

заимствованы из работы [2]; для этой группы материалов авторами экспериментов указывались значения $\lambda_{\text{эфф}}$, но отсутствовали сведения об удельной теплоемкости и плотности компонентов, поэтому последние определялись на основании данных других авторов [3, 4].

Сопоставление расчетных (по уравнению (4)) и экспериментальных значений $\lambda_{\text{эфф}}$ в области рассмотренных содержаний низкомолекулярных добавок дает значения: 0,373 и 0,328 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$ для ПС + 10% талька; 0,489 и 0,578 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$ при 293° К для ПС + 22% талька; 0,893 и 0,810 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$ при 280° К для ПЭ + 19% Al_2O_3 соответственно. Согласно формуле Maxwella — Эйкена, для этих композиций имеем 0,224; 0,297; 0,662 $\text{вт}/\text{м}\cdot\text{град}$.

Ровенский государственный педагогический институт
им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию
17 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Чудновский, Теплофизические характеристики дисперсных материалов. Физматгиз, 1962, стр. 51.
2. Сб. Тепло- и массоперенос и тепловые свойства материалов, «Наука и техника», 1969, стр. 114.
3. Ю. С. Липатов, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
4. Дж. Кэй, Т. Лэби, Таблицы физических и химических постоянных, Физматгиз, 1962.

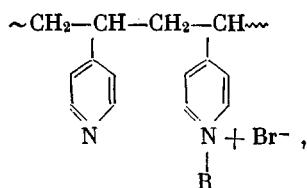
УДК 541.64 : 547.582

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ЧАСТИЧНО Н-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА 3-НИТРО- 4-АЦЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

С. Г. Стародубцев, Ю. Э. Кириш, В. А. Кабанов

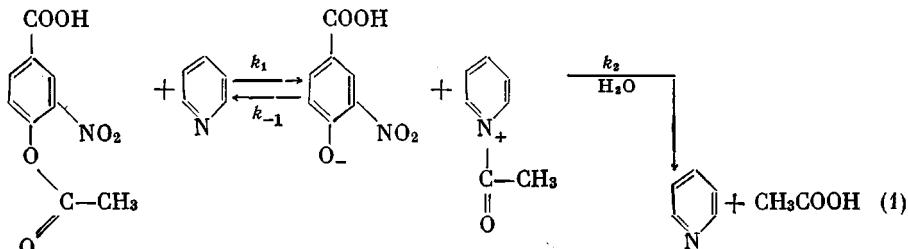
Известно, что в растворах полиэлектролитов противоионы концентрируются в окрестности макромолекулярных клубков. Это явление в ряде случаев может быть использовано для ускорения реакций, протекающих с участием ионов. В данной работе было исследовано влияние величины заряда и длины гидрофобных фрагментов макромолекул, а также природы и концентрации низкомолекулярной соли на каталитическую активность свободных пиридиновых звеньев частично N-алкилированных производных поли-4-винилпиридина (ПВП) в реакции гидролиза 3-нитро-4-ацетоксибензойной кислоты (НАБК) в водных растворах.

Для получения производных ПВП была использована фракция с молекулярным весом 40 000 [1]. Синтез ПВП, частично N-алкилированного этил-, бутил- и гексилбромидом, а также бромуксусной кислотой, проводили как в работе [2]; состав полимеров определяли как описано в [2]. Структуру продукта неполного алкилирования ПВП можно представить формулой



где $R = C_2H_5$ (ПЭ), $n-C_4H_9$ (ПБ), $n-C_6H_{13}$ (ПГ) и CH_3COOH (ПБК). Кинетику гидролиза НАБК изучали спектрофотометрическим методом на спектрометре «Specord UV-Vis» (ГДР) при $\lambda = 412 \text{ нм}$ в *трис*-НВг- $NaBr$ или *трис*- CH_3COOH -буфере.

Известно, что гидролиз активированных сложных эфиров уксусной кислоты в присутствии нуклеофильных реагентов пиридинового ряда протекает через образование промежуточного соединения N-ацилпиридиния [3]



В случае НАБК и полимерного катализатора 3-нитро-4-оксибензоат анион, выделяющийся на первой стадии, способен эффективно ингибировать реакцию 1 путем взаимодействия с ацилпиридинием [4]. Для того чтобы обратная реакция заметно не влияла на скорость образования этого аниона, пиридиновые звенья полимера вводили в большом избытке по сравнению с субстратом. Установленный факт ингибирования реакции 3-нитро-4-оксибензоатным анионом, специально вводимым для этой цели, служил доказательством того, что гидролиз действительно протекает в соответствии со схемой 1. В качестве меры активности пиридиновых звеньев в полимерах была использована величина эффективной константы скорости второго порядка реакции образования 3-нитро-4-оксибензоатного аниона k_1 , т. е. начальная скорость, отнесенная к концентрации неалкилированных пиридиновых звеньев в реакционной системе и концентрации субстрата.

На рис. 1 приведена зависимость k_1 от доли алкилированных звеньев ПВП β с боковыми фрагментами различного строения. Во-первых, величина k_1 не зависит от длины бокового углеводородного фрагмента. Это свидетельствует о том, что боковые группы не оказывают стерических препятствий для подхода молекул субстрата к пиридиновым кольцам цепи. Кроме того, отсутствие влияния длины боковых групп на величину k_1 , по-видимому, свидетельствует также об отсутствии производительной сорбции молекул эфира на углеводородных фрагментах полимера в результате гидрофобных взаимодействий.

Во-вторых, зависимость k_1 от β имеет «колоколообразный» вид с максимумом при $\beta = 60\%$. Величина k_1 для алкилсодержащих полимеров оказывается выше, чем для низкомолекулярного аналога — 4-этилпиридина ($k_1 = 0,3 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$). Возрастание k_1 при увеличении β до 60% может быть объяснено концентрированием анионов субстрата вблизи активных групп полимерного катализатора в результате электростатических взаимодействий. Действительно, как видно из рис. 1, нейтрализация положительных зарядов пиридиновых групп полимерного катализатора карбоксилат анионами в ПВП, алкилированном бромуксусной кислотой,

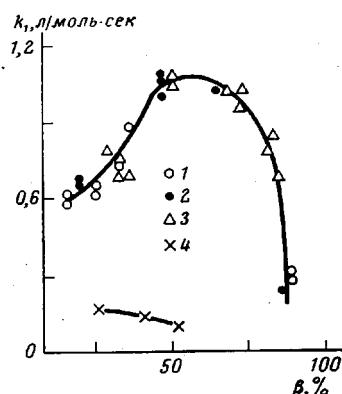


Рис. 1. Зависимость k_1 от β для реакции гидролиза НАБК, катализируемой ПЭ (1), ПБ (2), ПГ (3) и ПБК (4). Концентрация свободного основания $[Py] = 10^{-3}$; $[НАБК] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{л}$; *трис*-НВг-буфера — $10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$; 25°

снимает эффект возрастания k_1 при увеличении β . Активность пиридиновых групп в этом случае оказывается меньше, чем у аналога, и уменьшается с ростом β .

Наблюдаемое падение удельной активности нуклеофильных звеньев полимерного катализатора при больших значениях β не согласуется с естественным соображением о том, что увеличение плотности заряда на макромолекулах должно приводить к увеличению концентрации противоионов вблизи реакционноспособных пиридиновых групп и, следовательно, к возрастанию k_1 .

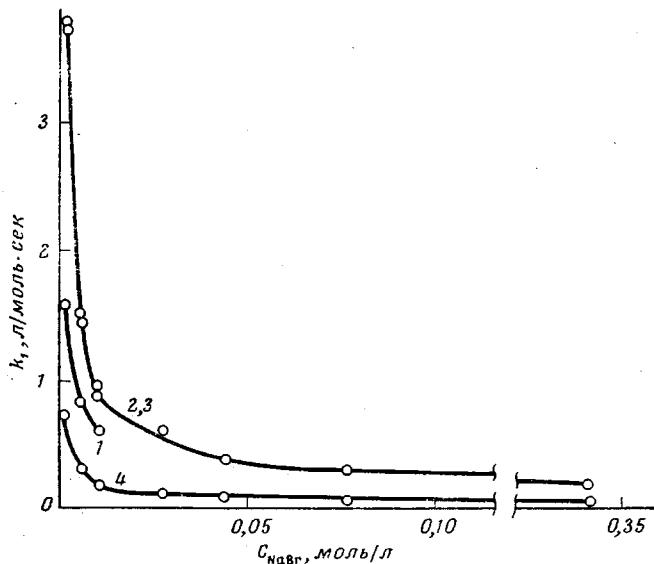


Рис. 2. Влияние концентрации NaBr на величину k_1 для ПБ с $\beta = 20$ (1), 47 (2), 70 (3) и 86% (4). $[\text{Py}] = 10^{-3}$; $[\text{НАБК}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; трист-HBr-буфера — 10^{-2} моль/л; 25°

Аналогичный эффект уменьшения реакционной способности пиридиновых и имидазольных групп полимерных катализаторов в реакциях с заряженными органическими субстратами при больших плотностях заряда на макромолекулах был отмечен в работе [5] и следует из результатов работы [6].

Можно было бы допустить, что указанное падение активности полимеров вызвано конформационными переходами, происходящими в макромолекулах из-за увеличения сил электростатического отталкивания между заряженными сегментами цепи. Однако вискозиметрические измерения в водных растворах соответствующих полимеров в присутствии низкомолекулярных солей не выявляют каких-либо особенностей на кривых зависимости приведенной вязкости от β [4].

На рис. 2 показана зависимость k_1 от концентрации NaBr в растворе полимерного катализатора с бутильными группами при различных β . Видно, что повышение концентрации низкомолекулярной соли резко понижает активность ПБ. Этот результат можно объяснить тем, что бромид-анионы вытесняют анионы НАБК из микроокружения заряженной полимерной цепи, выступая, таким образом, в качестве конкурентного ингибитора по отношению к субстрату. Существенно, что отмеченное выше падение k_1 наблюдается при всех исследованных концентрациях NaBr .

Для объяснения причин этих явлений обратимся к результатам физико-химического изучения исследуемых полимеров. В работе [4] было показано, что увеличение степени алкилирования ПВП приводит к росту приведенной вязкости, растворимости и устойчивости растворов полимеров

к действию осадителей вплоть до $\beta = 40 - 60\%$. Дальнейшее увеличение степени алкилирования приводит к падению растворимости полимеров, уменьшению критической концентрации высаливания и прекращению роста приведенной вязкости водно-солевых растворов полимеров. Эти результаты были объяснены в работе [4] связыванием или «конденсацией» противоионов внутри заряженных полимерных клубков, происходящей в растворах при достижении критической плотности заряда на макроионах [7]. Было показано также, что бромидионы специфически связываются исследуемыми поликатионами, в то время как органические моноанионы, например ацетат, неспецифически [4].

Эти факты позволяют предположить, что причиной падения активности пиридиновых колец в реакции с анионами органического субстрата является то, что при больших плотностях заряда на полимере происходит избирательное связывание бромидионов, в то время как анионы субстрата вытесняются из областей, призывающих к полимерной цепи.

Для проверки этого предположения была изучена активность полимерных катализаторов, у которых бромидионы с помощью анионообменной смолы «дауэкс-1» были заменены на ацетатионы. На рис. 3 показана зависимость k_1 от β для полимеров с обмененными противоионами в *трис*- CH_3COOH -буфере. Для сравнения приведена зависимость k_1 от β для исходных полимеров в *трис*- HBr -буфере. Видно, что в первом случае вместо «коло-колообразной» зависимости k_1 от степени алкилирования наблюдается монотонный рост k_1 с увеличением плотности заряда на полимере. Сами значения k_1 оказываются при этом существенно выше, чем для полимерных катализаторов в растворах, содержащих бромидионы, и могут на два порядка превышать величину k_1 для низкомолекулярного аналога — 4-этилпиридина.

Таким образом, причиной падения активности катализатора при больших степенях алкилирования служит возрастание ингибирующей способности бромидионов с ростом β . Можно предполагать, что, начиная с $\beta = 40 - 60\%$, бромидионы прочно связываются с цепью макроиона, а органические противоионы субстрата при этом вытесняются в диффузную часть ионной атмосферы полимерного катализатора.:

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Boyes, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 22, 463, 1956.
2. С. Г. Стародубцев, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Докл. АН ССР, 213, 105, 1973.
3. W. P. Jencks, M. Gilchrist, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2622, 1968.
4. С. Г. Стародубцев, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A16, 2260, 1974.
5. R. L. Letsinger, T. J. Savereide, J. Amer. Chem. Soc., 84, 114, 3122, 1962.
6. C. D. Overberger, J. C. Salamone, Account Chem. Res., 2, 217, 1969.
7. A. Katchalsky, Pure Appl. Chem., 26, 327, 1971.

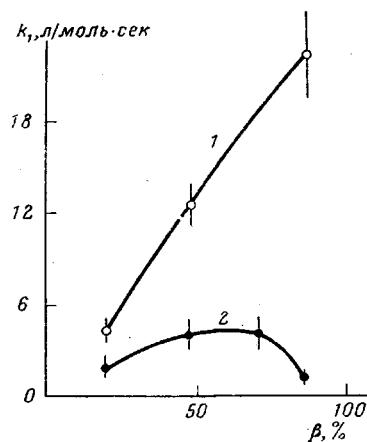


Рис. 3. Зависимость k_1 от β для ПБ с ацетатионами в 10^{-3} моль/л *трис*- CH_3COOH -буфере (1) и для ПБ с бромидионами в 10^{-3} моль/л *трис*- HBr -буфере (2). $[\text{Ру}] = 10^{-3}$, $[\text{НАБК}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 25°