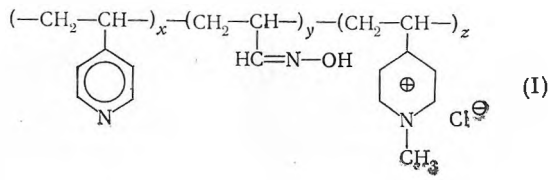


УДК 541.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

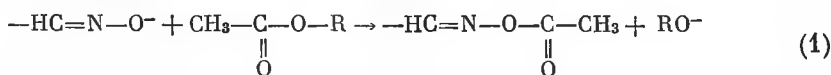
Т. С. ЛЕБЕДЕВА, Ю. Э. КИРШ, член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ
КИНЕТИКА АЦИЛИРОВАНИЯ ОКСИМНОЙ ГРУППЫ В ТРОЙНЫХ
СОПОЛИМЕРАХ АКРОЛЕИНОКСИМА С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ
И N-МЕТИЛ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЙ-ХЛОРИДОМ

Скорость нуклеофильного расщепления активированных сложных эфиров диссоциированными оксимными группами тройных сополимеров акролеиноксима с 4-винилпиридином (4-ВП) и четвертичным 4-винилпиридинием



в аналогичных условиях значительно выше, чем скорость той же реакции с участием соответствующего мономерного оксима (изобутиральдоксима). «Полимерный эффект» был приписан ⁽¹⁾ существенному снижению pK_a оксимной группы в сополимере (ΔpK_a около 3,0 ед.) по сравнению с мономерным аналогом звена.

Более детальное кинетическое изучение реакций типа



с участием сополимера (I) позволило дополнительно вскрыть важную особенность реакции (1), описанию которой посвящена эта статья.

В качестве промежуточного продукта для получения I использовали бинарный сополимер 4-ВП с акролеином (ПАВП). Последний синтезировали радикальной сополимеризацией мономеров ⁽¹⁾. Содержание альдегидных групп ПАВП устанавливали с помощью оксимного титрования ⁽³⁾ и п.м.р. спектроскопии в дейтерированном диметилсульфоксиде исчерпывающе оксимированного производного.

Для исследования был выбран ПАВП, содержащий 12 мол. % звеньев акролеина. Частичной кватернизацией пиридиновых колец диметилсульфатом в этаноле этот сополимер переводили в водорастворимое состояние. Степень кватернизации, определяемая методом и.-к. спектроскопии и п.м.р., была доведена до 50 %. Затем альдегидные группы в кватернизованном сополимере превращали в оксимные реакцией с гидроксиламином ⁽⁴⁾. В качестве низкомолекулярного аналога звена, содержащего оксимную группу, использовали изобутиральдоксим (НА), синтезированный из изомасляного альдегида и гидроксиламина.

Кинетическое исследование нуклеофильной реакции сополимера I и НА с анионным субстратом 3-нитро-4-ацетоксибензойной кислотой (НАБК) проводили методом у.-ф. спектроскопии (поглощение при 400 нм) с помощью автоматического анализатора «Эни Джемсек» (США). Для расчета констант скорости реакции псевдопервого порядка k' при большом избытке субстрата применили метод Гутенхейма ⁽²⁾. Скорость гидролиза активированных эфиров пиридиновыми группами сополимера в условиях опытов гораздо ниже, чем скорость их расщепле-

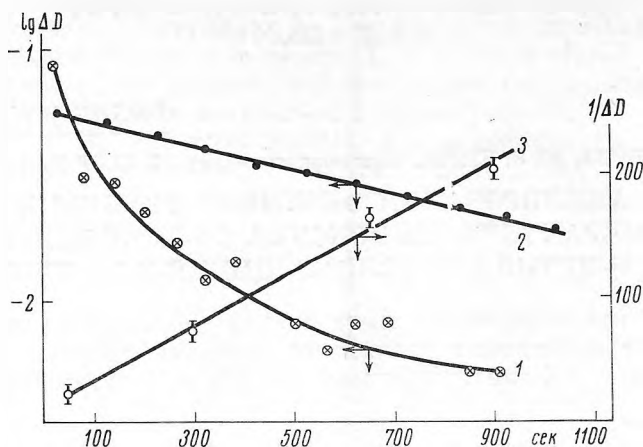


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы зависимости скорости реакции от времени для оксимных групп полимера ($4 \cdot 10^{-6} M$) с 3-нитро-4-ацетоксибензойной кислотой ($10^{-4} M$) (1) и низкомолекулярного аналога ($3 \cdot 10^{-4} M$) (2) с тем же эфиром ($10^{-3} M$); анаморфоза кривой 1 в координатах обратная скорость — время (3). Условия реакции: $25 \pm 0,1^\circ C$, трис-буфер $10^{-2} M$, $NaCl$ $10^{-2} M$, pH 8,9 (здесь и на рис. 2)

ния оксисодержащими звеньями. Поэтому ее не принимали в расчет. Скорость спонтанного гидролиза вычитали из общей скорости накопления продукта реакции. На рис. 1 приведена типичная кинетическая кривая (1) реакции диссоциированных оксимных групп сополимера I с анионным субстратом НАБК, полученная в условиях, когда концентрация субстрата $[S]$ гораздо больше начальной концентрации оксисодержащих звеньев $[E]_0$. Следовало ожидать, что в этих условиях реакция будет иметь псевдопервый порядок. Видно, однако, что, в отличие от кинетики аналогичной реакции с участием изобутиральдоксима (кривая 2), кинетика реакции с участием сополимера I не описывается простым уравнением реакции псевдопервого порядка.

Соответствующая зависимость на рис. 1 существенно нелинейна: величина $k'_{эфф}$ заметно уменьшается во времени с ростом глубины превращения. Кроме того, как видно из рис. 2, для НА $k_{эфф}$ пропорциональна концентрации взятого в избытке субстрата, в то время как для полимерного оксима $k'_{эфф}$ не зависит от $[S]$. Подобный кинетический эффект ранее был приписан образованию комплекса полимерного реагента с субстратом (1). Однако в дальнейшем методом равновесного диализа негидролизующегося аналога субстрата 4-нитро-3-ацетамидобензойной кислоты ($1 \cdot 10^{-3} M$) в присутствии сополимера I ($1 \cdot 10^{-2} M$) при pH 8,6 мы обнаружили весьма слабое связывание молекул анилида с полиионами ($K_{дис} \approx 0,1 M$). Таким образом, для интерпретации данных рис. 2, по-видимому, следует искать иное объяснение.

Возможная причина неподчинения реакции с полимером кинетическому уравнению первого порядка — ингибирование еще не прореагировавших активных центров сополимера I отрицательно заряженным продуктом реакции (3-нитро-4-оксibenзойной кислотой). Показано, однако, что при предварительном введении в реакционную систему этого продукта в концентрациях от $5 \cdot 10^{-7}$ до $1,25 \cdot 10^{-4} M$ при условии $[E]_0 \gg [S]$ (в этом случае кинетика описывается уравнением первого порядка) значение $k'_{эфф}$ уменьшается всего в 1,5 раза, т. е. существенно мало в масштабе отмеченного падения $k'_{эфф}$ (см. рис. 1). Надо полагать, что особенность нуклеофильной реакции полимерного оксима с НАБК является следствием неодинаковой реакционной способности оксимных групп в сополимере. На рис. 3 приведена зависимость, отражающая распреде-

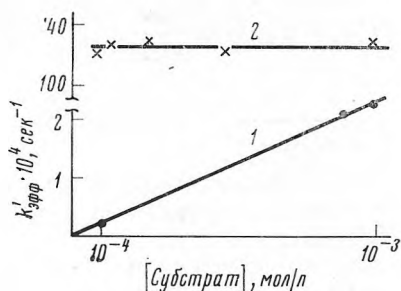


Рис. 2



Рис. 3

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции псевдопервого порядка от концентрации субстрата для изобутиральдоксима (1) и оксима в полимере (2) при pH 9,0

Рис. 3. Зависимость констант скорости реакции ацилирования оксимной группы в полимере от доли прореагировавших оксимных групп. Условия реакции: $25 \pm 0,1^\circ$, трис-буфер $10^{-2}M$, NaCl $10^{-2}M$, pH 8,3, начальная концентрация оксимных групп в полимере $3,1 \cdot 10^{-4}M$, концентрация эфира $10^{-5}M$

ление этих групп по активности, полученная путем предварительного ацилирования субстратом НАБК определенной доли оксимных групп в образце и последующего измерения максимального значения $k'_{эфф}$ при условии $[E] \gg [S]$ и $[S] = \text{const}$. При каждом преацилировании в первую очередь реагируют и «выгорают» наиболее «быстрые» из имеющихся в образце оксимных групп. Поэтому, чем больше степень преацилирования, тем меньше эффективные значения константы второго порядка ($k'_{эфф}$), полученные от деления соответствующих $k'_{эфф}$ на число непреацилированных активных центров. Так, $k'_{эфф}$ уменьшается от 90 до 9 л·сек $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ при изменении степени конверсии от 0 до 85%.

Известно, что реакционная способность нуклеофильных реагентов обычно коррелирует с их основностью (^{2}). Однако, как видно из рис. 4, на котором приведены pH-профилей скоростей реакции с участием сополимера I при различных условиях: 1) $[S] \gg [E]$ (измеряется $k'_{эфф}$ после ацилирования 10–20% оксимных групп) и 2) $[E] \gg [S]$ (измеряется $k'_{эфф}$ неацилированного полимера), значения pK_a групп, различающихся по реакционной способности, весьма близки. Поэтому можно предположить, что наблюдаемая дисперсия реакционной способности активных центров в сополимере I по отношению к сложному эфиру связана со структурными факторами, которые не влияют на способность этих центров обратимо присоединять протоны. Одним из таких факторов может быть стерическая неэквивалентность окружения оксимных групп, обусловленная конфигурационной изомерией в основной цепи. Можно предположить, что в зависимости от конфигураций третичных псевдоасимметрических атомов углерода звеньев основной цепи, примыкающих к альдоксимному звену, доступность реакционного центра для молекул субстрата меняется. Кроме того, сама оксимная группа в полимере обладает конфи-

гурационной изомерией вследствие наличия двойной $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\text{N}$ -связи. По спектрам я.м.р. найдено, что оксимная группа в сополимере и в НА, изобутиральдоксима, в растворе дейтерированного диметилсульфоксида имеет 25% анти- и 75% синформы.

Формальная кинетика реакций при наличии широкой дисперсии констант скорости разработана для реакций в твердой фазе (^{4}). Обычно при этом экспериментальные данные описываются прямоугольной функцией распределения по константам скорости вида

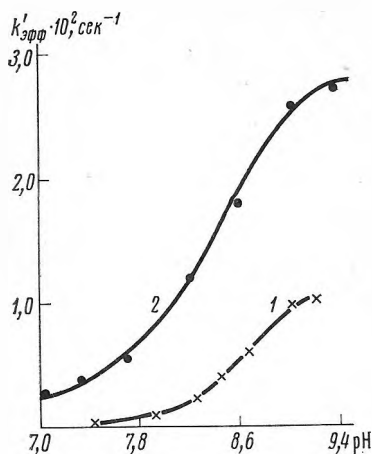


Рис. 4. pH-Зависимости скоростей реакции полимера с 3-нитро-4-ацетоксibenзойной кислотой при $[S] \gg [E]$ (1) и $[E] \gg [S]$ (2). Условия реакции: $25 \pm 0,1^\circ$, трис-буфер $10^{-2}M$, $NaCl$ $10^{-2}M$, концентрация оксимных групп $6 \cdot 10^{-6}M$ (1) и $2 \cdot 10^{-4}M$ (2), концентрации эфира $10^{-4}M$ (1) и $10^{-5}M$ (2)

$$df(k) = d \ln k / \ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}}, \quad (2)$$

или

$$f(k) = \frac{1}{k \ln(k_{\max}/k_{\min})}, \quad k_{\min} \leq k \leq k_{\max}.$$

Качественно подобное распределение гиперболического типа получено и в настоящей работе (рис. 3).

В этом случае зависимость текущей концентрации реагента от времени вместо экспоненциальной становится логарифмической⁽⁵⁾:

$$\frac{[E]_{(t)}}{[E]_0} = \frac{1}{\ln(k_{\max}/k_{\min})} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} t^{-kt} d \ln k =$$

$$= \text{const} - \frac{\ln t}{\ln(k_{\max}/k_{\min})}.$$

В данной работе измеряется скорость реакции, т. е.

$$\Delta D \sim \frac{dE}{dt} = \frac{1}{t \ln(k_{\max}/k_{\min})}. \quad (3)$$

Как видно из рис. 1 (кривая 3), резко отличающаяся от экспоненциальной кинетическая кривая действительно хорошо спрямляется в координатах $1/\Delta D, t$.

Константа скорости $k'_{эфф}$ в действительности пропорциональна концентрации реагента, взятого в избытке, т. е. в избытке субстрата $k'_{эфф} = k''_{эфф}[S]$. Однако, как видно из формулы (3), при широком распределении типа (2) скорость реакции не зависит от $[S]$ (и определяется только отношением $k'_{\max}/k'_{\min}$). Это согласуется с экспериментально на-

блюдаемой независимостью скорости реакции для полимерного оксима от концентрации субстрата в тех условиях, когда кинетика реакции является существенно неэкспоненциальной (рис. 2).

Таким образом, представление о наличии прямоугольного распределения по свободным энергиям активации, по-видимому, может быть использовано также и для описания жидкофазных реакций высокомолекулярных центров, реакционная способность которых варьируется в широких пределах в зависимости от локальной структуры окружения. В этой связи необходимо отметить, что дисперсия констант скорости может приводить к такому же кинетическому эффекту, к какому обычно приводит образование полимер-субстратного комплекса.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Э. Курш, Т. С. Лебедева, В. А. Кабанов, J. Polym. Sci. (Polymer Letters Edition), v. 13, № 4, 207 (1975). ² В. Дженикс, Катализ в химии и энзимологии, М., 1972. ³ Общий практикум по органической химии, М., «Мир», 1965. ⁴ А. И. Михайлов, А. И. Большаков и др., ФТТ, т. 14, 1172 (1972). ⁵ О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, т. 8, 660 (1972).