

УДК 541.64:547.539.212'222.1

ОБ ЭФФЕКТЕ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ В РЕАКЦИИ  
КВАТЕРНИЗАЦИИ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА  
БЕНЗИЛХЛОРИДОМ

О. В. Ноа, В. П. Торчилин, А. Д. Литманович,  
Н. А. Платэ

Исследована кинетика кватернизации поли-4-винилпиридина бензилхлоридом и найдены индивидуальные константы скорости реакции:  $k_0 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_1 = k_2 = 1,7 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек. По найденным значениям констант методом Монте-Карло рассчитаны функции композиционного распределения продуктов кватернизации, которые хорошо описывают экспериментальные данные, полученные методом гель-хроматографии. Возможность описания кинетики и композиционной неоднородности одним и тем же набором констант  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  позволяет сделать вывод об определяющей роли эффекта соседних звеньев в изученной реакции.

В последние годы многими авторами усиленно разрабатывается теория полимераналогичных реакций с эффектом соседа. При этом можно выделить три основных направления теоретических исследований: описание кинетики полимераналогичных реакций [1–7], распределения последовательностей непрореагировавших и прореагировавших звеньев в продуктах реакции [8–10] и композиционной неоднородности этих продуктов [11, 12].

Разработка теоретического аппарата, включающего перечисленные пункты, дает возможность судить о механизме конкретных полимераналогичных реакций. Так, если кинетическая кривая, композиционная неоднородность и распределение звеньев, рассчитанные для одного набора индивидуальных констант  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  (константы скорости замещения для функциональных групп, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседа соответственно), хорошо совпадают с экспериментальными данными, это может служить сильным аргументом в пользу того, что специфика исследуемой реакции определяется именно эффектом соседа. Несовпадение расчетных данных по любой из перечисленных функций с экспериментом будет, очевидно, указывать на наличие каких-то других эффектов.

К сожалению, экспериментальный материал, накопленный в этой области, крайне невелик [13–15], и такое сопоставление ни для каких конкретных реакций не проводили. Поэтому те немногие данные, которые могут быть сопоставлены с результатами теоретического расчета, представляются весьма ценными для проверки и дальнейшего развития теории.

В данной работе приводится пример такого сопоставления для реакции кватернизации поли-4-винилпиридина (ПВП) бензилхлоридом.

Функции композиционного распределения продуктов реакции при разных средних степенях превращения, рассчитанные по константам, определенным из кинетических кривых, сравниваются с данными, полученными экспериментально методом гель-хроматографии.

ПВП получали анионной полимеризацией 4-винилпиридина в ТГФ в вакууме при  $-60^\circ$  с использованием в качестве катализатора бензилизопропилкалия [16]. Полученный ПВП подвергали фракционированию методом дробного осаждения из ме-

танола этилацетатом, после чего среднюю фракцию еще раз фракционировали на колонке «сефадекс Г-100». Молекулярный вес полученной узкой фракции, определенный вискозиметрически [17], составляет 42 000, по методу светорассеяния — 48 000. ЯМР-спектроскопическое исследование полимера показало, что в его состав входит 59% синдиотриад, 5% изотриад и 36% гетеротриад \*.

Алкилирование ПВП бензилхлоридом проводили в вакууме при  $10^{-4}$  тор и 60° в смеси нитрометана и метанола (6 : 1 по объему) при 10-кратном мольном избытке бензилхлорида в запаянных ампулах. Кинетическая кривая алкилирования представлена на рис. 1, а. Содержание непрореагировавших пиридиновых групп α определяли спектрофотометрически [18] и методом сжигания с последующим анализом на хлор [19].

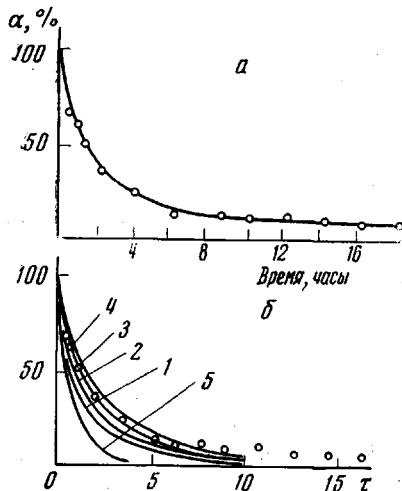


Рис. 1

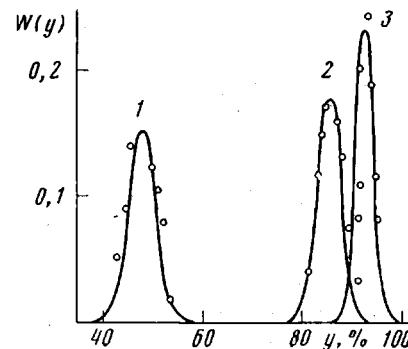


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\alpha$  от времени (а) и безразмерного времени при  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 0,3$  (1);  $1 : 0,6 : 0,3$  (2);  $1 : 0,3 : 0,3$  (3);  $1 : 0,2 : 0,3$  (4) и  $1 : 1 : 1$  (5); точки — экспериментальные данные (б)

Рис. 2. Функции композиционного распределения  $W(y)$  ( $y=100-\alpha$ ) продуктов кватернизации ПВП при  $y=48$  (1); 85,5 (2) и 92,5% (3). Точки — экспериментальные данные; кривые — расчет методом Монте-Карло

Композиционную неоднородность образцов частично алкилированного ПВП с разной средней степенью превращения определяли методом гель-хроматографического фракционирования на колонке «сефадекс Г-100». Разделение образцов по составу в этих условиях основано на том, что макромолекулы одной степени полимеризации, но с разным числом заместителей имеют различные конформации и размеры [20].

Фракционировали образцы частично алкилированного ПВП со средними значениями  $\bar{a}=52, 14,5$  и  $7,5\%$ .

На основании имеющихся литературных данных [21] можно предположить, что на скорость кватернизации оказывает влияние замедляющий эффект соседних проалкилированных групп, т. е. в этом случае  $k_0 \geq k_1 \geq k_2$ .

Если реакция протекает с замедлением, то можно считать, что на начальной стадии функциональные группы превращаются только с константой  $k_0$ , которую тогда можно определить по начальному наклону кривой зависимости  $\alpha$  от времени [22]. Найденное таким образом значение  $k_0$  оказалось равным  $5,8 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек.

Если считать, что на участке кинетической кривой вплоть до 85%-ной конверсии определяющим является эффект соседа и учесть, что при замедляющем эффекте в области конверсий ~80% практически все непрореагировавшие группы окружены с обеих сторон прореагировавшими [22], то можно предположить, что в этой области конверсий реакция протекает с константой скорости  $k_2$ . Определенное по этому участку значение  $k_2$  оказалось равным  $1,7 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек, т. е.  $k' = k_2/k_0 \approx 0,3$ .

\* Результаты получены Г. М. Луковкиным.

Константа  $k_1$  была подобрана по результатам решения кинетического уравнения Маккарри [7] на ЭВМ при варьировании  $k=k_1/k_0$  в диапазоне 0,2–1. Как видно из рис. 1, б, наилучшее совпадение с экспериментом дает теоретическая кривая, рассчитанная при  $k'=k=0,3$ . На этом рисунке  $\alpha$  представляется как функция безразмерного времени  $\tau$  ( $\tau=k_0 t'$ , где

$$t' = \int c(t) dt; \quad c(t) - \text{текущая концентрация бензилхлорида}. \quad \text{Отметим,}$$

что сопоставление экспериментальных данных с кривой, рассчитанной для  $k'=k=1$ , еще раз подтверждает правильность предположения о замедляющем действии соседних прореагировавших групп.

По полученным из кинетической кривой константам  $k_0=5,8 \cdot 10^{-4}$  и  $k_1=k_2=1,7 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек ( $k_0 : k_1 : k_2 \approx 1 : 0,3 : 0,3$ ) методом Монте-Карло [11, 12] были рассчитаны функции композиционного распределения при средних степенях превращения, соответствующих экспериментально исследованным образцам.

Как видно из рис. 2, совпадение при  $\bar{\alpha}=52$  и 14,5% вполне удовлетворительно — теоретические кривые хорошо описывают экспериментальные данные. В случае, когда средняя конверсия равна 92,5% ( $\bar{\alpha}=7,5\%$ ), композиционное распределение, полученное экспериментально, уже, чем рассчитанное теоретически. В этой же области конверсий наблюдается расхождение и в кинетических кривых. Как видно из рис. 1, а, начиная примерно с 85%-ного превращения, реакция резко замедляется. Наблюдавшееся ранее резкое падение приведенной и характеристической вязкости и электрофоретической подвижности в этой области [16] позволяет предполагать наличие конформационного перехода, затрудняющего дальнейшее алкилирование.

Таким образом, расхождение в композиционных распределениях еще раз подтверждает предположение о том, что при степенях превращения, больших 85%, появляется какой-то новый фактор, существенно влияющий на ход реакции.

На основании полученного совпадения композиционного распределения следует полагать, что при конверсиях, меньших 85%, из возможных эффектов, присущих полимераналогичным реакциям, для реакции кватернизации ПВП в изученных условиях определяющую роль играет именно эффект соседа.

Кроме того, совпадение данных по кинетике и композиционной неоднородности дает основание для расчета по полученным из кинетических данных значениям  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  параметров распределения последовательностей алкилированных и неалкилированных звеньев при разных средних степенях превращения. Отметим, что для продуктов кватернизации ПВП такие данные пока не могут быть получены экспериментально.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову за интерес к работе и ценные замечания.

Московский государственный университет  
им М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
20 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Keller, J. Chem. Phys., 37, 2584, 1962.
2. T. Alfrey, Jr., W. G. Lloyd, J. Chem. Phys., 38, 318, 1963.
3. C. B. Arends, J. Chem. Phys., 38, 322, 1963.
4. J. B. Keller, J. Chem. Phys., 38, 325, 1963.
5. L. Lazage, J. Chem. Phys., 39, 727, 1963.
6. D. A. McQuarrie, J. P. Metague, H. Reiss, Biopolymers, 3, 657, 1965.
7. D. A. McQuarrie, J. Appl. Prob., 4, 413, 1967.
8. А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Н. Б. Васильев, А. Л. Тoom, II Международная конференция по химическим превращениям полимеров, Братислава, 1971, секция Б., стр. 56.
9. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, XXIII Международный конгресс по чистой и прикладной химии, т. 8, Бостон, 1971, стр. 123.

10. E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, XXIII International congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, 1971, v. 1, p. 418.
11. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., A11, 2204, 1969.
12. А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Europ. Polymer J. Suppl., 1969, 517.
13. E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, Makromolek. Chem., 139, 1, 1970.
14. E. G. Bramé, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2051, 1971.
15. T. Saito, J. Matsumura, S. Hayashi, Polymer J., 1, 639, 1970.
16. В. П. Торчиллин, Диссертация, 1972.
17. A. J. Boues, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 22, 463, 1956.
18. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
19. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967.
20. P. Flodin, J. Chromatogr., 5, 103, 1961.
21. R. M. Fuoss, M. Watanabe, B. D. Coleman, J. Polymer Sci., 48, 5, 1960.
22. C. B. Arends, J. Chem. Phys., 39, 1903, 1963.