*) и диенольные ( $\Delta^6$ -*den*) производные фурана (рисунок 1).

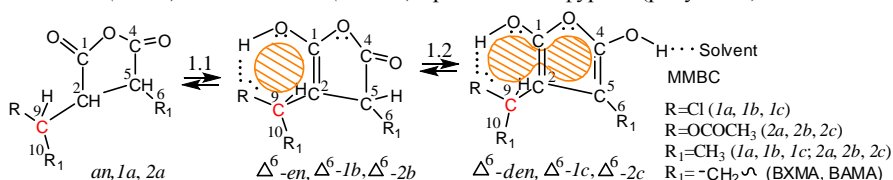


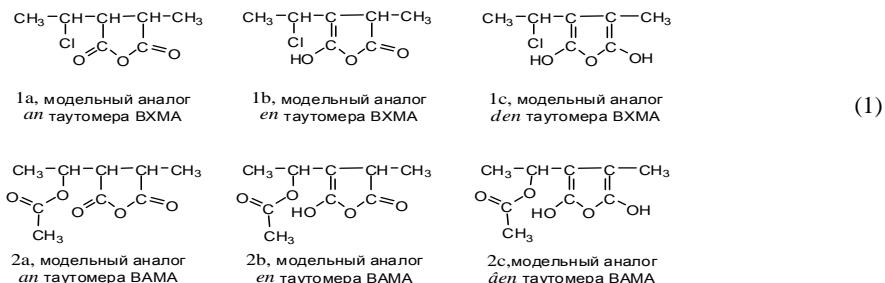
Рисунок 1 – Экспериментальные и расчетные (квантово-химические) объекты исследования: звенья макромолекул ВХМА и ВАМА и их низкомолекулярные модельные аналоги

Следствием ЦАЕТ является образование в енольных (*en*) и диенольных (*den*) звеньях НЧМ ансамблей  $C^{\delta+}-O^{\delta-}-H^{\delta+}\dots O^{\delta-}$  или  $C^{\delta+}-O^{\delta-}-H^{\delta+}\dots Cl^{\delta-}$  в форме подковок. Именно НЧМ ансамбли этих звеньев благодаря своим особенностям геометрического и электронного строения вступают в кооперативные межмолекулярные взаимодействия с молекулами растворителей или специально введенных реагентов-зондов ( $NaNO_2$ ,  $NaN_3$ , ДМФА и др.) и приводят к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ).

### Квантово-химическое описание структуры макромолекул сополимеров малеинового ангидрида

Новый подход к оценкам как априорной структуры таутомерных звеньев сополимеров ВХМА и ВАМА, так и их реакционной способности заключается в том, что выбранные нуклеофильные реагенты-зонды  $NaNO_2$ ,  $NaN_3$  и ДМФА являются подходящими для исследования строения неканонических химических ансамблей, являющихся низкомолекулярными модельными аналогами повторяющихся звеньев сополимеров.

В качестве объектов квантово-химического исследования выбраны следующие низкомолекулярные модели звеньев макромолекул ВХМА и ВАМА:



Известно, что прочная водородная связь образуется при замыкании  $\Delta^6$  циклов, поэтому в благоприятных со стереохимической точки зрения звеньях происходит перегибридизация атомов углерода  ${}^2\text{C}$ ,  ${}^3\text{C}$ ,  ${}^5\text{C}$  и  ${}^6\text{C}$  из тетраэдрических ( $\text{C}_{\text{sp}^3}$ ) в тригональные ( $\text{C}_{\text{sp}^2}$ ):  $1a \rightleftharpoons 1b \rightleftharpoons 1c$  и  $2a \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c$  (рисунок 1). На это указывают и результаты квантово-химического моделирования таутомеров (1) методом натуральных орбиталей: связь  ${}^3\text{C}-{}^5\text{C}$  в звеньях  $1a$  и  $2a$  образована углеродами  $\text{C}_{\text{sp}^{3,4}}$ , а в  $1b$  и  $2b$  –  $\text{C}_{\text{sp}^{1,96}}$ . Более того, в результате компьютерного моделирования таутомеров  $1b$ ,  $1c$ ,  $2b$  и  $2c$  появляются чистые орбитали  $p$ -типа. Важно отметить, что наличие тригональных углеродов в макромолекулярных цепях подтверждено экспериментально: в спектрах ЯМР  ${}^1\text{H}$  сополимеров ВХМА регистрируются сигналы протонов групп ОН, появление которых возможно только при тригональных углеродах  ${}^5\text{C}$  и  ${}^6\text{C}$  (рисунок 1), а в спектре ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  сополимера ВХМА зарегистрированы сигналы ароматических атомов углерода. В спектрах ЯМР  ${}^1\text{H}$  сополимеров ВАМА регистрируются сигналы протонов групп ОН, а в спектре ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  – также сигналы ароматических атомов углерода.

Для проверки адекватности выбранных квантово-химических моделей рассчитаны спектры ЯМР модельных *an*, *en* и *den* таутомеров ВХМА – соединений  $1a$ ,  $1b$  и  $1c$  (GAUSSIAN). В качестве примера на рисунке 2 изображена структура модели *den* таутомера ВХМА ( $1c$ ). Результаты квантово-химических расчетов

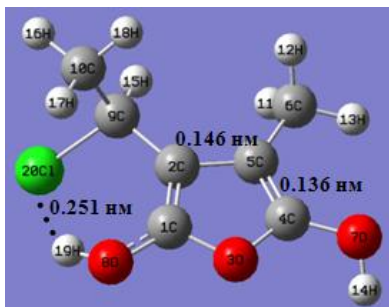


Рисунок 2 – Квантово-химическая модель *den* таутомера ВХМА ( $1c$ )

химических сдвигов соединений  $1a$ ,  $1b$  и  $1c$  также указывают на появление тригональных углеродов. Для сравнения на рисунке 3 приведен экспериментальный спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  сополимера ВХМА в ДМСО, а в таблице 1 – расчетные значения химических сдвигов в спектрах ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  соединений  $1a$ ,  $1b$  и  $1c$ . Сигналы в экспериментальном спектре ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  сополимера ВХМА в ДМСО (рисунок 3) отнесены к четырем областям: области А и В содержат сигналы алифатических атомов углерода, а в области Е регистрируются сигналы  ${}^{13}\text{C}$  карбонильных групп. В области D (120-150 м.д.) зарегистрированы сигналы ароматических атомов углерода.

В рассчитанном спектре ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  соединения  $1a$  имеются сигналы алифатических ( ${}^2\text{C}$ ,  ${}^5\text{C}$ ,  ${}^6\text{C}$ ,  ${}^9\text{C}$ ,  ${}^{10}\text{C}$ ) и карбонильных ( ${}^1\text{C}$ ,  ${}^4\text{C}$ ) атомов углерода (таблица 1). Рассчитанный спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  соединения  $1b$  содержит наряду с сигналами алифатических ( ${}^5\text{C}$ ,  ${}^6\text{C}$ ,  ${}^9\text{C}$ ,

химических сдвигов соединений  $1a$ ,  $1b$  и  $1c$  также указывают на появление тригональных углеродов. Для сравнения на рисунке 3 приведен экспериментальный спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  сополимера ВХМА в ДМСО, а в таблице 1 – расчетные значения химических сдвигов в спектрах ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  соединений  $1a$ ,  $1b$  и  $1c$ . Сигналы в экспериментальном спектре ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  сополимера ВХМА в ДМСО (рисунок 3) отнесены к четырем областям: области А и В содержат сигналы алифатических атомов углерода, а в области Е регистрируются сигналы  ${}^{13}\text{C}$  карбонильных групп. В области D (120-150 м.д.) зарегистрированы сигналы ароматических атомов углерода.

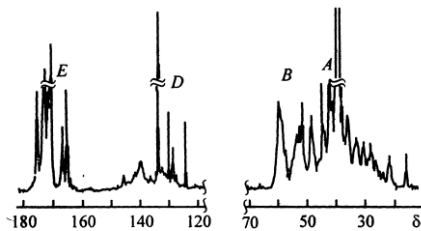


Рисунок 3 – Спектр ЯМР  ${}^{13}\text{C}$  сополимера ВХМА в растворе ДМСО

$^{10}\text{C}$ ) и карбонильных ( $^{1}\text{C}$ ,  $^{4}\text{C}$ ) атомов углерода сигнал атомов углерода при двойной связи ( $^{2}\text{C}$ ), характерный для енольных звеньев сополимера ВХМА, в макромолекулах которого смежные повторяющиеся звенья (*an*) таутомеризуются в *en* звенья:  $an \rightleftharpoons en$ . Дальнейший процесс таутомеризации приводит к появлению в макромолекулах ВХМА квазиароматических  $\Delta^6$ -*den* структур. Как следствие этого, в рассчитанном спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения *1c* вместо карбонильных атомов углерода регистрируются ароматические углероды ( $^{1}\text{C}$ ,  $^{4}\text{C}$ ) в области 120-150 м.д. (таблица 1, рисунок 2).

Таблица 1 – Расчетные и экспериментальные значения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  моделей *1a*, *1b* и *1c*

Отнесе ние сигнала	Модель <i>1a</i>		Модель <i>1b</i>		Модель <i>1c</i>	
	Эксп. $\delta$ , м.д.	Расч. $\delta$ , м.д.	Эксп. $\delta$ , м.д.	Расч. $\delta$ , м.д.	Эксп. $\delta$ , м.д.	Расч. $\delta$ , м.д.
$^{13}\text{C}(1)$	160-180 (обл. E)	178.19 $^{1}\text{C}=\text{O}$	160-180 (обл. E)	165.88 ближе к $^{1}\text{C}=\text{O}$	120-150 (обл. D)	156.38 $^{1}\text{C-Ar}$
$^{13}\text{C}(2)$	50-70 (обл. B)	56.82 $^{2}\text{CH-CHCl}$	90-120 (обл. олефин. атомов C)	93.18 $=^{2}\text{C-CHCl}$	90-120 (обл. олефин. атомов C)	105.64 $=^{2}\text{C-CHCl}$
$^{13}\text{C}(4)$	160-180 (обл. E)	181.54 $^{4}\text{C}=\text{O}$	160-180 (обл. E)	181.54 $^{4}\text{C}=\text{O}$	120-150 (обл. D)	151.54 $^{4}\text{C-Ar}$
$^{13}\text{C}(5)$	10-50 (обл. A)	44.52 $^{5}\text{CH-CH}_3$	10-50 (обл. A)	48.43 $^{5}\text{CH-CH}_3$	90-120 (обл. олефин. атомов C)	100.00 $=^{5}\text{C-CH}_3$
$^{13}\text{C}(6)$	10-50 (обл. A)	9.28 $^{6}\text{CH}_3$	10-50 (обл. A)	17.11 $^{6}\text{CH}_3$	10-50 (обл. A)	7.78 $^{6}\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}(9)$	50-70 (обл. B)	67.44 $^{9}\text{CH-CH}_3$	50-70 (обл. B)	71.36 $^{9}\text{CH-CH}_3$	50-70 (обл. B)	72.21 $^{9}\text{CH-CH}_3$
$^{13}\text{C}(10)$	10-50 (обл. A)	24.94 $^{10}\text{CH}_3$	10-50 (обл. A)	28.86 $^{10}\text{CH}_3$	10-50 (обл. A)	29.33 $^{10}\text{CH}_3$

Своеобразие химического поведения сополимеров ВХМА и ВАМА заключается в самопроизвольном образовании в макромолекулах новых химических ансамблей – таутомерных звеньев *en* и *den*. Поэтому вышеназванные сополимеры проявляют неожиданно высокую реакционную способность, которая оценена как экспериментально, так и посредством квантово-химических расчетов.

Неэмпирические квантово-химические методы расчета позволили оценить *a priori* наличие и структуру химических ансамблей  $1a \rightleftharpoons 1b \rightleftharpoons 1c$  и  $2a \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c$ .

Нам представлялось интересным сравнить между собой расчетные термодинамические характеристики как низкомолекулярных аналогов *an*, *en* и *den* звеньев макромолекул ВХМА и ВАМА  $1a$ ,  $1b$ ,  $1c$ ,  $2a$ ,  $2b$  и  $2c$ , так и расчетные характеристики их комплексов с реагентами-зондами ДМФА,  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{NaN}_3$  (таблица 2).

Все *en* и *den* таутомеры содержат НЧМ ансамбли, которые и откликаются на молекулы введенных в раствор химических зондов –  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaN}_3$  и др. Именно НЧМ ансамбли этих звеньев благодаря геометрической и электростатической комплементарностям вступают в кооперативные взаимодействия с НЧМ ансамблями зондов, образуя КПЗ. Термодинамические и кинетические параметры взаимодействий *en* и *den* таутомеров с молекулами химических зондов являются основой, как расчетного ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta E$ , таблица 2), так и экспериментального КПЗ-методов зондирования сложных молекулярных ансамблей.

Таблица 2 – Рассчитанные с применением программных пакетов GAUSSIAN и ADF (Амстердамский функционал плотности) термодинамические характеристики реакций комплексообразования некоторых модельных таутомеров с реагентами-зондами  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaN}_3$  и ДМФА

Субстрат ... реагент	GAUSSIAN (ккал/моль)		ADF (ккал/моль)
	$\Delta H_{\text{комп.}}/\Delta G_{\text{комп.}}$ в вакууме	$\Delta H_{\text{комп.}}/\Delta G_{\text{комп.}}$ в растворе	$\Delta E_{\text{комп.}}$ в вакууме
<b><i>1c</i>...<math>\text{NaN}_3</math></b>	-76/-66	-62/-51	-60
<b><i>2c</i>...<math>\text{NaN}_3</math></b>	-88/-77	-74/-61	-83
<b><i>1c</i>...<math>\text{NaNO}_2</math></b>	-37/-30	-35/-24	-25
<b><i>2c</i>...<math>\text{NaNO}_2</math></b>	-23/-12	-2/10	-10
<b><i>1c</i>...ДМФА</b>	-9/1	-9/5	-3
<b><i>2c</i>...ДМФА</b>	-12/-1	-1/9	-4
<b><i>1b</i>...ДМФА</b>	-12/-3	-11/3	-5
<b><i>2b</i>...ДМФА</b>	-13/-2	-3/8	-5
<b><i>1a</i>...ДМФА</b>	43/51	45/56	46
<b><i>2a</i>...ДМФА</b>	43/53	45/55	50

В таблице 2 приведены рассчитанные (GAUSSIAN и ADF) термодинамические характеристики КПЗ модельных таутомеров (1) с  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaN}_3$  и ДМФА как в вакууме, так и в растворе. Согласно расчетам величин  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta E$

вероятность образования КПЗ между *Ib* и молекулами ДМФА (*Ib*...ДМФА), с одной стороны, между *Ic* и молекулами ДМФА (*Ic*...ДМФА), – с другой, как в вакууме, так и в растворе ( $\Delta E = -5$  и  $-3$  ккал/моль, соответственно) выше, чем вероятность взаимодействия *Ia* с ДМФА ( $\Delta E = 46$  ккал/моль). Взаимодействие *Ic* с  $\text{NaN}_3$  ( $\Delta E = -60$  ккал/моль) существенно сильнее, чем с  $\text{NaNO}_2$  ( $\Delta E = -25$  ккал/моль), а взаимодействие с ДМФА протекает в 10-20 раз слабее ( $\Delta E = -3$  ккал/моль). Таким образом, ДМФА является мягким зондом-нуклеофилом, наиболее пригодным для идентификации структур.

Образование КПЗ *2b*...ДМФА и *2c*...ДМФА, как в вакууме, так и в растворе также более вероятно, чем взаимодействие *2a* с ДМФА (таблица 2). Взаимодействие *2c* с  $\text{NaN}_3$  ( $\Delta E = -83$  ккал/моль) также существенно сильнее, чем с  $\text{NaNO}_2$ , а взаимодействие с ДМФА протекает в 10-20 раз слабее ( $\Delta E = -4$  ккал/моль).

Таким образом, величины термодинамических параметров взаимодействий *en* и *den* таутомеров с молекулами химических зондов, являются основанием для использования квантово-химического метода зондирования сложных молекулярных ансамблей.

Квантово-химический анализ распределения электронной плотности позволил представить вид высших занятых (ВЗМО, ВЗМО–1 и ВЗМО–2) и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей в модельных *an*, *en* и *den* таутомерах сополимеров ВХМА и ВАМА, а также в их комплексах с  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  и ДМФА. В качестве примера на рисунке 4 представлено распределение электронной плотности на ВЗМО–1 в структурах КПЗ *Ic*... $\text{NaNO}_2$  и *Ic*...ДМФА а в таблице 3 приведены рассчитанные (GAUSSIAN) длины волн электронного спектра структуры *Ic*... $\text{NaNO}_2$  и отнесение одноэлектронных энергетических уровней. Как в экспериментальных электронных спектрах растворов сополимеров, так и в рассчитанных спектрах низкомолекулярных модельных таутомеров, имеют место несколько идентичных перекрывающихся полос, обусловленных переходами с занятых на свободные энергетические уровни. Действительно, в таблице 3 видно, что полосы с  $\lambda_{\text{макс}} = 524$  и  $534$  нм обусловлены переходами с уровней ВЗМО–3 и ВЗМО–2, представляющих собой в основном неподеленные электронные пары атома хлора ( $\text{Cl}_p$ ), на НСМО, в которой электронная плотность сосредоточена на кольце *den* фрагмента. Полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 630$  нм определяется переходом с уровня ВЗМО–1, включающего сосредоточенную на группе  $\text{NO}_2$  электронную плотность (рисунки 4а, 5), а полоса 638 нм – соответствует переходу ВЗМО→НСМО с изменением электронного распределения в *den* фрагменте.

Распределение электронной плотности в структуре КПЗ *Ic*...ДМФА представлено на рисунке 4б. Переход ВЗМО–1→НСМО связан с изменением электронного распределения в *den* фрагменте. Различие в распределении электронной плотности в структурах *Ic*... $\text{NaNO}_2$  и *Ic*...ДМФА, по-видимому, связано с весьма различающейся природой реагентов  $\text{NaNO}_2$  и ДМФА.

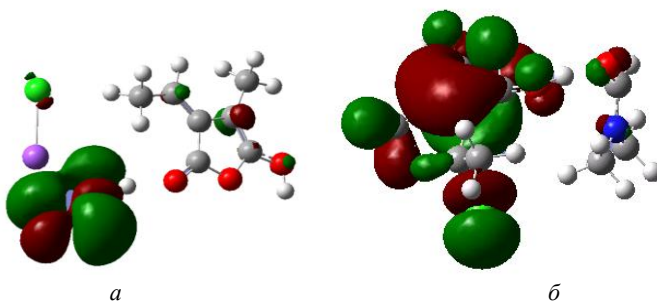


Рисунок 4 – Распределение электронной плотности на ВЗМО–1 в структурах комплексов  $Ic \cdots NaNO_2$  (а) и  $Ic \cdots ДМФА$  (б)

Таблица 3 – Рассчитанный электронный спектр соединения  $Ic \cdots NaNO_2$

Полоса, нм	Одноэлектронный переход	Отнесение
524	(ВЗМО–3)→(НСМО)	$Cl_p \rightarrow den$
534	(ВЗМО–2)→(НСМО)	$Cl_p \rightarrow den$
630	(ВЗМО–1)→(НСМО)	$NaNO_2 \rightarrow den$
638	(ВЗМО)→(НСМО)	$den \rightarrow den$

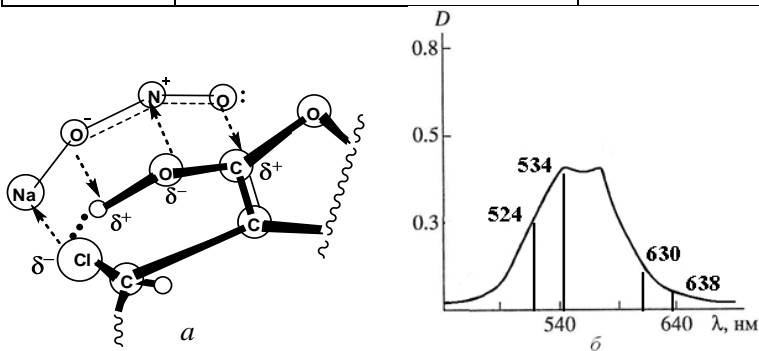


Рисунок 5 – Схема образования КПЗ *den* и *en* звеньев сополимера VXMA с  $NaNO_2$  (а) и электронный спектр поглощения эквимольной смеси раствора сополимера VXMA с  $NaNO_2$  в среде ДМФА через 0.32 ч от момента смешения,  $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (б)

В качестве наглядного примера распределения электронной плотности в структурах КПЗ второго сополимера *den*(ВАМА) (2с) нами выбран комплекс  $2c \cdots ДМФА$  (рисунок 6). Переход ВЗМО–1 → НСМО связан в основном с переходом сосредоточенной на ДМФА электронной плотности.

Итак, енольные и диенольные таутомеры, самопроизвольно возникающие в звеньях макромолекул бинарных сополимеров МА с винилхлоридом и винилацетатом представляют собой сложные химические ансамбли, для анализа структуры которых возможен подбор соответствующих зондов на основании, в первую очередь, квантово-химических оценок. Априорная диагностика структуры может быть проведена с использованием программных пакетов GAUSSIAN и ADF методом функционала плотности, который позволяет оценить некоторые термодинамические характеристики как модельных соединений *an*, *en* и *den* звеньев, так и их комплексов с переносом заряда с такими реагентами-зондами, как  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaN}_3$  и ДМФА. Результаты исследования могут быть распространены на другие сложные полимерные системы, в которых возможны кооперативные реакции, в том числе биохимические.

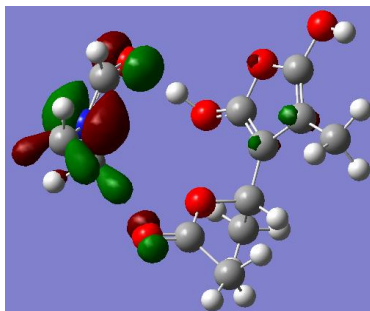


Рисунок 6 – Распределение электронной плотности на ВЗМО–1 в структуре комплекса  $2c \cdots \text{ДМФА}$

### Реакционные центры макромолекул сополимера винилхлорид-малениновый ангидрид

Неожиданным оказался заметный прирост массы сополимера ВХМА после его выдерживания в среде ТГФ или 1,4-диоксана. Для объяснения этого факта мы предположили, что  $\Delta^6$ -*en* звенья ВХМА взаимодействуют с молекулами растворителя, которые раскрываются с одновременной прививкой к  $\Delta^6$ -*en* звеньям макромолекул, причем реакционными центрами, вызывающими раскрытие циклов, являются ансамбли  $[\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{C}^{\delta+}]^{\#}$ , в которых такое переходное состояние способствует образованию оксониевых ионов, вызывающих раскрытие циклов ТГФ и диоксана. На рисунке 7 изображен вероятный механизм прививки циклов ТГФ к макромолекулам ВХМА. При нуклеофильной атаке атома углерода С-Cl (*a*) образуется оксониевое соединение (*b*) с одновременным разрушением ВМВС и миграцией атома водорода в свое первоначальное положение (*c*), при этом цикл ТГФ раскрывается (*d*).

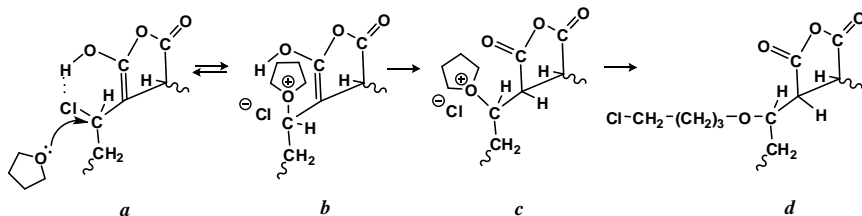


Рисунок 7 – Вероятный механизм прививки циклов ТГФ на макромолекулы ВХМА

Для установления структуры макромолекул ВХМА, модифицированных ТГФ, использовали методы ИК-, ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии. В ИК-спектре ВХМА, выдержанного в ТГФ, появляются новые полосы:  $\nu_{\text{C-O-C}}$  ( $1174 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{CH}_2}$  ( $2588$  и  $2893 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{CH}_2}$  ( $1368 \text{ см}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{CH}}$  ( $876$  и  $835 \text{ см}^{-1}$ ), а интенсивность полосы  $\delta_{\text{CH}_2}$  ( $1440 \text{ см}^{-1}$ ) сильно возрастает (1, 2 на рисунке 8). Изменение окружения углерода С-С1 (рисунки 7а и 7d) приводит к увеличению

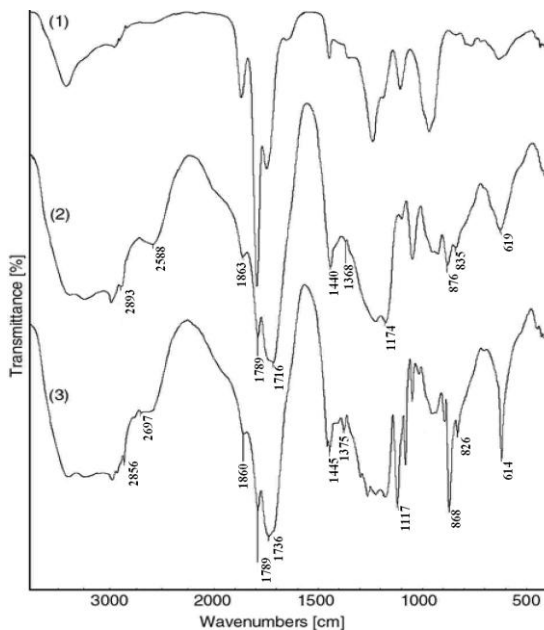


Рисунок 8 – ИК спектры исходного образца ВХМА (1), образца, выдержанного в ТГФ (2) и образца ВХМА, выдержанного в 1,4-диоксане (3)

интенсивности полосы поглощения  $\nu_{\text{C-Cl}}$  ( $619 \text{ см}^{-1}$ ). В ЯМР спектре  $^{13}\text{C}$  того же образца ВХМА зарегистрированы два сигнала 26 и 68 м. д. углеродов  $\text{CH}_2$  групп (рисунок 9а). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  содержит интенсивные мультиплеты 3.6-3.7 м. д. и 1.7-1.8 м. д. (рисунок 10б; неэквивалентные  $-\text{CH}_2-$  группы присоединенных молекул ТГФ  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), отсутствующие в спектре исходного образца ВХМА (рисунок 10а).

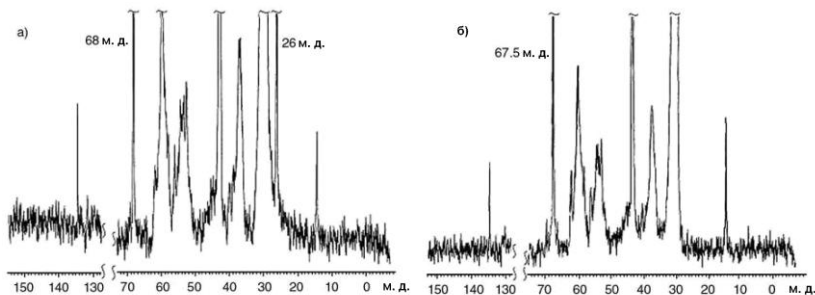


Рисунок 9 – ЯМР спектры  $^{13}\text{C}$  образца, выдержанного в ТГФ (а) и образца ВХМА, выдержанного в 1,4-диоксане (б)

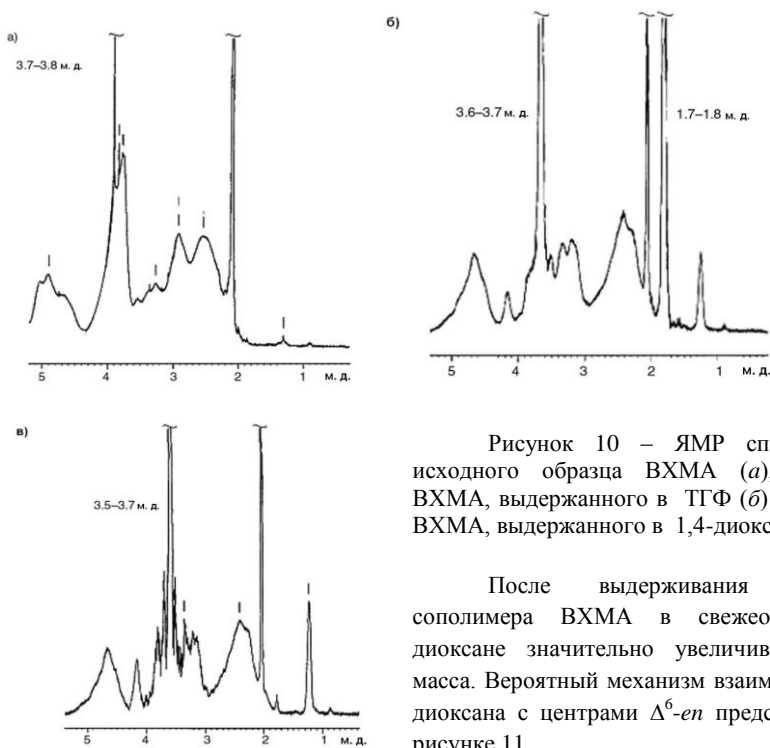


Рисунок 10 – ЯМР спектры  $^1\text{H}$  исходного образца VXMA (а), образца VXMA, выдержанного в ТГФ (б) и образца VXMA, выдержанного в 1,4-диоксане (в)

После выдерживания образца сополимера VXMA в свежечищенном диоксане значительно увеличивается его масса. Вероятный механизм взаимодействия диоксана с центрами  $\Delta^6-en$  представлен на рисунке 11.

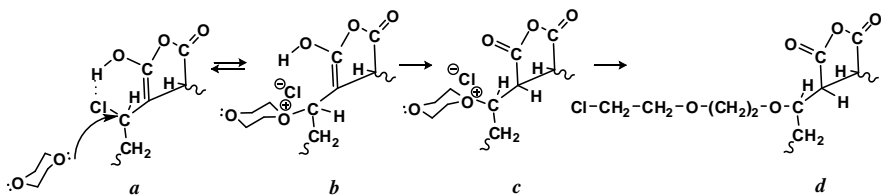


Рисунок 11 – Вероятный механизм прививки 1,4-диоксана на макромолекулы VXMA

Изменения в области  $4000-1500\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре VXMA, выдержанного в диоксане (3 на рисунке 8), идентичны изменениям при использовании ТГФ. Кроме того, в области менее  $1500\text{cm}^{-1}$  появляются новые полосы  $\nu_{\text{C-O-C}}$  ( $1117\text{cm}^{-1}$ ) и  $\delta_{\text{CH}}$  ( $868$  и  $826\text{cm}^{-1}$ ). Более выраженными становятся полосы  $\delta_{\text{CH}_2}$  ( $1375\text{cm}^{-1}$ ) и  $\nu_{\text{CCl}}$  ( $614\text{cm}^{-1}$ ). Увеличивается интенсивность  $\delta_{\text{CH}_2}$  ( $1445\text{cm}^{-1}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  выдержанного в диоксане образца VXMA содержит интенсивный мультиплет  $3.5-3.7$  м. д., относящийся к эквивалентным протонам присоединенных фрагментов диоксана

(рисунок 10б). В ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектре того же образца регистрируется новый сигнал 67.5 м. д. углерода  $\text{CH}_2$ -групп (рисунок 9б).

Квантово-химические расчеты также подтверждают возможность раскрытия циклов ТГФ на макромолекулах сополимера ВХМА. В таблице 4 приведены рассчитанные термодинамические характеристики модельной реакции взаимодействия соединения *1b* с циклом ТГФ как в вакууме, так и в растворе в ТГФ (рисунок 12).

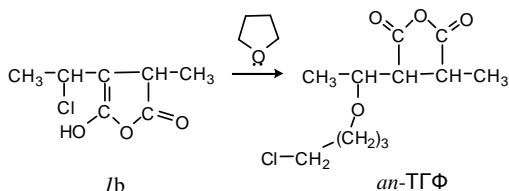


Рисунок 12 – Модельная реакция взаимодействия соединения *1b* с молекулой ТГФ

Согласно расчетам величин  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta E$  (таблица 4) образование соединения *an*-ТГФ выгодно как в вакууме ( $\Delta H = -28.8$  ккал/моль,  $\Delta G = -18.8$  ккал/моль,  $\Delta E = -20$  ккал/моль), так и в растворе ( $\Delta H = -39.5$  ккал/моль,  $\Delta G = -33.9$  ккал/моль,  $\Delta E = -21$  ккал/моль). Таким образом, сольватация, как и следовало ожидать, способствует стабилизации

соединения *an*-ТГФ (рисунок 12).

Таблица 4 – Рассчитанные с применением программных пакетов GAUSSIAN и ADF термодинамические характеристики модельной реакции взаимодействия соединения *1b* с молекулой ТГФ

Соединение	GAUSSIAN				ADF			
	H/G, а.е. <b>вакуум</b>	$\Delta H/\Delta G$ , ккал/ моль <b>вакуум</b>	H/G, а.е. <b>в ТГФ</b> <i>PCM</i>	$\Delta H/\Delta G$ , ккал/ моль <b>в ТГФ</b> <i>PCM</i>	E, ккал/ моль <b>вакуум</b>	$\Delta E$ , ккал/ моль <b>вакуум</b>	E, ккал/мо ль <b>в ТГФ</b> <i>COSMO</i>	$\Delta E$ , ккал/ моль <b>в ТГФ</b> <i>COSMO</i>
<i>an</i> - ТГФ	-1190.226/ -1190.292	-28.8/ -18.8	-1190.245/ -1190.312	-39.5/ -33.9	-4430	-20	-4438	-21
<i>en</i>	-957.858/ -957.908	-	-957.856/ -957.901	-	-2748	-	-2754	-
ТГФ	-232.322/ -232.354	-	-232.326/ -232.357	-	-1662	-	-1663	-

С данными ИК-, ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии согласуются результаты термического анализа образцов модифицированного сополимера, как диоксаном, так и ТГФ. Цепочки раскрытых циклов диоксана и ТГФ, привитые на макромолекулы ВХМА, придают последним гидрофобные свойства, а при термоокислительной деструкции способствуют энергичному сгоранию модифицированных образцов по сравнению с немодифицированными.

На кривых ДСК (гелий) исходного ВХМА и образцов, модифицированных диоксаном и ТГФ, наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 65 °С и 138 °С

соответственно (рисунок 13). Характер кривой ДСК исходного образца резко отличается от кривых обоих модифицированных образцов. Интенсивный эндозффект при 65 °С на ДСК кривой исходного образца сополимера ВХМА, отвечающий за потерю адсорбированной влаги, свидетельствует о гидрофильной природе немодифицированного сополимера. Сорбция воды модифицированными образцами ВХМА протекает в меньшей степени, вследствие чего на ДСК кривых образцов, выдержанных в диоксане и ТГФ эндозффекта в диапазоне 40 – 90 °С не наблюдается, что свидетельствует о гидрофобизации метиленовыми группами раскрытых циклов ТГФ и диоксана.

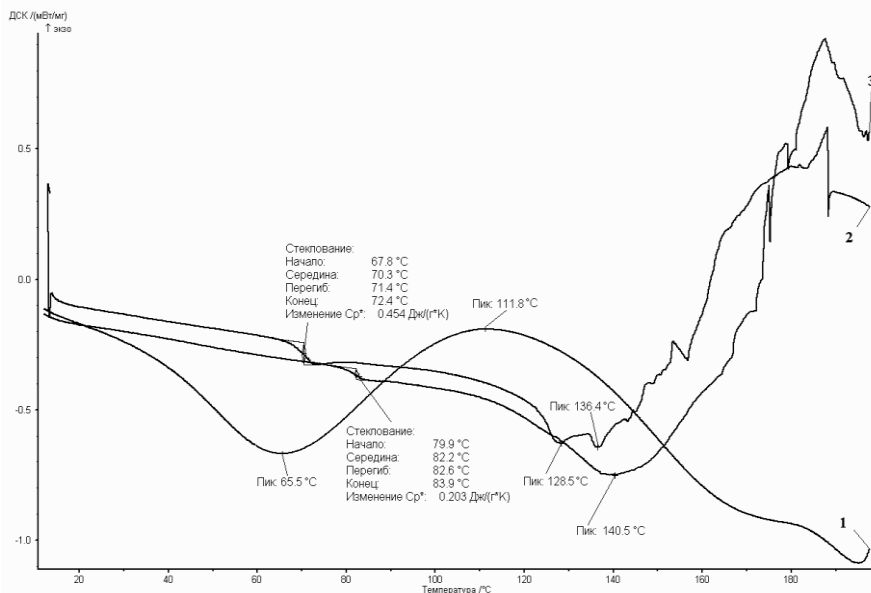


Рисунок 13 – ДСК кривые образцов сополимера ВХМА (гелий): 1 – исходный образец ВХМА; 2 – образец сополимера, выдержанный в 1,4 – диоксане; 3 – образец сополимера, выдержанный в ТГФ

Появление остатков циклических эфиров на макромолекулах ВХМА приводит к сильному смещению эндозффекта в область высоких температур и появлению интенсивного экзотермического эффекта выше 160 °С. Экзоэффект выражен ярче на кривых ДСК в атмосфере воздуха (рисунок 14). Интенсивный экзотермический эффект, сопровождающийся вспениванием модифицированных образцов, по-видимому, обусловлен горением привитых короткоцепных -CH<sub>2</sub>-ответвлений. Термопроцессы в присутствии кислорода идут интенсивнее, чем без него, поэтому на кривой ДСК в атмосфере гелия экзоэффект выше 160 °С слабо выражен.

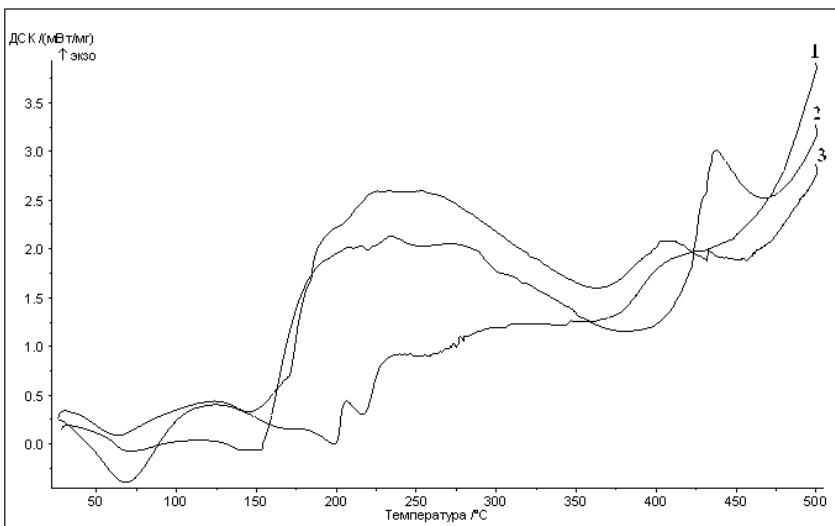


Рисунок 14 – ДСК кривые образцов сополимера VXMA на воздухе: 1 – исходный образец VXMA; 2 – образец сополимера, выдержанный в 1,4 – диоксане; 3 – образец сополимера, выдержанный в ТГФ

Факт наличия интенсивного эндоэффекта на ДСК кривой исходного образца VXMA в диапазоне 40 – 90 °С затрудняет выявление области стеклования. На кривых модифицированных образцов VXMA имеют место области стеклования в диапазоне 67.8 – 72.4 °С (диоксан) и 79.9 – 83.9 °С (ТГФ).

Итак, реакционноспособные  $\Delta^6-en$  формы VXMA реагируют с молекулами ТГФ и 1,4-диоксана с образованием коротких прививок. Реакционными центрами являются обладающие высокой энергией ансамбли  $[Cl...H-O-C^{\delta+}]^{\#}$ , в которых переходное состояние



способствует образованию циклических оксониевых ионов с последующим их раскрытием. В прививке участвуют около 60 мол. %  $\Delta^6-en$  форм.

В третьей главе приведены методики очистки исходных и вспомогательных веществ, прописи синтезов сополимеров VXMA и ВАМА, методика прививки ТГФ и 1,4-диоксана на макромолекулы сополимера VXMA, методики физико-химических исследований, а также методы расчетов и квантово-химические модели.

## ВЫВОДЫ

1. Новый подход к оценкам структуры и реакционной способности бинарных сополимеров малеинового ангидрида (МА) с винилхлоридом и винилацетатом (субстраты) основан на использовании высокой реакционной способности квазиароматических структур, образующихся в результате самопроизвольной таутомеризации субстратов.

2. Центрами с высокой реакционной способностью являются экспериментально установленные квазиароматические структуры бензофуранового типа, возникающие в макромолекулах сополимеров МА с винилхлоридом и винилацетатом в результате перегибридизации атомов углерода из тетрагональных ( $C_{sp3}$  в ангидридных циклах) в тригональные ( $C_{sp2}$  в енольных и диенольных звеньях). Результаты квантово-химических расчетов низкомолекулярных моделей субстратов подтвердили наличие квазиароматических структур в макромолекулах сополимеров МА с винилхлоридом и винилацетатом.

3. Расчеты методом функционала плотности позволили оценить термодинамические характеристики как модельных соединений енольных и диенольных звеньев квазиароматических структур, так и их комплексов с переносом заряда со специальными реагентами – химическими зондами (КПЗ-метод химического зондирования). Рассчитанные, как в программном пакете GAUSSIAN, так и в ADF, характеристики низкомолекулярных аналогов звеньев сополимеров ВХМА и ВАМА, а также их комплексов с  $NaNO_2$ ,  $NaN_3$  и ДМФА близки к характеристикам, полученным экспериментальными методами.

4. Квантово-химические расчеты подтвердили предположение о том, что новые полосы в области  $\lambda_{max}=540$  и  $640$  нм, появляющиеся в электронных спектрах поглощения растворов ВХМА при координации с молекулами реагентов-зондов  $NaNO_2$ ,  $NaN_3$  и ДМФА, являются полосами переноса заряда.

5. Квантово-химическое описание структуры низкомолекулярных моделей субстратов, появляющейся в макромолекулах сополимеров в результате таутомерии, согласуется с результатами ее исследования методами ИК-, электронной, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  спектроскопии.

6. Реакционноспособные енольные таутомерные формы (звенья) сополимера ВХМА реагируют с молекулами ТГФ и 1,4-диоксана, в результате чего образуются привитые сополимеры с короткими цепями. Реакционными центрами при реакциях с ТГФ и 1,4-диоксаном являются обладающие высокой энергией нелинейные четырехцентровые молекулярные ансамбли, способствующие образованию циклических оксониевых ионов с последующим их раскрытием. Цепочки раскрытых циклов 1,4-диоксана или ТГФ, привитые на макромолекулы ВХМА, повышают гидрофобность субстратов.

7. Методы квантово-химических расчетов позволяют *a priori* описывать как внутримолекулярные превращения в цепях сополимеров МА, определенные атомы углерода которых претерпевают перегибридизацию, так и оценивать различные межмолекулярные взаимодействия.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Динамика микроструктуры сополимеров малеинового ангидрида / А. С. Кучевская, Е. М. Березина, И. Л. Филимонова, А. А. Иванов, А. Г. Филимошкин // Известия ТПУ. – 2011. – Т. 318, № 3. – С. 121–126.
2. Квантово-химическое описание и экспериментальные доказательства микроструктурной неоднородности сополимеров малеинового ангидрида / А. Г. Филимошкин, О. Х. Полещук, А. С. Кучевская, Е. М. Березина, А. А. Иванов // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 23, № 13. – С. 50–59.
3. Short-chain grafting of tetrahydrofuran and 1,4-dioxane cycles on vinylchloride-maleic anhydride copolymer / A. G. Filimoshkin, A. S. Kuchevskaya, E. M. Berezina, V. D. Ogorodnikov // Express Polymer Letters. – 2009. – Vol. 3, № 1. – P. 13–18.
4. Квантово-химическое представление динамической микроструктурной неоднородности сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид / А. А. Иванов, Ю. Р. Насибуллина, И. С. Хомяков, А. С. Кучевская // Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке". – Томск : ТПУ, 2008. – С. 274–275.
5. Иванов А. А. Конформационный анализ сополи(винилхлорид-малеинового ангидрида) полуэмпирическим методом РМЗ / А. А. Иванов, А. С. Кучевская // Материалы X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке". – Томск : ТПУ, 2009. – С. 101–102.
6. Кучевская А. С. Прививка тетрагидрофурана и 1,4-диоксана на сополимер винилхлорид-малеиновый ангидрид / А. С. Кучевская, А. А. Иванов // Материалы X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке". – Томск : ТПУ, 2009. – С. 113.
7. Иванов А. А. Конформационный анализ сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид квантово-химическим методом РМЗ / А. А. Иванов, А. С. Кучевская // Материалы XLVII Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс". – Новосибирск : НГУ, 2009. – С. 55.
8. Иванов А. А. Квантово-химическое описание динамической микроструктурной неоднородности сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид / А. А. Иванов, А. С. Кучевская // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке". – Томск : ТПУ, 2010. – С. 249–251.
9. Кучевская А. С. Химические реакции сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид с водой и спиртами / А. С. Кучевская, А. А. Иванов // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке". – Томск : ТПУ, 2010. – С. 256–258.

10. Химическая модификация сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид тетрагидрофураном и 1,4-диоксаном / А. С. Кучевская, К. А. Островская, В. Д. Огородников, Е. М. Березина // XVIII Российская молодёжная научная конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург : УрГУ, 2008. – С. 134–135.
11. Квантово-химическое представление динамической микроструктурной неоднородности сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид / К. А. Островская, А. С. Кучевская, А. А. Иванов, Е. М. Березина, О. Х. Полешук // 4-я Санкт-Петербургская конференция молодых учёных (с международным участием) "Современные проблемы науки о полимерах". – Санкт-Петербург, 2008. – С. 34.
12. Dynamic microstructure heterogeneity of vinylchloride-maleic anhydride macromolecules and it's chemical and quantum-chemical vindication / O. Poleshchuk, K. Ostrovskaya, A. Kuchevskaya, E. Berezina, A. Filimoshkin // 6<sup>th</sup> Congress on Electronic structure: Principles and Applications. – Palma de Mallorca, Spain, 2008. – P. 86.
13. Кучевская А. С. Короткоцепная прививка тетрагидрофурана и 1,4-диоксана на сополимер винилхлорид-малеиновый ангидрид / А. С. Кучевская, А. А. Иванов // XIX Российская молодёжная научная конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург : УрГУ, 2009. – С. 124–125.
14. Иванов А. А. Конформационный анализ сополи(винилхлорид-малеинового ангидрида) полуэмпирическим методом РМЗ / А. А. Иванов, А. С. Кучевская // XIX Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург : УрГУ, 2009. – С. 113–114.
15. Кучевская А. С. Прививка тетрагидрофурана и 1,4-диоксана на макромолекулы сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид / А. С. Кучевская, А. А. Иванов // Фестиваль науки. Молодежная научная конференция. – Томск : ТГУ, 2009.
16. Кучевская А. С. Тонкая микроструктура бинарных сополимеров малеинового ангидрида в конденсированном и растворенном состояниях / А. С. Кучевская, Е. М. Березина, А. Г. Филимошкин // Пятая Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры - 2010". – Москва : МГУ, 2010. – С1-94.
17. Березина Е. М. Короткоцепная прививка тетрагидрофурана и 1,4-диоксана на макромолекулы сополи(винилхлорид-малеинового ангидрида) / Е. М. Березина, А. С. Кучевская, А. Г. Филимошкин // Пятая Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры - 2010". – Москва : МГУ, 2010. – С1-14.
18. Кучевская А. С. Термический анализ сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид и продуктов его модификации 1,4 – диоксаном и тетрагидрофураном / А. С. Кучевская, А. Г. Филимошкин, Е. М. Березина // 6-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых (с международным участием) "Современные проблемы науки о полимерах". – Санкт-Петербург, 2010. – С. 34.