

УДК 544.64:0.19.941

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ш. НАДЖИМУТДИНОВ, А. С. ТУРАЕВ, академик АН УзССР Х. У. УСМАНОВ

ЭФФЕКТ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ В ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЯХ ПОЛИГАЛОИДАНГИДРИДОВ

Полимераналогичные превращения реакционноактивных полимеров с функциональными галоидангидридными группами (полигалоидангидридами) лежат в основе синтеза многокомпонентных, в частности физиологически активных, полимеров (¹). В ходе таких реакций полигалоидангидридов с аминами можно ожидать сильного взаимодействия ближайших прореагировавших (амидных) и непрореагировавших (хлорангидридных)

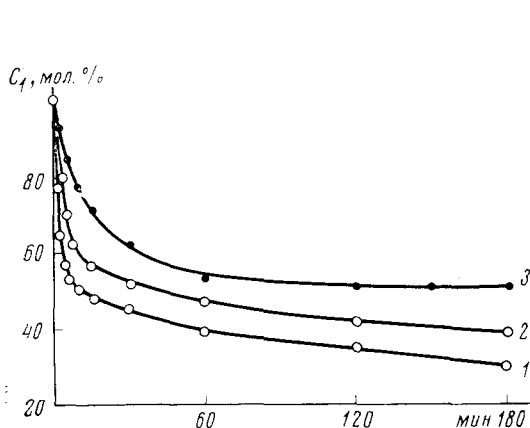


Рис. 1

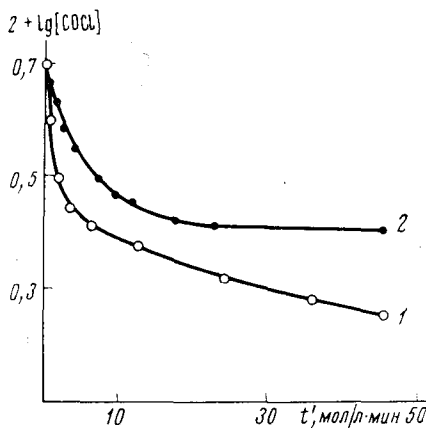


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая нуклеофильного замещения ПМАХ пиперидином (1, 2) и ТГХ (3). Концентрации 1, 2, 3 соответственно 0,10, 0,05 и 0,05 мол/л, $C_1:C_2=1:5$

Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфаза кинетики нуклеофильного замещения ПМАХ пиперидином (1) и ТГХ (2). $C_1=0,05$ мол/л, $C_2=0,30$ мол/л

звеньев, что должно отражаться на изменении реакционной способности функциональных групп в макромолекуле и свойствах продуктов реакции.

Настоящая работа посвящена кинетическому исследованию этого эффекта на примере нуклеофильного замещения полиметакрилахлорида (ПМАХ) с вторичными аминами.

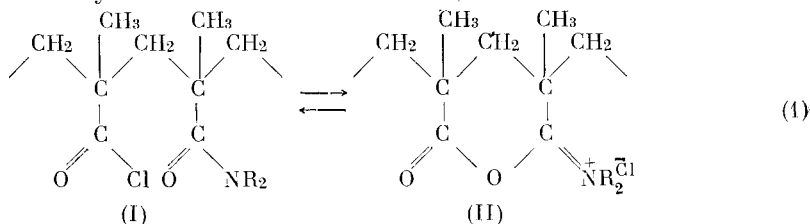
Объектами исследования были взяты атактический ПМАХ (²) и гетероциклические амины — пиперидин и его объемистый аналог 6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (ТГХ). Во всех опытах концентрацию амина C_2 брали в избытке по отношению к концентрации полимера C_1 (молярной, в расчете на элементарное звено). Реакцию проводили в растворе смеси хлористый метилен — хлороформ (объемное соотношение 2:1), позволяющем провести ее в гомогенных условиях до глубоких степеней превращения. Кинетику реакции устанавливали по изменению состава исходного полимера в процессе реакции.

На рис. 1 приведены кинетические кривые реакции ПМАХ с аминами. Константы скорости реакций ПМАХ с пиперидином и ТГХ в начальном участке реакции равны, соответственно, $7,0 \cdot 10^{-6}$ и $2,3 \cdot 10^{-6}$ л/моль·сек. Нуклеофильности пиперидина и ТГХ должны быть близки (так как се

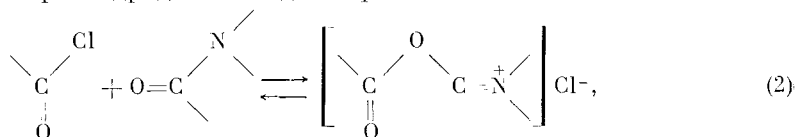
значение для однотипных реакционных центров определяется основностью соединений), т. е. заметная разница в скорости реакции обоих нуклеофилов главным образом связана со стерическими затруднениями реакции в случае ТГХ из-за ее большого объема. Этот факт говорит о том, что реакция ПМАХ идет по типу реакций, которые протекают через образование переходного состояния, в котором нуклеофил присоединяется к электрофильному центру у углерода, увеличивая его координационное число от четырех до пяти, и поэтому чувствительны к объему реагентов. Таким образом, механизм реакции электрофильного центра сохранился при переходе от низкомолекулярного к высокомолекулярному субстрату.

Реакция ПМАХ с обоими аминами вначале идет с большой скоростью, характерной для низкомолекулярных аналогов, а затем сильно замедляется, что невозможно объяснить только уменьшением концентрации реагирующих компонентов в процессе реакции. На это указывает также полулוגарифмическая анаморфоза кинетики реакции, которая для бимолекулярных реакций типа S_N2 в случае малых молекул описывается прямой линией, а в данном случае, как видно из рис. 2, она не линейна, т. е. кинетика реакции полимера не описывается уравнением классической химической кинетики.

Для выяснения механизма замедления этих реакций нами исследованы самопроизвольные внутримолекулярные взаимодействия продуктов реакции ПМАХ с пиперидином и ТГХ. Спектроскопическими и химическими методами установлено, что непрореагировавшее (хлорапгидридное) звено реагирует с соседним прореагировавшим (амидным) звеном и образуется термодинамически устойчивый шестичленный циклический комплекс



который является результатом частного случая общей реакции комплексообразования хлорапгидридов и амидов карбоновых кислот:



установленного нами ранее (^{3, 4}). Поэтому кинетическое замедление реакции следует объяснить этим эффектом.

При большом избытке нуклеофильного реагента ($C_2 > C_1$) бимолекулярную реакцию ПМАХ с аминами можно рассматривать как мономолекулярную реакцию. Кинетику таких реакций, протекающих под влиянием эффекта соседа, можно описать уравнением (⁵), учитывающим различные реакционнеспособности различных триад в полимере:

$$-dP(A)/dt = k_0 N_0 + k_1 N_1 + k_2 N_2,$$

где N_0 , N_1 , N_2 — соответственно молярные доли триад с нулевым, одним и двумя прореагировавшими звеньями, а k_0 , k_1 , k_2 — константы скорости их реакций. $P(A)$ — содержание непрореагировавших звеньев, t — время.

Реакции в триадах N_0 соответствует начальный стационарный участок общей реакции, откуда определяли k_0 . К сожалению, пока нет возможности определить константы скорости во всех триадах из кинетических данных. Однако ясно, что k_1 и k_2 должны быть значительно меньше $k_0 = 7,0 \cdot 10^{-6}$ л/моль·сек.

Очень интересны значения предельного замещения ПМАХ пиперидином и ТГХ. Оно в первом случае превышает 90%. Исследования показали, что при замещении 60 мол. % звеньев ПМАХ почти все незамещенные звенья блокированы комплексообразованием соседними амидными группами. Несмотря на это, предельное замещение ПМАХ пиперидином достигает 93%. Это становится понятным, если учесть, что комплексообразование (1), как и (2), — процесс равновесный, а образование III термодинамически значительно выгоднее, чем II.

В реакции ПМАХ — ТГХ прореагировавшие звенья оказывают замедляющее действие на скорость реакции как за счет включения соседних

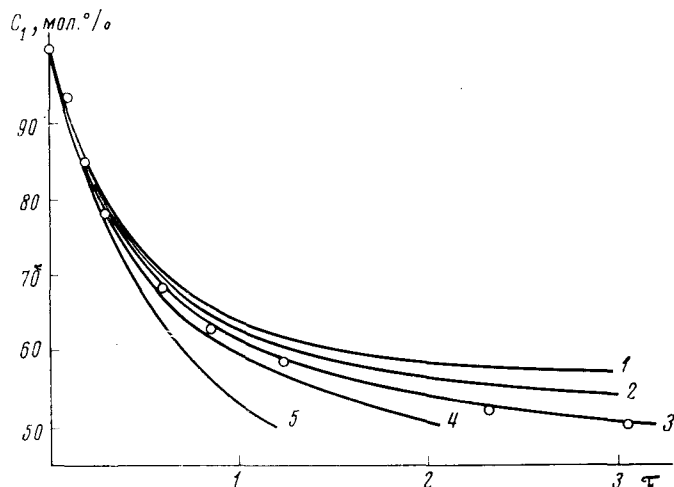
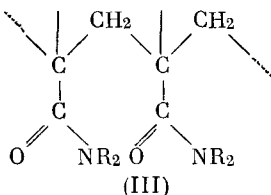


Рис. 3. Расчетные кинетические кривые реакции ПМАХ — ТГХ при различных заданных соотношениях индивидуальных констант скорости $k_0 : k_1 : k_2$ в триадах: 1,0 : 0,01 : 0 (1); 1,0 : 0,05 : 0 (2); 1,0 : 0,1 : 0 (3); 1,0 : 0,2 : 0 (4); 1,0 : 0,5 : 0 (5); точки — экспериментальные значения

непрореагировавших звеньев во внутримолекулярный комплекс, так и за счет стерического затруднения из-за большого объема ТГХ, причем при любых условиях реакции ТГХ, в отличие от пиперидина, замещает не более половины звеньев ПМАХ.



Такое запределение степени замещения ПМАХ более объемистым амином приводит к выводу, что при двойном увеличении объема заместителей пиперидинового цикла — в случае тетрагидроизохинолина — соседнее звено становится недоступным для дальнейшей реакции с ТГХ. Однако такие непрореагировавшие звенья сохраняют способность реагировать с менее объемистыми аминами, в частности пиперидином.

Можно полагать, что реакция ТГХ с ПМАХ идет только в триадах с нулевым превращением и не протекает в триадах N_1 и N_2 , т. е. $k_1 = k_2 = 0$. Для этого частного случая решили известное уравнение Маккарри⁽⁶⁾, выведенное для мономолекулярных реакций полимеров, протекающих под влиянием эффекта соседа, и описывающее содержание и распределение

звеньев полимера как функцию времени реакции, и получили выражение

$$P(A)=0,5[1+e^{-2(1-e^{-\tau})}], \quad (3)$$

где $\tau=k_0t'$, t' — трансформированное время.

Это уравнение описывает кинетику полимераналогичных превращений полимера в случае, когда прореагировавшее звено по тем или иным причинам ставит запрет на реакцию ближайшего соседа. Расчет показывает, что предельное превращение должно быть равно 43 мол.%. Завышение экспериментального значения степени замещения от теоретического уравнения (3), выведенного для изотактической модели полимера, может быть связано с атактичностью использованного ПМАХ, так как очевидно, что на ближайшее непрореагировавшее хлорангидридное звено с синдио-конфигурацией запрет ближайшего прореагировавшего звена (амидного) не распространяется. Поэтому в атактическом полимере реакция частично идет в триадах N_1 , т. е. k_1 мал, но не равен нулю. Для проверки этого предположения рассчитаны константы индивидуальных реакций решением на ЭВМ кинетического уравнения Маккарри для различных соотношений констант по программе, составленной Н. А. Платэ, А. Д. Литманович и О. В. Ноа (⁷) на основе метода Монте-Карло (k_0 определяли из начального участка экспериментальной кинетической кривой ПМАХ — ТГХ на рис. 1). Как видно из рис. 3, экспериментальная кривая совпадает с расчетной при соотношении индивидуальных констант 1,0:0,1:0. Отсюда находим, что константы скорости реакций k_0 и k_1 соответственно равны $2,30 \cdot 10^{-6}$ и $2,30 \cdot 10^{-7}$ л/моль·сек, а $k_2=0$.

Таким образом, исследования кинетики реакции ПМАХ с аминами типа S_N2 показывают наличие кинетического эффекта замедления, связанного с взаимодействием соседних непрореагировавших и прореагировавших звеньев. Стерическая чувствительность реакций, идущих по механизму S_N2 , в полимерах может привести к принципиальным эффектам, в частности кинетическому запределению глубины реакций, которые не встречаются в подобных реакциях малых молекул.

Авторы выражают благодарность О. В. Ноа, А. Д. Литманович и Н. А. Платэ за расчет индивидуальных констант на ЭВМ и обсуждение результатов.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы
Ташкент

Поступило
14 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Халиков, А. С. Тураев и др., Тез. докл. Всесоюз. симпозиума: Синтетические полимеры медицинского назначения, Ташкент, 1973, стр. 37. ² Т. Халиков, Ш. Наджимутдинов, Х. У. Усманов, Азерб. хим. журн., № 1, 90 (1972). ³ Ш. Наджимутдинов, Т. Халиков, Х. У. Усманов, ДАН, т. 211, 642 (1973). ⁴ Sh. Najimutdinov, A. Turayev et al., J. Polym. Sci., C42, 1591 (1973). ⁵ J. B. Keller, J. Chem. Phys., v. 38, 325 (1963). ⁶ D. A. McQuarrie, J. P. Tague, H. Reies, Biopolymers, v. 3, 657 (1965). ⁷ Н. А. Платэ, А. Д. Литманович и др., Высокомолек. соед., т. А11, 2204 (1969).