

УДК 541.64

МЕХАНИЗМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА СОЛЕВЫХ
ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская

Матричный синтез полимера — процесс, в котором на макромолекулах, предварительно введенных в реакционную систему, образуются другие макромолекулы, химически и структурно комплементарные по отношению к исходным. В результате в некоторых случаях получаются упорядоченные поликомплексы, построенные из кооперативно взаимодействующих цепей. Огромная роль подобных комплексов в живых организмах общеизвестна. Принцип кооперативного взаимодействия комплементарных структур широко реализуется в природе при построении разнообразных клеточных органелл. Недавно в работах В. А. Каргина и его учеников этот принцип в его пока еще простейших проявлениях удалось использовать и при небиологическом синтезе относительно несложных макромолекул (однобуквенные матрицы).

Из общих соображений нетрудно сформулировать два кинетических условия осуществления матричного синтеза, каждое из которых достаточно, чтобы удовлетворить предложенному определению.

1. Скорость образования полимерных цепей на матрицах (v_p') гораздо выше скорости их образования в свободном объеме реакционной системы (v_p), т. е. $v_p' \gg v_p$. В этом случае большая часть полимера будет продуцироваться в контакте с матрицами, а «матричный эффект» с кинетической точки зрения проявится в значительном увеличении общей скорости реакции.

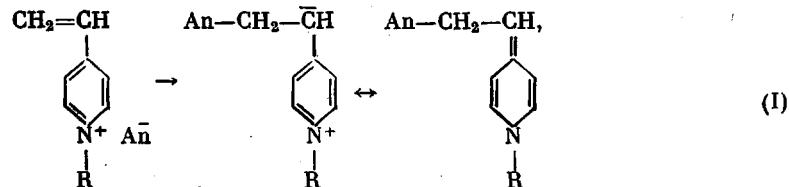
2. Скорость ассоциирования растущих цепей с матрицами (v_a) гораздо больше скорости гибели их активных центров в свободном объеме реакционной системы (v_o), т. е. $v_a \gg v_o$. В этом случае, как и в первом, большая часть полимера будет продуцироваться в контакте с матрицами, однако присутствие матриц не обязательно приведет к ускорению полимеризации. Общая скорость реакции может даже уменьшиться (если $v_p' < v_p$).

Первому условию удовлетворяют, в частности, системы 4-винилпиримидин (4-ВП) — поликислоты в водных растворах [1—8], второму — недавно изученная система метакриловая кислота — полиэтиленоксид — вода [9]. В этой статье суммированы и критически обсуждены результаты, относящиеся к первой группе процессов.

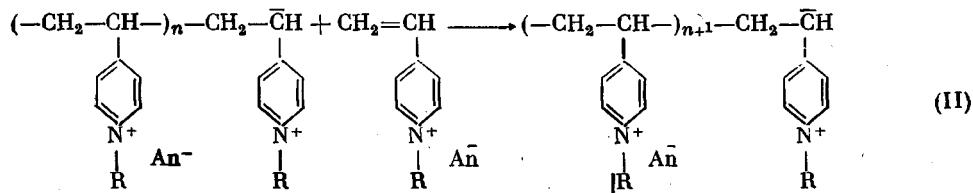
Предварительные замечания

Основой для постановки опытов по полимеризации 4-ВП в присутствии полимерных кислот послужило открытие в 1965 г. спонтанной полимеризации четвертичных солей 4-винилпиримидиния [10] в органических растворителях, которая в дальнейшем стала предметом детальных исследований [2—4, 11—14]. Предполагалось [2—4, 10—12], что полимеризация ини-

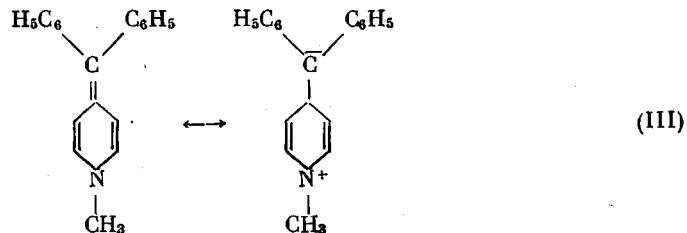
циируется присоединением аниона к активированной по отношению к нуклеофильным реагентам двойной связи кватернизованного 4-ВП:



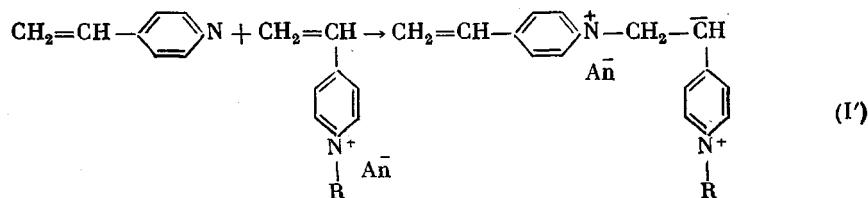
где R — алкильная группа. Далее, образующийся цвITTER-ион начинает реакцию роста цепи, селективно присоединяя только 4-винилпиридиневые катионы. Реакция роста описывается схемой



Позднее Саламон, Снайдер и Фитч [14] получили прямое доказательство цвITTER-ионного механизма роста цепей, осуществив инициирование полимеризации 4-винил-N-метилпиридинийметилсульфата в диметилсульфоксиде добавлением небольших количеств 1-метил-4-бензагидрилидин-1,4-дигидропиридина



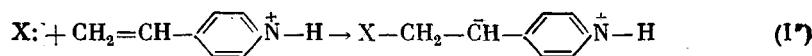
который, как можно видеть, является аналогом цвITTER-ионов, фигурирующих в качестве активных центров в схемах I и II. Наряду с этим американские исследователи [13] показали, что исходные цвITTER-ионы в реакционной системе могут образовываться и в результате присоединения к 4-винилпиридинию незаряженных нуклеофилов, в частности, пиридина или винилпиридина по схеме



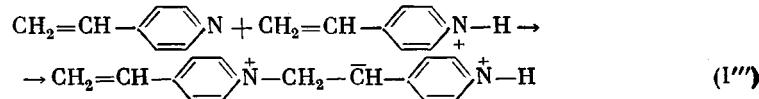
Параллельно с цвITTER-ионной полимеризацией N-алкилированных 4-винилпиридинов было установлено [1—10], что сам 4-ВП легко превращается в полимер в присутствии протонных кислот в органических растворителях и в воде.

В протонированном 4-ВП (т. е. в 4-винилпиридинийкатионе) двойная связь, как и в катионе четвертичной соли, характеризуется значительной электрофильтностью. Поэтому естественно ожидать образования цвITTER-

иона типа I и при атаке нуклеофилом протонированного 4-ВП

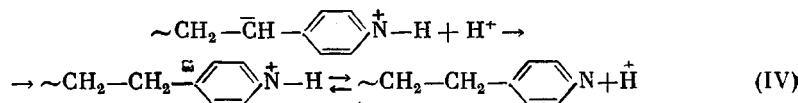


где $X:$ — нуклеофил. Недавно показано [13], что, по крайней мере, в не очень концентрированных растворах в качестве $X:$ действуют молекулы 4-ВП, находящиеся в равновесии с катионами 4-винилпиридиния. Скорость их присоединения к активированной двойной связи гораздо выше скорости присоединения отрицательно заряженных противоионов. Иными словами, образование первичных цвиттер-ионов происходит по схеме

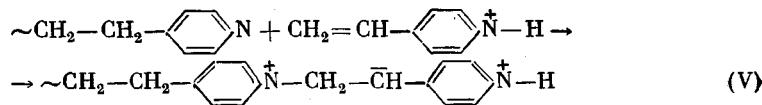


Далее возможна цвиттер-ионная полимеризация по схеме, аналогичной схеме II.

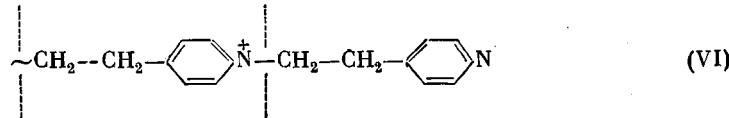
В протонсодержащих средах цвиттер-ион I'' способен присоединить протон



Последнее означает гибель цвиттер-ионной цепи. Именно такой механизм полимеризации 4-винилпиридиния и был нами принят [1—10]. Однако наряду с этим существует возможность продолжения роста макромолекул и после гибели цвиттер-иона путем нуклеофильной атаки активированной двойной связи 4-винилпиридиния концевым пиридиновым циклом по схеме [14]

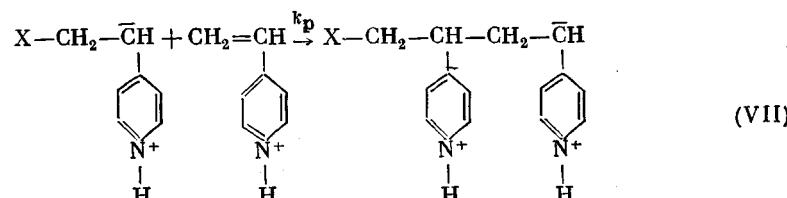


Вновь образовавшийся цвиттер-ион может либо начать новую цвиттер-ионную кинетическую цепь, либо погибнуть, присоединив протон и превратившись в продукт, содержащий звено, изомерное звену поли-4-винилпиридиния



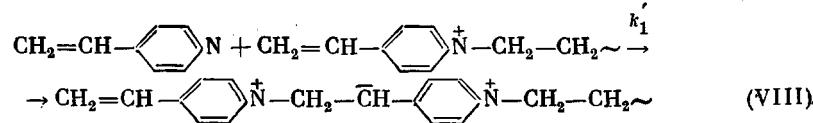
Последнее эквивалентно ступенчатой изомеризационной полимеризации 4-винилпиридиния.

Таким образом, в системе, содержащей 4-винилпиридиниевую соль и 4-ВП, возможны следующие элементарные реакции: 1) образование цвиттер-иона по схеме I'' и I'''; 2) рост цепи по цвиттер-ионному механизму согласно схеме

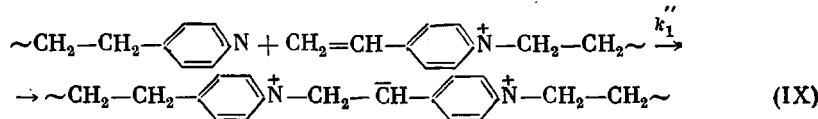


и т. д.; 3) гибель цвиттер-иона по схеме IV; 4) присоединение 4-винилпиридиния к концу погибшей цвиттер-ионной цепи согласно схеме V или 4-ВП к активированной двойной связи четвертичного винилпиридиния.

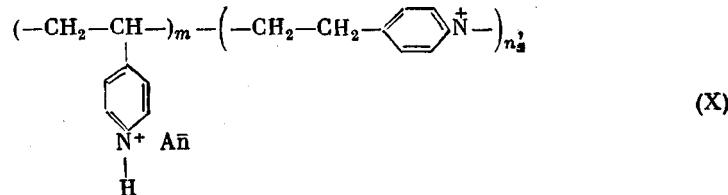
ставшего концевым звеном в результате инициирования по реакции I''



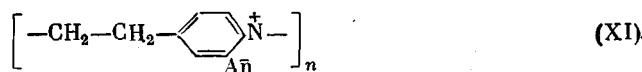
В реакцию типа V или VIII могут также вступать и концевые группы уже образовавшихся макромолекул



Совокупность элементарных реакций I, IV, V, VII—IX должна привести к сополимеру



в котором отношение m/n определяется относительными величинами скоростей отдельных элементарных стадий. Если скорость цвиттер-ионного роста гораздо выше скорости гибели цвиттер-ионов путем присоединения протонов, основным продуктом реакции будет соль поли-4-винилпиридиния. При обратном соотношении получится соль поли-1,4-пиридинийдиэтилена (ионена)

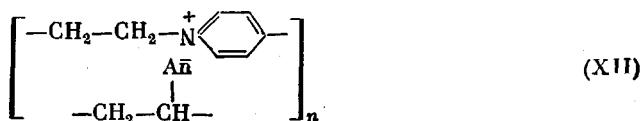


Промежуточными продуктами реакции в обоих случаях являются цвиттер-ионы.

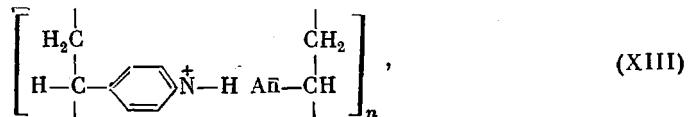
В наших прежних работах [1—10] мы ограничились учетом реакций, приводящих к образованию солей поли-4-винилпиридиния, отбросив возможность образования изомерных им ионенов. Основанием для этого послужил факт воспроизведенного выделения из реакционной среды олигомерного поли-4-ВП при подщелачивании реакционной смеси. Однако Саламон и др. [14, 15], используя метод ЯМР высокого разрешения, показали, что в первичном продукте полиреакции в большинстве случаев доминирует структура X. Вполне вероятно, что обнаруженный нами поли-4-ВП был результатом вторичных превращений основного продукта, протекающих в щелочной среде, о чем будет сказано ниже.

Здесь существенно отметить, что по данным кинетических измерений [1—10] 4-винилпиридиний, находящийся в равновесии с 4-ВП, с заметными скоростями полимеризуется даже в относительно разбавленных (0.1 — 0.3 моль/л) водных растворах. При этом оказывается, что скорость полимеризации в присутствии низкомолекулярных анионов (Cl^- , Br^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}) гораздо ниже, чем в присутствии некоторых органических полианионов, таких как полистиролсульфонат, полиэтиленсульфонат, полиакрилат, полиметакрилат и др. В последнем случае продукты полиреакции представляют собой солевые комплексы полианионов и поликатионов стехиометрического состава 1 : 1. Иными словами, на полианионах синтезируются поликатионы, т. е. частицы, химически комплементарные полианионам. С учетом данных [14, 15] строение подобных полимер-

полимерных комплексов можно представить схемой



Не исключено также, что в определенных условиях могут получаться принятые нами ранее комплексы типа



т. е. изомеры XII. Подчеркнем, что, как будет видно из дальнейшего изложения, и в случае образования структуры XII и в случае образования структуры XIII форма основных кинетических уравнений, описывающих зависимости скоростей полиреакции от pH и концентраций реагентов, равно как и принципиальные причины, обусловливающие матричный эффект, совпадают.

Для понимания механизма этих процессов, которые, вероятно, можно рассматривать как первые примеры селективных небиохимических матричных синтезов полимеров, существенно знать: а) в чем причина поразительно высокой активности полианионов по сравнению с их низкомолекулярными аналогами и каков молекулярный механизм, обеспечивающий эту активность; б) влияет ли строение полианиона-матрицы на скорость полиреакции; в) в какой мере существенна структурная комплементарность (геометрическая корреляция) матрицы и растущей на ней макромолекулы; г) как связаны длина и строение полианиона-матрицы с молекулярным весом и изомерным составом образующегося на ней полимера.

Сравнительное изучение кинетики полимеризации 4-ВП в присутствии низкомолекулярных и полимерных кислот [4—8, 16] позволяет ответить, по крайней мере, на первые два из поставленных вопросов.

Кинетика полимеризации 4-ВП в присутствии низкомолекулярных кислот в водных растворах

Уже отмечалось, что 4-ВП с заметными скоростями полимеризуется в относительно разбавленных водных растворах ряда низкомолекулярных кислот. В этом разделе приведены и обсуждены кинетические закономерности полиреакции*. Для протонирования 4-ВП использовали соляную, серную, бромистоводородную, хлорную, уксусную и муравьиную кислоты.

На рис. 1 представлены зависимости начальных скоростей полимеризации 4-ВП от pH-среды, заданного добавлением различных нейтрализующих агентов. Видно, что эти зависимости имеют отчетливо выраженный экстремальный характер. На рис. 2 приведены зависимости начальных скоростей полимеризации от концентрации 4-ВП при фиксированном значении pH, из которых следует, что полиреакция характеризуется третьим порядком по мономеру. При добавлении в реакционную систему неполимеризующейся соли, содержащей тот же анион, что и кислота, взятая для нейтрализации, скорость полиреакции возрастает, стремясь к пределу (рис. 3). Замечательно, что в области концентрации анионов, соответствующих предельным скоростям, порядок по мономеру меняется с третьего на второй (рис. 4).

* Для кинетических измерений использован метод УФ-спектроскопии (см. [6] и [16]).

Полученные кинетические закономерности вполне согласуются с приведенным выше общим механизмом образования ионена и могут быть использованы для его углубленного толкования.

Максимумы на кривых зависимости скорости от pH легко предсказываются уже из качественных соображений. Действительно, в щелочной области 4-ВП не протонирован, т. е. в системе отсутствует химически

активированный мономер. В кислой области в системе практически не существует свободного 4-ВП, который согласно схемам I'', VIII и IX также необходим

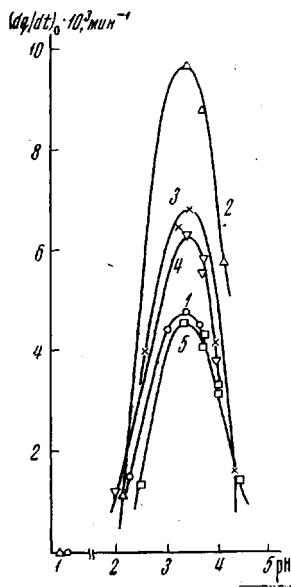


FIG. 1

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации 4-ВП от pH-среды в присутствии различных кислот при 25°; pH создано добавлением HCl (1); HClO₄ (2); CH₃COOH (3); HBr (4) и H₂SO₄ (5); [4-ВП] = 0,2 моль/л. На оси абсцисс после разрыва вместо цифр 2—5 следует читать 4—7

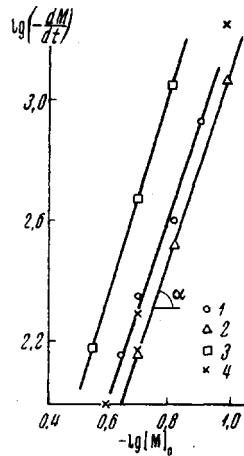
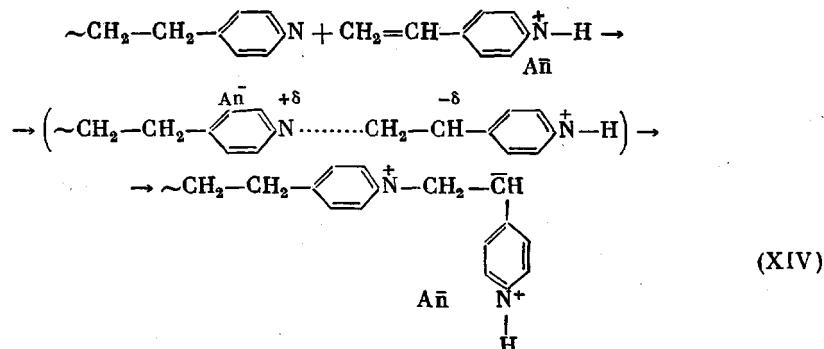


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации от начальной концентрации мономера в логарифмических координатах при 25° и pH = 5: 1 — HCl; 2 — HClO₄; 3 — H₂SO₄; 4 — CH₃COOH; tg α = 3

мый компонент полиреакции, ведущей к образованию ионена. Третий порядок по мономеру и его смену на второй при добавлении неполимеризующихся солей легко объяснить, если принять, что в акте роста цепи обязательно должен участвовать противоион An^- . В этом случае активированный комплекс оказывается стабилизованным, а конечный продукт представляет собой квадруполь, т. е. частицу со скомпенсированными зарядами



Иными словами, предполагается, что для осуществления элементарного акта роста необходимо, чтобы 4-винилпиридиний или положительно

заряженный конец цепи предварительно образовали ионную пару с противоионом.

Количественную обработку кинетических данных для начальных скоростей полиреакции можно провести, воспользовавшись следующей кинетической схемой

- $M + H^+ \xrightleftharpoons{K_a} MH^+$ (протонирование 4-ВП)
- $MH^+ + An^- \xrightleftharpoons{-K_d} MH^+An^-$ (обратимое образование ионных пар)
- $MH^+An^- + M \xrightarrow{k_p} M^\pm MH^+An^-$ (акт роста цепи с образованием промежуточного цвиттер-иона)
- $M^\pm MH^+An^- + H^+ \xrightleftharpoons{k_o} M^+MH^+An^- \rightleftharpoons M^+M + H^+ + An^-$ (гибель цвиттер-иона и образование ионена)

и т. д., где M — молекула мономера, MH^+ — молекула протонированного мономера, An^- — противоион, MH^+An^- — ионная пара из протонированного мономера и противоиона, $M^\pm MH^+An^-$ — цвиттер-ионный димер (см. схему XIV), M^+MH^+ и M^+M — протонированный и непротонированный димеры, которые образуются в результате гибели цвиттер-ионов, K_a и K_d — константы равновесия, а k_p и k_o — константы скоростей соответствующих элементарных актов. В условиях, когда получается ионен X , $k_o \gg k_p$, т. е. общую скорость процесса лимитирует ступенчатый рост макромолекул по реакциям типа в).

Приведенные выше стадии определяют лишь начальную скорость полиреакции, т. е. скорость взаимодействия мономеров друг с другом в исходной системе. Для описания всей кинетической кривой, конечно, необходимо учесть дальнейшее соединение мономеров с димерами, димеров друг с другом и т. д. Здесь, однако, мы ограничимся только анализом данных по начальным скоростям.

Начальную скорость полиреакции, приводящей, в конечном счете, к получению ионена, можно записать в виде

$$v_p = k_p [MH^+An^-] [M] \quad (1)$$

Концентрация 4-винилпиридиния в начальный момент времени определяется равновесием

$$\frac{([M]_0 - [MH^+]) [H^+]}{[MH^+]} = K_a, \text{ т. е. } [MH^+] = \frac{[M]_0 [H^+]}{K_a + [H^+]}, \quad (2)$$

где $[M]_0 = [M] + [MH^+]$.

Отсюда концентрация непротонированного мономера

$$[M] = \frac{K_a [M]_0}{K_a + [H^+]} \quad (3)$$

Концентрация ионных пар в исходной системе может быть найдена из равновесия

$$\frac{([MH^+] - [MH^+An^-])([An^-] - [MH^+An^-])}{[MH^+An^-]} = K_d \quad (4)$$

При небольших ионных силах раствора $[MH^+] \gg [MH^+An^-]$ и $[An^-] \gg [MH^+An^-]$, поэтому

$$[MH^+An^-] \approx \frac{[MH^+] [An^-]}{K_d} \quad (5)$$

Подставляя (5), (3) и (2) в (1), получаем

$$v_{0,p} = \frac{k_p K_a}{K_d} [M]_0^2 [An^-] \frac{[H^+]}{(K_a + [H^+])^2} \quad (6)$$

В отсутствие посторонней соли $[An^-] = [MH^+]$, т. е.

$$v_{0,p} = \frac{k_p K_a [M]_0^3}{K_d} \cdot \frac{[H^+]^2}{(K_a + [H^+])^3} \quad (7)$$

Из уравнения (7), в согласии с опытом, следует, что начальная скорость полиреакции при фиксированном рН пропорциональна кубу полной концентрации мономера, а зависимость начальной скорости от концентрации ионов водорода экстремальна и проходит через максимум при

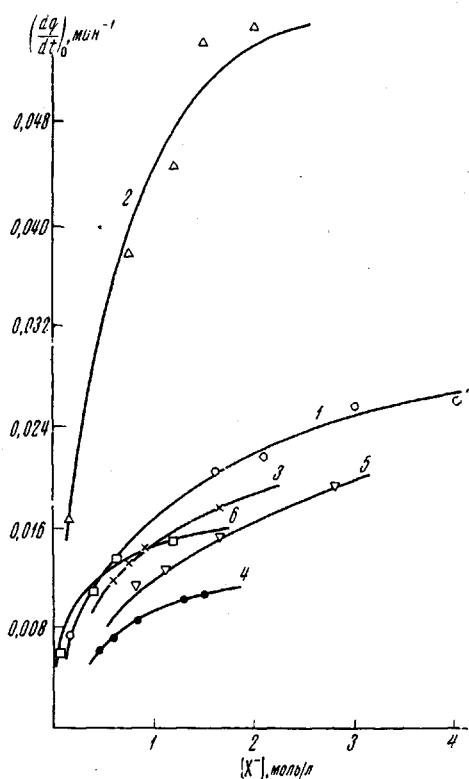


Рис. 3

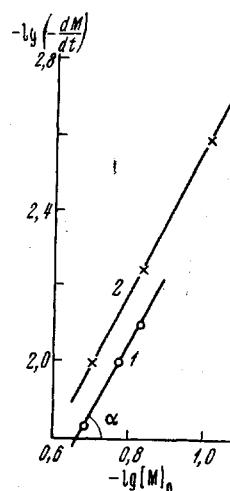


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации анионов в системе при 25°; [4-ВП] = 0,2 моль/л:

1 — HCl + NaCl, pH = 5,4; 2 — HClO₄ + NaClO₄, pH = 5,2; 3 — CH₃COOH + CH₃COONa, pH = 5,8; 4 — CH₃COOH + CH₃COONa, pH = 5,8; 5 — HCOOH + HCOONa, pH = 5,6; 6 — H₂SO₄ + Na₂SO₄, pH = 5,6; температура, °С: 1—3, 5, 6 — 25; 4 — 20

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от начальной концентрации мономера в концентрированных солевых растворах при 25° в логарифмических координатах:

1 — HCl + NaCl, pH = 5,4, [NaCl] = 5 моль/л; 2 — CH₃COOH + CH₃COONa, pH = 5,7, [CH₃COONa] = 2 моль/л; tg α = 2

значении $pH = pK_a - \lg 2 = 5,3$ (pK_a 4-ВП равно 5,6 [17]). На рис. 5 сплошной линией изображена теоретическая зависимость приведенной начальной скорости от pH реакционной смеси; точки — результаты эксперимента. Как видно, совпадение вполне удовлетворительное.

При добавлении неполимеризующейся соли концентрация ионных пар 4-винилпиридиний — анион увеличивается. Поэтому в уравнении (4) уже

нельзя принять, что $[MH^+] \gg [MH^+An^-]$. Для этого случая

$$[MH^+] = \frac{[MH^+][An^-]}{K_d + [An^-]} \quad (8)$$

Подставляя (8), (3) и (2) в (1), получаем

$$v_{0_p} = k_p K_a [M]_0^2 \frac{[An^-]}{K_d + [An^-]} \cdot \frac{[H^+]}{(K_a + [H^+])^2} \quad (9)$$

Согласно уравнению (9) при увеличении концентрации An^- скорость полиреакции должна вырастать. При больших концентрациях соли, когда $K_d \ll [An^-]$, уравнение (9) переходит в уравнение (10)

$$v_{0_p} \simeq \frac{k_p K_a}{K_d} [M]_0^2 \frac{[H^+]}{(K_a + [H^+])^2}, \quad (10)$$

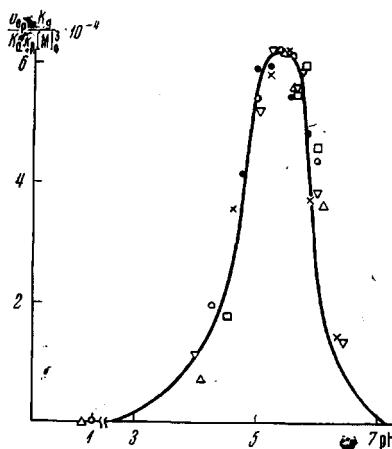


Рис. 5. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации в присутствии различных кислот от pH-среды при 25°; pH создано добавлением HCl (○); HClO₄ (△); CH₃COOH (×); HBr (▽); H₂SO₄ (□); H₃PO₄ (●); [4-ВП] = 0,2 моль/л

Рис. 5. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации в присутствии различных кислот от pH-среды при 25°; pH создано добавлением HCl (○); HClO₄ (△); CH₃COOH (×); HBr (▽); H₂SO₄ (□); H₃PO₄ (●); [4-ВП] = 0,2 моль/л

должен изменяться с третьего на второй. Последнее также согласуется с экспериментом (рис. 4).

При промежуточных значениях $[An^-]$ для описания экспериментальных данных следует пользоваться уравнением (9), которое можно записать в виде

$$\frac{1}{v_{0_p}} = \frac{([H^+] + K_a)^2}{[M]_0^2 [H^+]} \cdot \left(\frac{1}{k_p K_a} + \frac{K_d}{k_p K_a} \cdot \frac{1}{[An^-]} \right) \quad (9')$$

Уравнение (9') предсказывает линейную зависимость обратной начальной скорости полимеризации от обратимой величины концентрации

Таблица 1

Кинетические параметры полиреакции в присутствии различных низкомолекулярных анионов

Анион	T, °C	pH в начале реакции	$k_p K_a \cdot 10^6$, сек ⁻¹	$[k_p K_a / K_d] \cdot 10^6$, л/моль·сек	K_d , моль/л	$k_p \cdot 10^6$, л/моль·сек
Формиат	25	5,6	2,4	1,6	1,5	1,0
Ацетат	25	5,8	2,0	3,4	0,6	0,8
Ацетат	20	5,8	1,6	1,6	0,9	0,7
Хлорид	25	5,4	2,2	5,6	0,4	0,9
Перхлорат	25	5,2	5,1	20,0	0,3	2,1
Сульфат	25	5,6	0,9	12,7	0,1	0,4

анионов в системе. На рис. 6 приведены линейные преобразования кривых рис. 3. Из наклона прямых можно вычислить значения констант скоростей роста (k_p) и констант диссоциации ионных пар (K_d). Из табл. 1 видно, что константы диссоциации убывают в ряду: формиат, ацетат, хлорид, перхлорат, сульфат. Наиболее прочные ионные пары образуются с участием двухзарядного сульфат-иона. Константы скорости полиреакции в присутствии различных анионов несколько различаются, оставаясь величинами одного порядка. Наибольшее значение k_p наблюдается в случае перхлорат-иона.

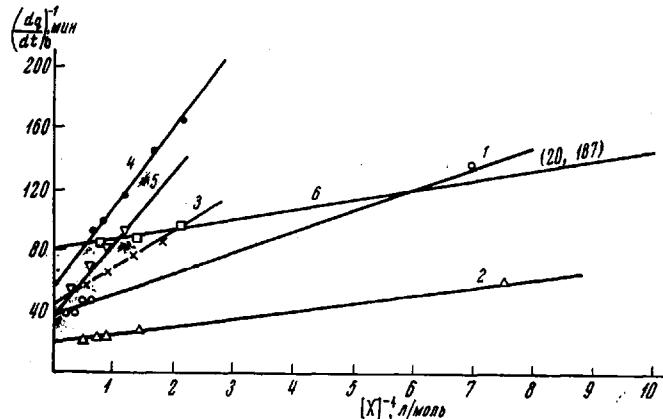


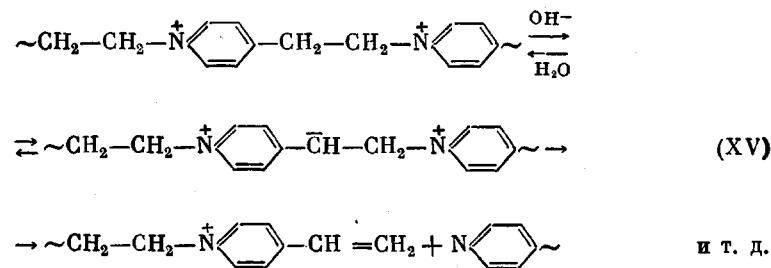
Рис. 6. Зависимость обратной величины начальной скорости полимеризации от обратной концентрации анионов в системе при 25°, [4-ВП] = 0,2 моль/л (обозначения см. рис. 3)

Таким образом, кинетический анализ предполагаемого механизма синтеза поли-1,4-пиридинийдиэтилена приводит к уравнениям, полностью описывающим эксперимент. Подчеркнем, однако, что уравнения, совершенно аналогичные по форме уравнениям (7), (9) и (10), были получены и в предположении об образовании поли-4-винилпиридиния (изомера ионена) в результате цепной цвиттер-ионной полимеризации [16]. Решающее значение для выбора между двумя возможными механизмами имеют ЯМР исследования продукта, получающегося непосредственно в ходе реакции [13, 14]. Данные по измерению начальных скоростей допускают двойственную интерпретацию. Необходимо также иметь в виду, что в условиях выделения продукта ионен, как оказалось, может превращаться в поли-4-ВП, если по окончании реакции в реакционную смесь добавить избыток сильного основания.

Приведем в качестве примера типичные методики полимеризации и выделения продукта, которые, в конечном счете, приводят к образованию поли-4-ВП. Реакцию ведут в 200 мл 0,2 М водного раствора 4-ВП в присутствии уксусной, соляной, серной кислот или в ацетатном буфере при начальных pH в интервале 5–6 при 25° в течение 30 мин. Затем реакционную смесь разбавляют водой до объема 2 л, добавляют в нее 0,5 г NaOH и нагревают в течение 1 часа, не доводя до кипения, образовавшийся осадок полимера промывают водой и высушивают. Высушенный полимер растворяют в хлороформе, содержащем небольшое количество метанола, и снова осаждают петролейным эфиром. Выделенный таким образом продукт по данным ИК-спектроскопии и по комплексу свойств представляет собой поли-4-ВП. Аналогичный результат получается, если реакцию вести в 1 М водном растворе мономера при тех же исходных значениях pH, а далее использовать аналогичный способ выделения. Если после разбавления и подщелачивания реакционную смесь оставить на холода, то для образования осадка поли-4-ВП требуется время порядка одних суток.

Механизм вторичного превращения ионена в поли-4-ВП предположительно заключается в следующем. В щелочной среде, как показали Сала-

мон и др. [14], ионен подвергается расщеплению по связям $N-\overset{+}{CH_2}-$



Образующиеся осколки, содержащие на концах фрагменты четвертичного 4-винилипиридина, могут далее полимеризоваться, например, по цвят-

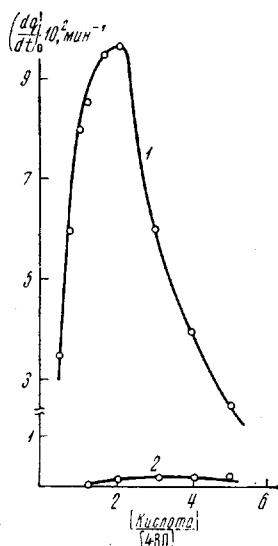


Рис. 7

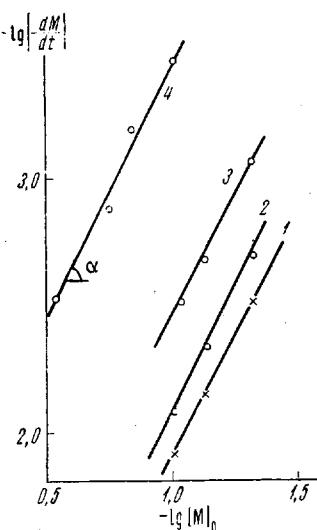
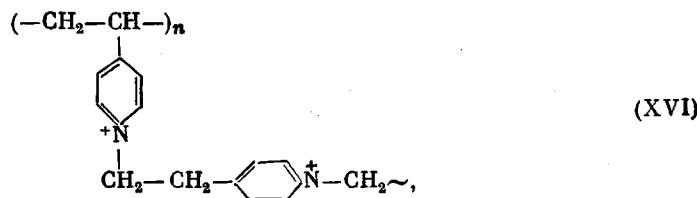


Рис. 8

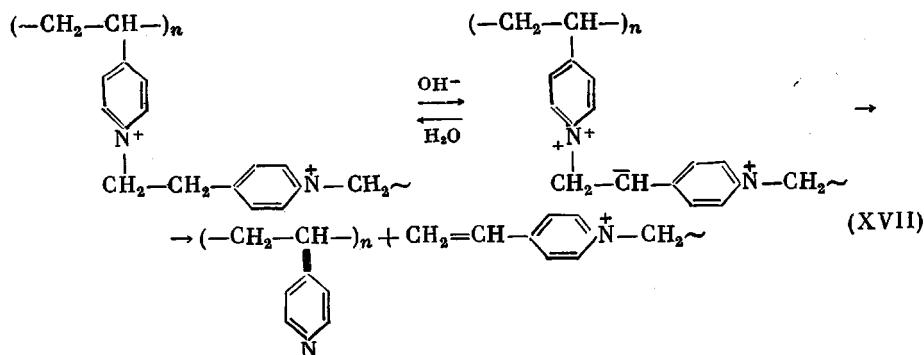
Рис. 7. Зависимость начальной скорости полимеризации в присутствии поликарболовой (1) и уксусной (2) кислот от мольного соотношения [кислота] / [4-ВП] при 20°; [4-ВП] = 0,1 моль/л

Рис. 8. Зависимость начальной скорости полимеризации в присутствии полиметакриловой (1), полиакриловой (2), поли-l-глутаминовой (3) кислот при pH = 6 и полифосфата (4) при pH = 5,56 при 20° в логарифмических координатах; $\text{tg } \alpha = 2$

тер-ионному механизму согласно схеме I или I'. Последнее приведет к полимеру типа



который затем по механизму, аналогичному XV, превращается в поли-4-ВП



Однако в определенных условиях, по-видимому, не исключено также и образование поли-4-винилпиридиновых последовательностей и непосредственно в ходе первичной полиреакции в результате развития цвиттерионных цепей (схема VII). Этот вопрос требует дополнительных тщательных исследований.

«Полимерные эффекты» при полимеризации 4-винилпиридина на поликислотах

Кинетика матричной полиреакции. Выше уже отмечалось, что внешнее проявление полимерного эффекта при полимеризации 4-ВП на органических поликислотах (полистиролсульфо-, полизтиленсульфо-, полиакриловой, полиметакриловой и других кислотах) заключается в резком возрастании

Таблица 2

Сопоставление кинетических закономерностей полимеризации 4-ВП на поликислотах и в присутствии низкомолекулярных кислот

Реакция в присутствии поликислот	Реакция в присутствии низкомолекулярных кислот
Начальные скорости реакции значительно выше, чем в случае мономерных кислот	Начальные скорости полимеризации значительно ниже, чем в случае полимерных кислот
Экстремальная зависимость начальной скорости от pH с максимумом при pH = 5,6	Экстремальная зависимость скорости от pH с максимумом при pH = 5,3
Пропорциональность начальной скорости квадрату полной концентрации 4-ВП в отсутствие неполимеризующихся мономерных солей (второй порядок по мономеру)	Пропорциональность начальной скорости кубу полной концентрации 4-ВП в отсутствие неполимеризующихся мономерных солей (третий порядок по мономеру)
Падение начальной скорости при добавлении неполимеризующихся мономерных солей (например, LiCl, NaCl, KCl, CsCl и др.)	Возрастание начальной скорости при добавлении неполимеризующихся мономерных солей (например, CH ₃ COONa, HCOONa, NaCl, NaClO ₄ , Na ₂ SO ₄ и др.)
	Изменение порядка реакции по мономеру с третьего на второй при добавлении избытка неполимеризующихся мономерных солей

нии скорости по сравнению со скоростью полиреакции в присутствии аналогичных низкомолекулярных кислот. На рис. 7 приведена зависимость начальной скорости полимеризации 4-ВП в водном растворе на полиакриловой кислоте (мол. вес 2 300 000) от мольного отношения мономер : поликислота, которая проходит через четко выраженный максимум. Видно, что

скорость полимеризации в присутствии уксусной кислоты в тех же условиях, при концентрациях, соответствующих максимуму на этом рисунке, пренебрежима мала. Реакция на матрицах характеризуется вторым порядком по мономеру (рис. 8). При фиксированном pH скорость не зависит от концентрации матрицы (выраженной в основных молях) в области концентраций, соизмеримых или превышающих концентрацию мономера (рис. 9). Однако при концентрациях матрицы, меньших концентрации мономера, наблюдается существенное падение скорости. Зависимости скорости от pH реакционной среды экстремальны (рис. 10). Максимум приходится на значение pH, равное

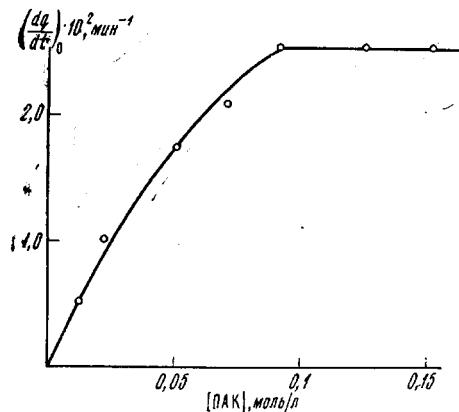


Рис. 9

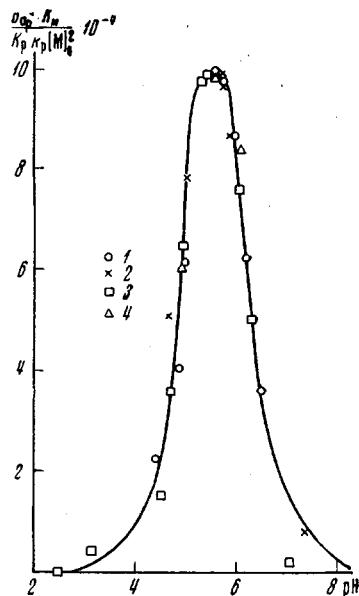


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации полиакриловой кислоты при 20° и pH = 5,6 (по данным М. В. Ульяновой)

Рис. 10. Зависимость приведенной начальной скорости $v_{0p} K_m / K_p k_p [M]_0^2$ полимеризации 4-ВП в присутствии различных поликислот при 20°

1 — pH задано соотношением [ПАК] : [4-ВП] = 0,1 моль/л; 2 — pH задано добавлением HCl или NaOH при [ПАК] = [4-ВП] = 0,1 моль/л; 3 — pH задано добавлением полифосфата и 4-полиэтиленсульфокислоты при [4-ВП] = 0,1 моль/л

pK_a 4-ВП ($pK_a = 5,6$). Добавление в реакционную смесь неполимеризующихся солей приводит к снижению скорости матричной полиреакции (рис. 11), т. е. в данном случае действие низкомолекулярных солей противоположно их действию в случае полимеризации 4-ВП в присутствии низкомолекулярных кислот.

Недавно методом ЯМР показано [14], что продукт полимеризации на полиакриловой кислоте также представляет собой ионен X, изомерный поли-4-винилпиридинию. Иными словами, матричная полиреакция происходит по ступенчатому изомеризационному механизму, химически сходному с рассмотренным в предыдущих разделах. Однако в кинетических закономерностях, наряду с общими чертами наблюдаются и существенные различия. В табл. 2 для удобства сопоставлены основные кинетические закономерности полимеризации в присутствии низкомолекулярных и полимерных кислот.

Чтобы их объяснить, достаточно сделать два предположения об особенностях матричной полиреакции. Первое из них необходимо для истолкования различия в порядках по мономеру. Различие становится естественным, если принять, что большинство катионов 4-винилпиридиния адсорбированы на полианионах, т. е. образуют реакционноспособные ионные пары с отрицательно заряженными ионогенными группами матриц. Примем также, что нейтральные молекулы 4-ВП адсорбируются на макромо-

лекулах в непосредственной близости от катионов, с которыми они затем реагируют по схеме XIV.

С учетом этих допущений кинетику начальной стадии матричной полиреакции можно описать следующей совокупностью элементарных актов

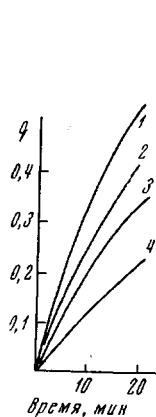
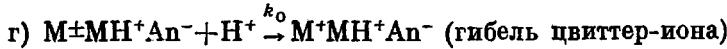
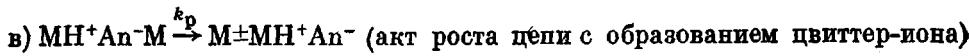
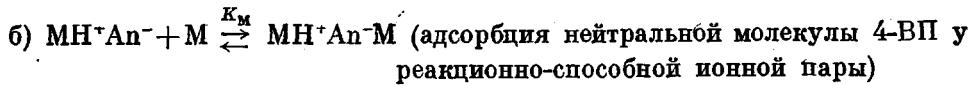
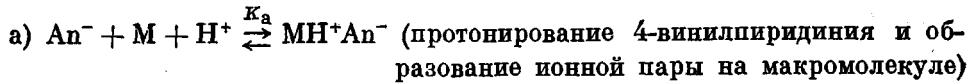


Рис. 11

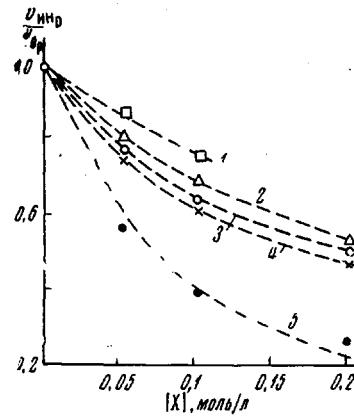


Рис. 12

Рис. 11. Кинетические кривые полимеризации 4-ВП при различных концентрациях NaCl в системе: $[\text{4-ВП}] = [\text{ПАК}] = 0,1$ моль/л; $\text{pH} = 6, 20^\circ$; концентрация NaCl : 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 2 М

Рис. 12. Зависимость относительной скорости полимеризации 4-ВП на поликислотах от концентрации добавленных анионов при $\text{pH} = 5,7$ и 25° ; $[\text{поликислота}] = [\text{4-ВП}] = 0,1$ моль/л. Пунктиром нанесены теоретические кривые, построенные по уравнению (18): точки — результат эксперимента. Системы: 1 — 4-ВП — ПАК — изобутиламмонийхлорид; 2 — 4-ВП — ПАК — CsCl ; 3 — 4-ВП — ПАК — пиперидин; 4 — 4-ВП — ПАК — LiCl ; 5 — 4-ВП — ПМАК — пиперидин (по данным Л. Д. Наркевич)

Факт образования полимера со структурой ионена заставляет считать, что и в случае матричной реакции $k_o \gg k_p$, т. е. общая скорость процесса определяется скоростью стадии в).

$$v_{\text{р},p} = k_p [\text{MH}^+\text{An}^-\text{M}] \quad (11)$$

Концентрацию 4-винилпиридиния получаем из уравнения, описывающего равновесие а)

$$[\text{MH}^+\text{An}^-] = \frac{[\text{M}]_0 [\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (12)$$

В уравнение (11) включено допущение, что все катионы протонированного мономера адсорбированы полианионами. Концентрацию непротонированного мономера получаем из условия $[\text{M}]_0 = [\text{M}] + [\text{MH}^+\text{An}^-]$

$$[\text{M}] = K_a [\text{M}]_0 / (K_a + [\text{H}^+]) \quad (13)$$

Наконец из уравнения б) находим концентрацию троек MH^+An^-M , ответственных за начальную стадию матричного синтеза

$$[MH^+An^-M] = \frac{[MH^+An^-][M]}{K_m} \quad (14)$$

Комбинируя уравнения (11) — (14), получаем выражение для начальной скорости матричной полиреакции

$$v_{0_p} = \frac{k_p K_a [M]^2}{K_m} \cdot \frac{[H^+]}{(K_a + [H^+])^2}, \quad (15)$$

которое полностью описывает кинетические данные в области соотношений концентраций мономера и матриц, при которых всем катионам 4-винилпиридиния хватает места для адсорбции на матрицах (горизонтальный участок кривой рис. 9). В согласии с уравнением (15) матричная полиреакция действительно имеет второй порядок по мономеру, а pH-зависимость скорости проходит через максимум при $pH = pK_a$ 4-ВП. На рис. 10 сплошной линией нанесена теоретическая pH-зависимость начальной скорости, вычисленной по уравнению (15). На нее хорошо укладываются многочисленные экспериментальные точки.

Ниже приведены отношения величин k_p / K_m для полиреакции на поликислотах в водных растворах при 20°

Матрица *	ПМАК	ПАК	ПЭС Na	ПФ Na
$k_p / K_m \cdot 10^2$	11	7,0	0,6	0,4

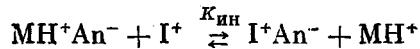
* ПМАК — полиметакриловая кислота; ПАК — поликариловая кислота; ПЭС Na — полиэтиленсульфонат Na; ПФ Na — полифосфат Na.

Наибольшим значением характеризуется полиметакриловая кислота, наименьшим — полифосфат. Возможно, что различия связаны с различной способностью соответствующих полианионов адсорбировать нейтральные молекулы 4-ВП.

Подчеркнем, что по форме уравнение (15) совершенно аналогично выведенному ранее (6) в предположении о цепном цвиттер-ионном механизме матричной полимеризации.

Конкурентное ингибиование матричного синтеза. Падение скорости матричной полиреакции при добавлении в реакционную систему неполимеризующихся солей естественно связать с частичным вытеснением с матриц катионов 4-винилпиридиния катионами добавленной соли, т. е. с уменьшением концентрации реакционноспособных ионных пар MH^+An^- и заменой их ионными парами I^+An^- , где I^+ — конкурирующий катион. Доказательство выдвинутого предположения было бы весьма существенным подтверждением всей концепции в целом и позволило бы вполне однозначно судить о природе матричного эффекта. Это подтверждение было получено путем изучения кинетики полиреакции в системах 4-ВП — поликариловая кислота и 4-ВП — полиметакриловая кислота в присутствии ряда низкомолекулярных солей ($LiCl$, $NaCl$, KCl , $CsCl$, пиридинийхлорид, изобутиламмонийхлорид).

Предполагаемый механизм конкурентного ингибиования можно записать как равновесную реакцию ионного обмена на матрице



Отношение скорости реакции в присутствии конкурирующей соли к скорости неингибиированной реакции выражается отношением

$$\frac{v_{inh}}{v_{0_p}} = \frac{[MH^+An^-]_0 - [I^+An^-]}{[MH^+An^-]_0}, \quad (16)$$

где $[MH^+An^-]_0$ — концентрация ионных пар на матрице в неингибиованной системе.

Учитывая равновесие ионного обмена

$$\frac{\{[MH^+An^-]_0 - [I^+An^-]\} \{[I^+]_0 - [I^+An^-]\}}{[MH^+An^-][MH^+]} = K_{in} \quad (17)$$

и полагая $[MH^+An^-] = [MH^+]$, получаем

$$\frac{v_{inh_p}}{v_{0p}} = 1 - \frac{2K_{in} - 1 + r - \sqrt{(1-r)^2 + 4K_{in}r}}{2(K_{in} - 1)}, \quad (18)$$

где r — отношение полной концентрации неполимеризующихся катионов $[I^+]_0$ к полной концентрации мономера. Константа ингибиования K_{in} может быть легко вычислена из кинетических данных для соотношения $[I^+]_0 / [M]_0 = r = 1$. Тогда

$$K_{in} = \left(1 - \frac{v_{inh_p}}{v_{0p}}\right)^{-2} \quad (19)$$

Значение констант ингибиования для ряда солей приведены в табл. 3.

Характерно, что пипиридиний-хлорид значительно сильнее ингиби-

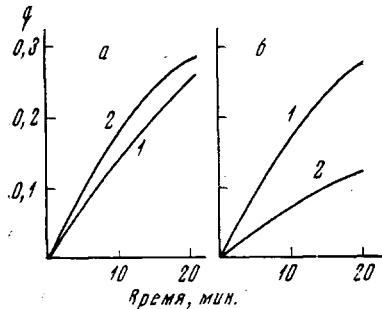


Рис. 13

Рис. 13. Кинетика полимеризации 4-ВП в присутствии полиакриловой (а) и поли-l-глутаминовой (б) кислот в идентичных условиях при 20°; pH = 5 (1) и 6 (2)

Рис. 14. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации 4-ВП в присутствии полиметакриловой кислоты при 20°. Сплошная линия — теоретическая кривая, построенная по уравнению (15), на которую нанесены экспериментальные точки

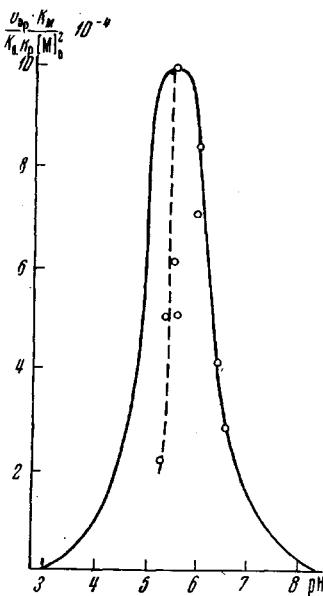


Рис. 14

рут полиреакцию на полиметакриловой кислоте, чем на полиакриловой. Вполне вероятно, что причина заключается в повышенном сродстве органического катиона к гидрофобным CH_3 -группам полиметакрилатной цепи.

На рис. 12 пунктирными линиями нанесены зависимости отношения скоростей ингибиированной и неингибиированной реакций от мольного отношения [конкурент] : [мономер], которые вычислены по уравнению (18) с подстановкой величин K_{in} , собранных в табл. 3. Там же приведены экспериментальные точки, хорошо укладывающиеся на расчетные кривые.

Количественное соответствие представлений о механизме конкурентного ингибиования кинетическому эксперименту служит веским доводом в пользу предложенной трактовки полимерного эффекта при матричном синтезе. Адсорбция активированного мономера на матрице и образование

ионных пар, необходимых для осуществления полиреакции — главная причина ускорения процесса в присутствии поликислот. В случае низкомолекулярных кислот образование аналогичных ионных пар происходит в результате случайных встреч 4-винилпиридиниевых катионов с низкомолекулярными противоионами.

Вторая причина полимерного эффекта — адсорбция незаряженных мономеров на макромолекулах вблизи ионных пар, содержащих 4-винилпиридиний. Последняя стадия аналогична образованию комплексов Михаэлиса в ферментативных системах.

Таблица 3

Константы конкурентного ингибирования матричной полимеризации 4-ВП; [4-ВП] = [матрица] = 0,1 моль/л; 25° *

Матрица	Ингибитор	pH	$K_{ин}$
Полиакриловая кислота	изо- $C_4H_9NH_3Cl$	5,9	9,1
	CsCl	5,3	4,9
	Пиридинийхлорид	5,9	3,2
	LiCl	5,3	2,35
	Пиридинийхлорид	6,0	0,44

* По данным Л. Д. Наркевич и др. [8].

Влияние структуры матриц на кинетику полиреакции. Для выяснения чувствительности полиреакции к структуре матриц в качестве объектов для сравнительного изучения были выбраны полиакриловая и поли-*l*-глутаминовая кислоты (мол. вес 94 000). Выбор был обусловлен тем, что, обладая идентичными функциональными группами ($—COO^-$), способными одинаковым образом взаимодействовать с 4-ВП, эти два полимера по-разному ведут себя в водных растворах. Известно, что поли-*l*-глутаминовая кислота в отличие от полиакриловой в узком интервале pH (между 5 и 6) претерпевает кооперативный конформационный переход спираль — клубок, сопровождающийся значительным изменением гибкости, размеров и формы макромолекул и расстояний между карбоксильными группами. В полиакриловой кислоте подобных переходов не наблюдается.

На рис. 13 представлены кинетические кривые полимеризации 4-ВП в присутствии полиакриловой и поли-*l*-глутаминовой кислот при pH, равных 5 и 6. Видно, что в согласии с уравнением (15) начальные скорости реакции на полиакриловой кислоте в этом интервале pH отличаются незначительно. При pH = 6 реакция идет несколько быстрее, чем при pH = 5. Для поли-*l*-глутаминовой кислоты при изменении pH от 5 до 6, т. е. как раз в области конформационного перехода, вопреки уравнению (15) наблюдается существенное падение скорости полимеризации. Иными словами, кинетическое поведение системы оказывается связанным с кооперативным структурным превращением матрицы.

В этом смысле представляет также интерес кинетика полиреакции в присутствии полиметакриловой кислоты*. На рис. 14 представлена зависимость приведенной скорости процесса от pH-среды. Правая ветвь экспериментальной кривой, соответствующая высоким значениям pH хорошо укладывается на теоретическую зависимость, построенную по уравнению (15). Однако в области низких значений pH наблюдается резкое отклонение, которое по всей вероятности, связано с конформационным превращением полиметакриловой кислоты, т. е. со скачкообразным изменением структуры матрицы и ее адсорбционных характеристик.

* По данным М. В. Ульяновой.

Заключение

В этой статье подробно рассмотрен один из немногих известных сейчас конкретных примеров матричного синтеза макромолекул. Исследования в области матричных полиреакций пока еще находятся в начальной стадии. Поэтому, вероятно, еще преждевременно говорить об их будущих практических приложениях. Существенно, однако, что в ряде случаев матричная полимеризация приводит к образованию достаточно жестких макромолекулярных комплексов, проявляющих свойства упорядоченных кооперативных систем. Важнейшее из этих свойств — резкое обратимое изменение характеристик (растворимости, способности к набуханию, сорбционной способности и т. п.) в очень узком интервале изменения условий (рН, температуры, состава среды и т. п.). Подобные системы обычно труднее получить путем смешения двух заранее приготовленных полимеров: в последнем случае, как правило, контакты между макромолекулами возникают случайно, что приводит к образованию «замороженных» неупорядоченных глобул из взаимно проникающих макромолекулярных клубков. Именно этим обстоятельством обусловлена представляемаяся сегодня наиболее реальной практической ценность матричных полиреакций, как средства получения двухкомпонентных упорядоченных систем, построенных из кооперативно взаимодействующих макромолекул, ассортимент которых, конечно, может быть неограниченно расширен.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
2. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикеева, J. Polymer Sci., C16, 1079, 1967.
3. В. А. Кабанов, J. Pure and Appl. Chem., **15**, 391, 1967.
4. В. А. Кабанов, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 25.
5. О. В. Каргина, М. В. Ульянова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 340, 1967.
6. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 925, 1968.
7. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, А. Н. Гвоздецкий, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, т. 2, стр. 381.
8. Л. Д. Наркевич, О. В. Каргина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A12**, 1817, 1970.
9. Е. Осада, А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **191**, 399, 1970.
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, **160**, 604, 1965.
11. Т. И. Патрикеева, Т. Е. Нечаева, М. И. Мустафаев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 332, 1967.
12. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 1618, 1968.
13. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fitch, Polymer Preprints, **2**, 652, 1970; J. Polymer Sci. (в печати).
14. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fitch, J. Polymer Sci. (в печати).
15. J. C. Salamone, B. Snider, W. L. Fitch, Macromolecules (в печати).
16. В. А. Петровская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A12**, 1645, 1970.
17. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, изд-во «Химия», 1966, стр. 77.

**THE MECHANISM OF MATRIX SYNTHESIS
OF POLYMER-POLYMERIC SALT COMPLEXES**

V. A. Kabanov, O. V. Kargina, V. A. Petrovskaya

S u m m a r y

Matrix synthesis is a process in which macromolecules previously introduced into the reaction system form other macromolecules which are chemically and physically complementary to the initial macromolecules. In several cases orientated polycomplexes were obtained, formed from mutually interacting chains. One of the few known concrete uses of matrix synthesis, the synthesis of poly-1,4-pyridine diethyl salts (ionene) from high molecular polyacids is examined in detail. A study of the kinetics of this reaction leads us to suggest a kinetic scheme which is in good agreement with the experimental data. In our work it was also shown that the reaction is sensitive to changes in the structure of the matrix. This example is just one case of matrix synthesis which is undoubtedly interesting as a means of preparing two component oriented systems from mutually interacting macromolecules. Many other systems of course can be prepared by matrix synthesis.
