

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.264:678.55

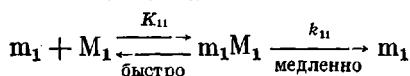
О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ РОСТА ЦЕПИ ПРИ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

A. A. Дургарян

Рассмотрение литературных данных о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации 3,3-бис-хлорметилоксациклогубтана (БХМО) с метилтетрагидрофураном, 1,4-диоксаном [1], 1,3-диоксаном, 4-метил-1,3-диоксаном, 4-хлорметил-1,3-диоксаном, 4-фенил-1,3-диоксаном [2] и 4-метил-1,3-диоксоланом [1] показывает, что они не описываются уравнением Майо и Льюиса [3]. В случае этих мономеров наблюдается очень сильное отклонение от общей зависимости между активностью и основностью мономера [4].

Ямасита с сотр. [4] находят, что эти отклонения, возможно, являются результатом протекания реакции роста цепи согласно схеме (1) или же обратимостью реакций роста цепи:

Схема 1



Если реакции роста цепи протекают по схеме 1, то получается уравнение Майо и Льюиса, но константа $r_1 = \frac{K_{11} \cdot k_{11}}{K_{12} \cdot k_{12}}$, а $r_2 = \frac{K_{22} \cdot k_{22}}{K_{21} \cdot k_{21}}$ [4]. Ясно, что если экспериментальные данные не описываются уравнением Майо и Льюиса, то это исключает рост цепи по схеме 1 и по схеме Майо и Льюиса.

Если реакция роста цепи обратима, то более вероятным является обратимость реакций с участием ранее указанных мономеров, сополимеризующихся с БХМО. Для этих случаев более вероятной является следующая схема 2 роста цепи:

Схема 2



которой соответствует следующее уравнение состава сополимера:

$$d[M_1] / d[M_2] = 1 + r_1 [M_1] / [M_2] + r_1 \rho_{12} / [M_2], \quad (1)$$

где $r_1 = k_{11} / k_{12}$, $\rho_{12} = k_{12} / k_{21}$.

Определение констант уравнения (1) показывает, что это уравнение не описывает зависимости состава сополимеров большинства вышеприве-

денных мономеров (при расчете констант концентрация мономера M_2 взята в моль/1000 г).

Таким образом, характер зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров, приведенных выше, исключает и обратимость реакции роста цепи и протекание реакции согласно схеме 1.

При исследовании сополимеризации нитрилов с эпоксидами по катионному механизму нами были найдены аналогичные с приведенными выше (рис. 1) [1, 2] зависимости [5—7]. Нами рассмотрен ряд механизмов, при-

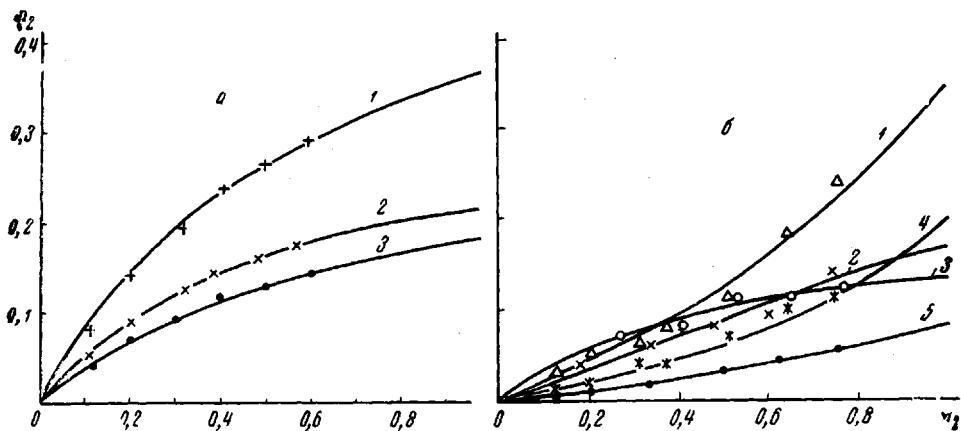
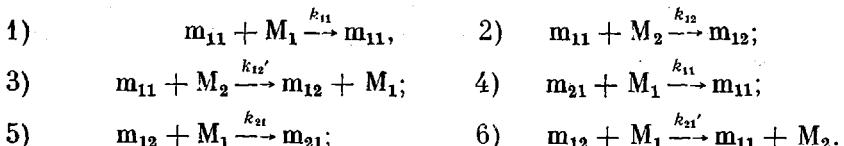


Рис. 1. Сравнение экспериментальных данных о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БХМО (а — данные [1], б — данные [2]) с теоретически рассчитанными кривыми:

а: 1 — 2-метилтетрагидрофуран; 2 — 1,4-диоксан; 3 — 4-метил-1,3-диоксолан; б: 1 — 1,4-диоксан, 2 — 4-метил-1,3-диоксан, 3 — 4-хлорметил-1,3-диоксан, 4 — 1,3-диоксан, 5 — 4-фенил-1,3-диоксан

водящих к таким закономерностям [5, 8, 9]. На основании экспериментальных данных о сополимеризации нитрилов с эпоксидами пришли к заключению, что эти закономерности являются следствием протекания реакции замещения одновременно с обычным ростом цепи [7]. Рассмотрение свойств ониевых соединений показывает, что реакция замещения вероятна также и в случае других соединений, которые при сополимеризации дают ониевые активные центры [8].

Имея в виду вышесказанное, интересно было выяснить, описываются ли данные, полученные при сополимеризации БХМО с вышеприведенными соединениями, уравнением (2), выведенными нами ранее с учетом реакции замещения [9] по следующей схеме:



$$d[M_1] / d[M_2] = 1 + c / (1 + c_3) + (1 + c)r_1 S / (1 + c_3), \quad (2)$$

где $r_1 = k_{11} / k_{12}$, $c = k_{21'} / k_{21}$, $c_3 = k_{12'} / k_{12}$

или $d[M_1] / d[M_2] = A + BS$, (3)

$$\text{где } A = 1 + c / (1 + c_3); \quad B = \frac{1 + c}{1 + c_3} r_1$$

Используя данные работ [1] и [2], определили константы A и B , (см. таблицу), а рассчитанные теоретические кривые вместе с эксперимен-

тальными данными приведены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что уравнение (2) удовлетворительно описывает эти данные.

Как видно из уравнения (2), значение r_1 невозможно определить, однако можно рассчитать пределы его изменения, так как если $c_3 = 0$, тогда $A = 1 + c$, $B = (1 + c)r_1$ и $r_1 = B/A$, а если $c_3 > 0$, то $A = 1 + c / (1 + c_3)$, $B = (1 / (1 + c_3) + c / (1 + c_3))r_1$, а максимальное значение r_1 будет: $r_1 = B / (A - 1)$. Таким образом, r_1 будет находиться между B/A и $B / (A - 1)$, т. е. $B/A \leq r_1 \leq B / (A - 1)$. Учитывая, что скорость замещения концевой единицы БХМО растущей цепи мономером M_2 вероятно меньше скорости присоединения к нему мономера M_2 , значение r_1 будет более близким к значению соотношения B/A , которое и приведено в таблице. В таблице приведены и значения r_1 , определенные авторами статей с использованием уравнения Майо и Льюиса [1, 2].

Сравнение значения r_1 , определенного нами, со значением r_1 , определенным из уравнения Майо и Льюиса, показывает, что наши значения r_1 всегда меньше, т. е. не наблюдается резкого различия между активностью БХМО и остальными мономерами при присоединении к растущему активному центру.

Интересно было рассмотреть, какова зависимость между $1/r_1$, найденным нами, и основностью мономеров, несмотря на то, что такой общей корреляции теоретически не следует ожидать. Как видно из рис. 2, самые большие расхождения уменьшаются, однако все-таки не наблюдается строгой зависимости между $1/r_1$ и pK_b данного мономера.

Константы A и B и константы уравнения Майо и Льюиса при сополимеризации БХМО(M_1) с различными мономерами под действием эфирата фтористого бора при 0° .
(Растворитель — CH_2Cl_2)

Мономер M_2	Константы уравнения Майо и Льюиса		Константы уравнения (3)		$r_1 \cdot B/A$	Литература
	r_1	r_2	A	B		
1,4-Диоксан *	2,12	0	3,54	1,54	0,44	[1]
То же	7,0	0	1,3	5,3	2,8	[2]
4-Фенил-1,3-диоксан	4,0	0	11,8	21,8	1,3	[2]
1,3-Диоксан	13	0	4,2	11,2	2,7	[2]
4-Хлорметил-1,3-диоксан	13	0	6,6	2,45	0,37	[2]
4-Метил-1,3-диоксан	13	0	4,5	6,0	1,3	[2]
2-Метил-тетрагидрофуран	1,29	--	1,71	1,06	0,62	[1]
4-Метил-1,3-диоксалан	3,02	--	4,4	2,3	0,52	[1]

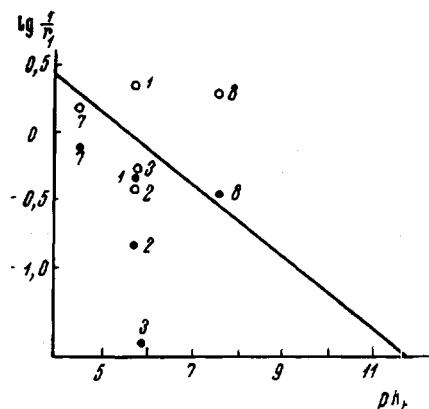
* В отсутствие растворителя.

Выводы

Рассмотрены некоторые литературные данные о сополимеризации кислородсодержащих гетероциклов и показано, что в этих случаях во время роста цепи, вероятно, протекает реакция замещения концевой единицы растущей цепи молекулами мономера.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
4 IX 1967



ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tsuda, T. Nomura, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 86, 301, 1965.
2. Ch. Aoki, T. Otsu, M. Imoto, Kagyo Kagaku Zasshi, 67, 1958, 1964.
3. T. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, Sh. Iwatsuki, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2121, 1966.
5. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиняи, Высокомолек. соед., 6, 362, 1964.
6. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиняи, Высокомолек. соед., 8, 1326, 1966.
7. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомолек. соед., А9, 114, 1967.
8. А. А. Дургарян, Высокомолек. соед., 8, 226, 1966.
9. А. А. Дургарян, Высокомолек. соед., А9, 2335, 1967.
10. A. Ishikaki, T. Shimo, Y. Nachihami, Makromolek. Chem., 79, 170, 1964.

УДК 541:64:664.2

СИНТЕЗ 3-АМИНО-3-ДЕЗОКСИ-6-O-ТРИТИЛАМИЛОЗЫ

Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова

Для химии ряда полисахаридов представляет существенный интерес изучить возможность осуществления и закономерности новой реакции конденсации 2,3-диальдегидуглеводов с арилгидразинами, которая может быть осуществлена только в случае блокировки первичной гидроксильной группы, как показано Гатри и Джонсоном на моносахариде 4,6-бензилиден-*a*-D-метилглюкозиде [1] и нами на полисахариде 6-O-тритилцеллюзополисахариде [2].

Для выявления роли в данной реакции конформации элементарного звена полисахарида, типа глюкозидных связей между элементарными звеньями после осуществления ее на целлюлозе было интересно осуществить данный синтез на амилозе, полисахариде, наиболее важном и распространенному в природе наряду с целлюлозой.

Недавно в литературе появилось сообщение Вольфрома с сотр. о том, что при попытке осуществить реакцию Гатри на амилозе им не удалось получить продукта, дающего нингидринную реакцию [3]. Данное авторами объяснение неудачи, заключающееся в полимерной природе продукта, не могло удовлетворить нас, так как нами, как уже указывалось, осуществлена данная реакция на целлюлозе.

Для проведения синтеза на амилозе первичную гидроксильную группу блокировали тритиловой защитой, как и в случае целлюлозы. Полученная 6-O-тритиламилоза содержала 60,1% тритильных групп, что соответствовало $\gamma = 90$.

Окисление гликолевых группировок в 6-O-тритиламилозе осуществили с помощью тетраацетата свинца в растворе в диоксане. Побочные процессы взаимодействия окислителя с органическим растворителем устранили добавкой уксусной кислоты [4]. Продукт окисления был охарактеризован поглощением 0,76 молей тетраацетата свинца на моль элементарного звена 6-O-тритиламилозы.

Конденсирование с *n*-толилгидразином было проведено в условиях, описанных нами ранее [2]. Продукт конденсации содержал 4,55% азота; рассчитанное содержание азота в соответствии с количеством окисленных элементарных звеньев 4,71%. Данные анализа соответствуют составу $C_6H_7O_2(OH)_{1,34}(N_2C_7H_7)_{0,76}(OTr)_{0,9}$.

Продукт конденсации восстанавливали в условиях, разработанных нами ранее для 6-O-тритилцеллюлозы [2]. Наблюдалось характерное обесцвечивание раствора. Продукт восстановления охарактеризован нингидринной реакцией и содержанием азота. Найденное содержание азота (2,98%) соответствовало рассчитанному, исходя из состава $C_6H_7O_2(OH)_{1,34}(NH_2)_{0,76}(OTr)_{0,9}$.