

5. И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунихес, А. А. Радугина, Докл. АН СССР, 222, 1357, 1975.
 6. А. И. Куриленко, И. Г. Никулина, Н. Х. Файзи, Высокомолек. соед., 8, 1180, 1966.
 7. И. Г. Никулина, Ю. А. Чикин, Н. Х. Файзи, В. И. Луховицкий, О. Ф. Татаренко, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1973, № 5, 15.
 8. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 196.
 9. Ю. А. Чикин, В. А. Сидоров, Е. Н. Табалин, А. Г. Носова, Пласт. массы, 1975, № 7, 20.
 10. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
 11. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 2313, 1970.
 12. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., А14, 600, 1972.
-

УДК 541.64 : 547.38

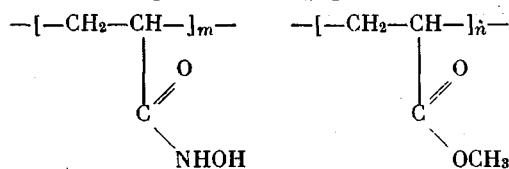
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

В. Я. Стацевич, Р. И. Кац, М. А. Соколовский

В последние годы появилось большое количество работ, посвященных катализу гидролиза сложных эфиров полимерными катализаторами (ПК). С этой целью были изучены имидазолсодержащие полимеры [1], производные поливинилпиридина [2], полиэтиленимина [3] и др.

Представляло интерес изучить каталитические свойства высокомолекулярных соединений, содержащих гидроксамовую группу, поскольку известно, что низкомолекулярные гидроксамовые кислоты обладают каталитической активностью в реакциях гидролиза сложных эфиров [4].

В качестве объекта исследования были выбраны сополимеры акрилгидроксамовой кислоты с метиловым эфиром акриловой кислоты (ПМАГ), структуру которых можно представить формулой



где отношение $m / (m + n)$ варьировало в пределах 0,07—0,96.

Сополимеры ПМАГ получали действием гидроксиамина — основания на полиметилакрилат с $M = 10^6$ при комнатной температуре в смеси растворителей бензол — метанол [5]. ПМАГ с различной степенью гидроксамирования получали, варьируя количество вводимого в реакцию гидроксиамина (1,5—4,0 M на звено полиметилакрилата) и время реакции (10—150 час.). Для аналитической оценки состава полученных сополимеров использовали спектрофотометрический метод определения гидроксамовой группы по образованию окрашенных комплексов с Fe^{3+} [6] и элементный анализ. Использовавшиеся в работе субстраты получали по описанным методам: *n*-нитрофенилацетат (НФА) — по методу [7], 1-метил-2-(*n*-ацетоксистирил)хинолинийодид (ХАСМИ) — [8], 3-нитро-4-ацетоксибензойная кислота (НАБК) — [9].

Гидролиз субстратов изучали при 25° в 0,01 M буфере *tris*-HCl. Ионную силу раствора доводили до 0,01 добавлением NaCl. ПМАГ вводили в реакционную смесь в водном растворе, субстраты — в виде раствора в абсолютном ацетонитриле (концентрация ацетонитрила в пробе 0,5 об.-%). О скорости каталитического гидролиза субстратов судили по нарастанию оптической плотности раствора по сравнению с раствором, не содержащим ПМАГ. Измерения проводили на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с использованием фиолетового (для НФА и НАБК) или зеленого (для ХАСМИ) светофильтров в термостатированных кюветах с толщиной слоя 5 см.

Таблица 1

Каталитическая активность ПМАГ со степенью гидроксамирования 71%
 (Условия опытов: буфер — *тристохлорамин*-HCl, $[S]_0=0,5-1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 8,5, 25°, $\mu=0,02$)

Формула субстрата	Шифр субстрата	k_{II} , л/моль·сек	$k_{II}^*/k_{спонт}$
	НФА	0,69	6,9
	ХАСМИ	1,35	33,7
	НАБК	0,37	4,9

* $k_{II} = w_0/[E]_0[S]_0$, где w_0 — скорость гидролиза при $t = 0$; $[E]_0$, $[S]_0$ — исходные концентрации гидроксамовых звеньев и субстрата.

** $k_{II}^* = k_{II}$ при $[E]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 2

Зависимость каталитической активности ПМАГ от степени гидроксамирования (СГ)

(Условия опытов: буфер *тристохлорамин*-HCl, субстрат — ХАСМИ, $[S]_0=10^{-4}$ моль/л, 25°, pH 8,5, $\mu=0,02$)

СГ, мол. %	Каталитическая активность	
	k_{II} , л/моль·сек	$k'_{II} = k_{II}/CG \cdot 100$
7,0	0,03	0,39
13,0	0,09	0,71
21,5	0,20	0,93
30,0	0,30	1,00
42,5	0,54	1,27
60,0	1,33	2,21
96,0	2,70	2,81
	4,30	4,30

Каталитическая активность ПМАГ была изучена в отношении ряда сложных эфиров, отличающихся структурой хромогенного радикала и наличием или отсутствием электрического заряда в молекуле (табл. 1). Сравнение каталитической активности ПМАГ в отношении отрицательно заряженного (НАБК), нейтрального (НФА) и положительно заряженного (ХАСМИ) субстратов показывает, что в этом ряду каталитический эффект возрастает, достигая максимума в случае ХАСМИ.

Приведенные данные свидетельствуют о значительной роли электростатических взаимодействий в каталитической эффективности ПМАГ, что подтверждается также характером pH-зависимостей (рис. 1). При повышении pH от 7,5 до 9,0 (соответственно, при повышении концентрации гидроксамат-анионов) каталитическая активность ПМАГ в отношении

Рис. 1. Зависимость катализитической активности ПМАГ (СГ = 71%) от pH
Субстрат: НАБК (1), НФА (2), ХАСМИ (3);
буфер *tris*-HCl; $\mu = 0,02$; 25° ; $[S]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$
моль/л

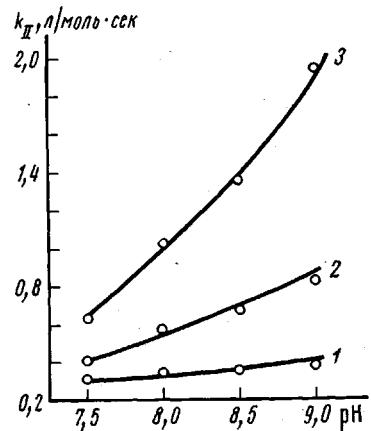


Рис. 1

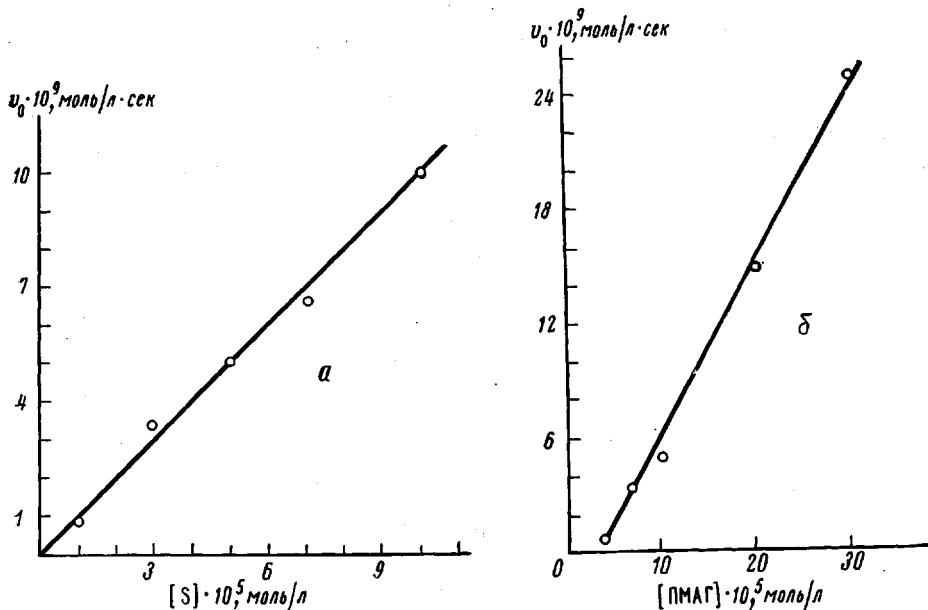


Рис. 2

ХАСМИ возрастает в ~ 3 раза, тогда как в случае НАБК она почти не зависит от pH.

Исследование скорости катализитического гидролиза ХАСМИ при различных концентрациях субстрата и ПК показало, что эти зависимости имеют линейный характер (рис. 2).

Представляло интерес сравнить катализитическую активность ПМАГ с различным содержанием гидроксамовых групп (табл. 2). Очевидно, что по мере возрастания степени гидроксамирования возрастает не только «валовая» катализитическая активность ПК (k_{II}), но и активность каждой гидроксамовой группы (k_{II}^*). Это явление можно объяснить, по-видимому, тем, что повышение содержания в сополимере звеньев с ионогенными гидроксамовыми группами, вследствие взаимного отталкивания последних, приводит к разворачиванию полимерной глобулы в водном растворе, облегчая подход субстрата к активным центрам — гидроксамовым группам.

Следует отметить, что сравнение ПК данного класса с низкомолекулярным аналогом — пропангидроксамовой кислотой — показывает не-

сколько более высокую катализитическую эффективность низкомолекулярной гидроксамовой кислоты в реакции гидролиза ХАСМИ. Это, вероятно, вызвано неравнозначностью доступностью активных центров в ПК для подхода субстрата.

Поступила в редакцию
6 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Overberger, R. C. Glowaky, P. H. Vandewyer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6008, 1973.
2. A. A. Рахнянская, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 212, 889, 1973.
3. J. M. Klotz, G. P. Royer, J. S. Scarpa, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 263, 1971.
4. R. Hershfield, M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1376, 1972.
5. W. Kern, R. C. Schulz, Angew. Chemie, 69, 153, 1957.
6. Sh. Hestrin, J. Biol. Chem., 180, 249, 1949.
7. F. D. Chattaway, J. Chem. Soc., 1931, 2495.
8. С. Върбанова, Научн. труды Выш. ветеринарномед. ин-та, 19, 261, 1968.
9. C. G. Overberger, T. St. Pierre, N. Vorcheimer, J. Lee, S. Jaroslavsky, J. Amer. Chem. Soc., 87, 296, 1965.

УДК 541.64 : 547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРМЕТИЛГЕНТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Л. А. Гаврикова

Полимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана изучена мало. Описан синтез этого соединения и упоминается о его полимеризации [1, 2]; наряду с другими смешанными циклотетрасилоксанами проведена полимеризация этого соединения в присутствии серной кислоты [3].

В настоящей работе исследована катионная полимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана и его сополимеризация с октаметилциклотетрасилоксаном с целью получения полимеров с различным

Таблица 1

Сополимеризация хлорметилгентаметилциклотетрасилоксана (M_1)
с октаметилциклотетрасилоксаном (M_2)

Состав исходной смеси, моли	M_1	M_2	Количество H_2SO_4 , вес. %	T, °C	Состав сополимера, моли	
					m_1	m_2
	1	1	0,6	50	1,0	1
	1	1	0,8	60	1,12	1
	1	1	0,8	96	1,26	1
	2	1	0,8	60	2,17	1
	2	1	8,0	60	2,11	1

содержанием хлорметильных групп для дальнейшей модификации полиметилсилоксановых каучуков.

Полимеризацию проводили в массе в присутствии 0,8 вес. % серной кислоты при 60°. Была исследована зависимость выхода и вязкости полимера от времени полимеризации. При изучении кинетики полимеризации был использован метод ГПХ. Было найдено, что за первые 1,5 часа реак-