

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (B) XIV

1972

№ 2

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:547.821

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА

Глубокоуважаемый редактор!

Радикальная полимеризация мономеров, содержащих ионогенные группы, характеризуется рядом особенностей, существенно отличающихся от классических закономерностей радикальной полимеризации [1, 2]. В частности, скорости гомополимеризации ионизующихся мономеров и состав сополимеров при их сополимеризации зависят от сольватирующей способности растворителя. Можно было предполагать, что подобное влияние растворителя, до сих пор изученное только на примере реакций полимеризации по ионному механизму, связано с ролью ионной пары в молекуле мономера и растущем радикале, состояние которой меняется в зависимости от реакционной среды. Для исследования влияния природы растворителя на элементарные акты радикальной полимеризации ионизующихся мономеров нами были определены константы скорости полимеризации 1, 2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфата (ДМВПМС) в абсолютном и 50 об. % водном метаноле. Скорости инициирования определяли методом ингибирования (в качестве ингибитора использовали стабильный иминоксильный радикал), константы скорости роста и обрыва (k_p и k_o) определяли методом «врачающегося сектора» [3]. Расчет констант проводили с учетом линейного обрыва [4], так как порядок скорости полимеризации в обоих растворителях равен 0,6. Полученные данные приведены ниже.

Элементарные константы скорости полимеризации ДМВПМС (концентрация мономера 1,33, инициатора — 10^{-3} моль/л·сек, $\lambda_{\max} = 365 \text{ мк}, 23^\circ$).

Растворитель	CH ₃ OH	CH ₃ OH : H ₂ O (1 : 1)
$v \cdot 10^6$, моль/л·сек	4,5	2,2
k_p , л/моль·сек	1100 ± 400	200 ± 90
$k_o \cdot 10^{-6}$, л/моль·сек	60 ± 13	3 ± 1

Видно, что при переходе от абсолютного к водному метанолу как константа роста, так и константа обрыва заметно снижаются. Эти данные подтверждают представления о влиянии состояния ионной пары на элементарные константы. При переходе к более сольватирующему растворителю проявляется электростатическое отталкивание как между мономером и радикалом, так и между концами радикалов. Кроме того, как это следует из сопоставления полученных данных и результатов сополимеризации этого мономера с 2-метил-5-винилпиридином (МВП) [2], состояние ионной пары оказывается на поляризации электронного облака в растущем радикале. Константа присоединения радикала ДМВПМС к мономеру МВП при переходе от абсолютного метанола к водному возрастает более чем на порядок,

что, очевидно, является следствием изменения поляризующей способности бокового заместителя в результате большей сольватации противоиона.

Таким образом, изменение состояния ионной пары в мономере и радикале позволяет управлять элементарными константами роста и обрыва цепи при полимеризации ионизующихся мономеров.

Поступило в редакцию
17 VIII 1971

B. P. Георгиева, M. B. Лачинов,
B. П. Зубов, B. A. Кабанов

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
2. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 190, 1128, 1970.
3. G. M. Burnett, H. W. Melville, Technique of Organic Chemistry. v. 8, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, part II, London — New York, 1963, p. 1107.
4. G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., A221, 37, 41, 1954.

УДК 541.64:547.458.82

СИНТЕЗ КЕТОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Получение окисленной целлюлозы, содержащей кетогруппы, представляет большой научный и практический интерес. Высокая реакционная способность кетогрупп дает возможность перейти к различным производным смешанных полисахаридов. Однако до настоящего времени отсутствуют методы получения продуктов окисления целлюлозы, содержащих кетогруппы у вторичных углеродных атомов. Имеется лишь одна работа [1], в которой сообщено о получении кетоцеллюлозы в которой, однако, окисление осложнено образованием метилтиометилового эфира целлюлозы.

Известно [2], что при окислении вторичных спиртов хлорбензотриазолом образуются кетоны. Эта реакция была использована нами для получения кетоцеллюлозы, содержащей кетогруппы у вторичных углеродных атомов. С целью блокирования первичных групп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы была проведена реакция тритиирования. Полученную тритицеллюлозу (степень замещения по Тг-группам 1,08) использовали в качестве исходного продукта. Реакция тритицеллюлозы с хлорбензотриазолом в среде метиленхлорида протекала в гомогенной среде при температуре кипения в течение 2 час. Содержание кетогрупп в продукте реакции, определенное гидроксиламинным методом [3], соответствовало степени замещения 0,8.

В ИК-спектре продуктов реакции отчетливо наблюдалась полоса поглощения 1735 см^{-1} (группа $\text{C}=\text{O}$). Образование в процессе окисления хлорбензотриазолом кетогрупп, а не диальдегидной группировки (как при периодатном окислении) было подтверждено исследованием состава полученных препаратов: после обработки продуктов реакции NaClO_2 последние не содержали карбоксильных групп.

Поступило в редакцию M. K. Белякова, Л. И. Суконник, Л. М. Лушина,
11 X 1970 L. С. Гальбрах, З. А. Роговин

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bredereck, Tetrahedron Letters, 23, 695, 1967.
2. C. W. Rees, R. C. Stott, Chem. Comm., 21, 1305, 1968.
3. А. В. Оболенская, В. П. Щеголов, Г. Л. Аким, Э. Л. Аким, Практические работы по химии древесины и целлюлозы, изд-во «Лесная пром-сть», 1965, стр. 347.