

3. Показано, что наилучшим пластифицирующим эффектом обладают эфиры, содержащие 7—9 углеродных атомов в кислотной части молекулы.

4. Изучено изменение удельной теплоемкости систем ПВХ — эфиры *a*-(1,1,1-трихлорметил)бензолового спирта в зависимости от количества введенного пластификатора и дана интерпретация полученных аномалий в изменении удельной теплоемкости полученных полимерных пленок.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
5 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.
2. F. Bargellini, L. Scarsio, A. Zanella, Poliplasti, 11, 5, 1963.
3. Е. А. Резник В. А. Воскресенский, Авт. свид. № 249614, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 25, 67.
4. Б. Я. Тейтельbaum, Высокомолек. соед., 5, 655, 1962.
5. O. Fuchs, P. P. Frey, Kunststoffe, 49, 213, 1959.
6. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 427, 1964.
7. В. А. Воскресенский, С. С. Шкирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145, 1962; Изв. ВУЗов, серия химич., 6, 643, 1963.
8. М. Ш. Ягфаров, Ж. неорганич. химии, 6, 2240, 1961.

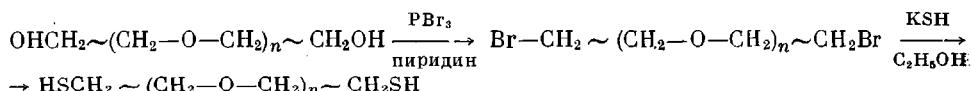
УДК 541.64:678.744

ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. ЭСТЕРАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНТИОЛ — ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА *

И. Н. Топчиева, В. А. Кабанов

В предыдущей работе нами были описаны катализитические свойства полиоксиэтиленового эфира N-бензоилгистидина [1]. В настоящей работе изучен другой катализатор расщепления сложноэфирной связи на основе полиоксиэтилена (ПОЭ) — полиоксиэтилентиол (ПОЭТ). Интерес к полимерным катализаторам (ПК) на основе полиоксиэтилена обусловлен двумя причинами: 1) уникальным сочетанием гидрофильных и гидрофобных свойств макромолекул ПОЭ; 2 большой конформационной подвижностью, благодаря чему создается возможность изменения катализитических свойств ПК, опосредованного изменением конформации под действием тех или иных факторов.

Синтез ПОЭТ осуществляли по схеме



* В экспериментальной части работы принимала участие Н. П. Костикова.

Максимальная концентрация тиольных групп, введенных в полимер, составляет 8%. Концентрацию SH-групп в полимере определяли методом амперометрического титрования AgNO_3 [2] и спектрофотометрически по реакции Эллмана с 5,5'-дитио-бис-(2-нитробензойной кислотой) [3]. Оба метода дали совпадающие результаты.

Известно, что гидролиз сложных эфиров в присутствии тиолов протекает по механизму нуклеофильного катализа, причем в качестве нуклеофильного агента выступает тиолат-анион. Поскольку значения рК меркаптогрупп, входящих в состав соединений алфатического ряда, лежат в интервале 9,5–10,5 (рК этилмеркаптана 10,5, меркаптоэтанола 9,43) [4], будем считать, что рК SA-групп в ПОЭТ примерно равно 10. Поэтому кинетику каталитического гидролиза сложного эфира, *n*-нитрофенилацетата (*n*-НФА) изучали при значениях рН, близких к рК SH-групп в ПОЭТ.

Из кинетических данных следует, что при $\text{pH} \sim 10$ ПОЭТ не оказывает влияния на гидролиз *n*-НФА. Единственно возможным объяснением отсутствия каталитического эффекта является предположение о малой доступности тиольных групп, обусловленной свернутой конформацией ПОЭТ при этом значении рН.

Таким образом, возникает задача «развернуть» цепь ПОЭТ и сделать тиольные группы доступными молекулам субстрата. С этой целью мы использовали известное свойство ПОЭ образовывать комплексы с поликислотами, в частности с ПАК (полиакриловой кислотой) [5].

Константы скорости гидролиза *n*-НФА и полимерного субстрата в присутствии меркаптосодержащих соединений

Субстрат							
<i>n</i> -НФА ($2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль)				сополимер акриловой кислоты с <i>n</i> -нитрофениловым эфиром <i>n</i> -винил- бензойной кислоты ($3 \cdot 10^{-5}$ моль/г) *			
катализатор	<i>c</i> , моль (в расчете на SH-группу)	pH	k_1' , лмоль/сек	катализатор	<i>c</i> , моль (в расчете на SH-группу)	pH	k_1' лмоль/сек
ПОЭТ — ПАК **	$2 \cdot 10^{-6}$	9,8	$3,1 \cdot 10^2$	ПОЭТ	$5,1 \cdot 10^7$	9,3	80
МЭ — ПАК	10^{-5}	9,5	$1,3 \cdot 10^3$	МЭ	10^{-5}	9,5	5,6

* Концентрацию эфирных групп в сополимере выражали в миллиэквивалентах эфирных групп на 1 г полимера. ** Концентрация ПАК в кинетических экспериментах составляет $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль.

Прежде всего, при изучении каталитических свойств системы ПОЭТ — ПАК было замечено, что сама ПАК заметно увеличивает скорость гидролиза *n*-НФА ($v_{\text{ПАК}} / v_{\text{СП}} \sim 3,5$ раза, где $v_{\text{ПАК}}$ — скорость гидролиза НФА в трис-буфере (рН 9,8), содержащем 10^{-2} М ПАК; $v_{\text{СП}}$ — скорость спонтанного гидролиза НФА в этом же буфере). Введение в систему как ПОЭТ, так и ПОЭ приводит к понижению скорости реакции, поэтому скорость реакции в присутствии системы ПАК — ПОЭТ сравнивали со скоростью реакции в системе ПАК — ПОЭ. В качестве низкомолекулярного аналога, содержащего меркаптогруппу, использовали меркаптоэтанол (МЭ). Кинетические данные, полученные при изучении гидролиза *n*-НФА в присутствии ПОЭТ, комплекса ПОЭТ — ПАК, ПОЭ — ПАК, МЭ и системы МЭ — ПАК, представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что система ПОЭТ — ПАК является менее эффективным катализатором, чем МЭ — ПАК. Однако константы скорости псевдопервого порядка, приведенные в таблице, следует рассматривать как величины кажущиеся, поскольку для получения истинной константы скорости гидролиза в присутствии системы ПОЭТ — ПАК необходимо было константу скорости отнести к доле «доступных» меркаптогрупп в ПОЭТ. Последняя, по-видимому, будучи величиной < 1 , должна несколько увеличивать истинную константу скорости. Тем не менее

грубая оценка, которую можно сделать на основании наших данных, позволяет судить о том, что введение в систему ПАК приводит к некоторой активации ПОЭТ, и скорость гидролиза системы ПОЭТ — ПАК становится соизмеримой со скоростью гидролиза, обнаруживаемой системой МЭ — ПАК.

Интересно отметить, что увеличение концентрации ПОЭТ в катализитической системе, содержащей ПАК, приводит к заметному снижению скорости реакции. Это, по-видимому, объясняется протеканием межмолекулярного сшивания цепей ПОЭТ с образованием —S—S-связей, вероятность которого повышается благодаря ориентирующему действию ПАК на молекулы ПОЭТ. Таким образом, если комплексообразование с ПАК действительно оказывает влияние на катализитические свойства ПОЭТ, то можно ожидать, что катализитическая система, состоящая из ПОЭТ и субстрата, «встроенного» в ПАК, должна обладать большей эффективностью, чем ПОЭТ — ПАК — *n*-НФА, благодаря «принудительному» увеличению концентрации комплексов катализатор — субстрат. В качестве полимерного субстрата нами был выбран сополимер акриловой кислоты и *n*-нитрофенилового эфира *n*-винилбензойной кислоты* [6]. При изучении кинетики этой реакции при pH 9,3 было показано, что эффективность ПОЭТ действительно на полтора порядка выше, чем МЭ (таблица).

Экспериментальная часть

Синтез полиоксиэтилентиола. а. Бромирование полиоксиэтилена проводили по методике, предложенной в работе [7] для получения β,β' -дигромдиэтилового эфира из диэтиленгликоля. Для очистки высокомолекулярного соединения от низкомолекулярных примесей реакционную смесь пропускали через сефадекс G-25. Наличие в образовавшемся продукте атомов брома было подтверждено ИК-спектрами. б. Меркаптилирование полиоксиэтиленбромида проводили по методике, предложенной в работе [8]. Выделение высокомолекулярного продукта реакции проводили пропусканием реакционной смеси через сефадекс G-25.

Определение концентрации SH-групп в полимере проводили: а) методом амперометрического титрования серебром, находящимся в комплексе с трис-(оксиметил)аминометаном; б) титрованием 5,5'-дитио-бис-(2-нитробензойной кислоты).

0,1–0,2 мл водного раствора ПОЭТ вносили в раствор 5,5'-дитио-бис-(2-нитробензойной кислоты) в фосфатном буфере, pH 7,0 ($\mu = 0,2$) и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 412 \text{ мкм}$. В кювету сравнения помещали раствор 5,5'-дитио-бис-(2-нитробензойной кислоты) в фосфатном буфере. Концентрацию меркаптогрупп в исходном растворе c_0 вычисляли по формуле

$$c_0 = \frac{D}{\epsilon} A,$$

где D — наблюдавшаяся оптическая плотность; ϵ — коэффициент экстинкции 5-тио-2-нитробензойной кислоты; A — фактор разбавления.

Синтез сополимера акриловой кислоты с *n*-нитрофенилоловым эфиром *n*-винилбензойной кислоты осуществлялся по методике, предложенной в работе [6].

Кинетику гидролиза *n*-НФА и полимерного субстрата в присутствии ПОЭТ, ПОЭТ — ПАК, МЭ — ПАК изучали спектрофотометрическим методом при 25° в трис-HCl буфере при pH 9,3–9,8. Во всех опытах использовали свежеприготовленные растворы серусодержащих катализаторов. Скорость образования *n*-нитрофениола регистрировали с помощью однолучевого спектрофотометра СФ-4А, к отсчетному реохорду которого был присоединен электронный потенциометр ЭПП-09 по нарастанию оптической плотности при $\lambda = 400 \text{ мкм}$. Параллельно проводили спонтанный гидролиз субстрата в соответствующей системе, скорость которого вычитали из скорости гидролиза в присутствии катализатора.

* Авторы выражают благодарность А. Б. Соловьевой за помощь при синтезе сополимера акриловой кислоты и *n*-нитрофенилового эфира *n*-винилбензойной кислоты.

Выводы

1. Модификацией концевых гидроксильных групп синтезирован полиоксиэтилентиол (ПОЭТ), содержащий до 8% меркаптогрупп.
2. Показано, что образование комплекса между ПОЭТ и полиакриловой кислотой приводит к увеличению активности катализатора в реакции гидролиза *n*-нитрофенилацетата.
3. Обнаружена высокая катализическая активность ПОЭТ по отношению к полимерному субстрату — сополимеру акриловой кислоты и *n*-нитрофенилового эфира *n*-винилбензойной кислоты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Соловьева, И. Н. Топчиева, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 187, 850, 1969.
2. R. F. Benesch, H. A. Lardy, R. Benesch, J. Biol. Chem., 216, 663, 1965.
3. C. L. Elman, Arch. Biochem. Biophys., 82, 70, 1959.
4. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964.
5. F. E. Bailey, R. D. Landberg, R. W. Callard, J. Polymer Sci., A2, 845, 1964.
6. R. L. Letsinger, J. S. Klaus, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3380, 1965.
7. И. Г. Алигадзе, Б. А. Арбузов, Ж. общ. химии, 13, 113, 1943.
8. J. R. Meadow, E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2771, 1934.

УДК 678.674:534.242

ВЛИЯНИЕ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПОЛИАРИЛАТОВ

Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков

При изучении термостойких полиарилатов (на основе изо- и терефталевых кислот с гидрохиноном и фенолфталеином) методом ЯМР [1] было обнаружено плавное уменьшение ширины линии ЯМР δH и ее второго момента S_2 в широком температурном интервале, причина которого не ясна. В настоящей работе рассматривается возможный молекулярный механизм этого сужения линии.

Полученные температурные зависимости S_2 и δH для полиарилата Г-2 (на основе терефталевой кислоты и гидрохинона) приведены на рис. 1. В области $-100 - +280^\circ$ с повышением температуры происходит постепенное уменьшение второго момента от 4,9 до 2,1 e^2 и ширины линии от 6,5 до 4,0 э.

Наблюдаемый спад S_2 и δH не может быть объяснен лишь тепловым расширением кристаллической решетки полимера и, по-видимому, вызван изменением его молекулярной подвижности. Нами сделано предположение, что наблюдаемые «переходы» на температурных зависимостях связаны с крутильными колебаниями ароматических ядер вокруг C—C и C—O химических связей [2, 3].

Для подтверждения этого необходимо оценить влияние вращательных колебаний ароматических колец на второй момент для кристаллического полиарилата Г-2 со структурой повторяющегося звена



При расчете были взяты