

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1977

УДК 541(64+127+183.12)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ

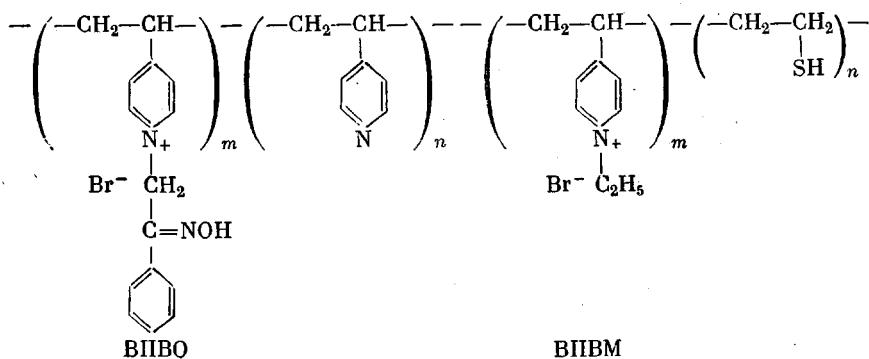
Стародубцев С. Г., Кабанов В. А.

Изучена кинетика реакций ацилирования сложными эфирами оксимных и меркаптогрупп алкилированных производных поли-4-винилпиридина в свободном состоянии и в комплексах с полиакрилат- и полиметакрилат-анионами. При образовании полиэлектролитных комплексов (ПЭК) происходит эффективное ингибирование реакций функциональных групп поликатионов с нейтральными, анионными и катионным субстратами. Реакция регенерирования ацилированных меркаптогрупп имидазолом также ингибируется поликислотами. Кроме того, образование ПЭК сопровождается увеличением степени протонирования функциональных групп поликатионов. Обнаруженный эффект замедления указанных реакций при образовании ПЭК объясняется вытеснением молекул низкомолекулярных веществ из микрокружения реакционноспособных групп поликатионов полианионами.

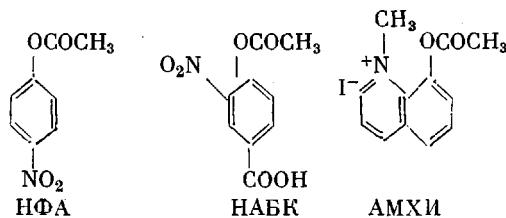
Известно, что противоположно заряженные полиэлектролиты в растворах образуют поликомплексы (ПЭК) [1]. При этом, положение ионизациионного равновесия функциональных групп в результате кооперативного взаимодействия макромолекул может значительно смещаться по сравнению с равновесием в растворах низкомолекулярных аналогов [2]. Не исключено также изменение и других химических свойств функциональных групп, включенных в состав макроионов, образующих поликомплекс.

Мы изучили кинетику реакций ацилирования сложными эфирами оксимных и меркаптогрупп сopolимеров 4-винилпиридина (ВП) с 4-винил-N-фенацилоксимипиридинийбромидом (ВПВО) и N-алкилированного сopolимера ВП с винилмеркаптаном (ВПВМ) в свободном состоянии и в комплексах, образованных этими сopolимерами, с полиакрилат-(ПАК) и полиметакрилат-анионами (ПМАК) в водно-солевых растворах. Кроме того, была изучена кинетика деацилирования меркаптогрупп сopolимера ВПВМ, катализируемая имидазолом.

Синтез и установление состава ВПВО (50% алкилированных звеньев) описаны в [3]. ВПВМ получали радикальной сopolимеризацией ВП с винилтиоацетатом [4]. Сopolимер исчерпывающе алкилировали этилбромидом (отсутствие полосы валентных колебаний неалкилированных пиридиновых колец в ИК-спектре сopolимера при 1600 см^{-1}). Деацилирование меркаптогрупп осуществляли путем обработки сopolимера в течение 40 мин. 0,1 н. NaOH при 20°. Содержание винилтиоацетатных групп (2–4%) оценивали из ИК-спектров по соотношению интенсивностей полос поглощения пиридиновых колец и карбонильных групп (1695 см^{-1}). Определение содержания регенерированных меркаптогрупп проводили по методу Эллмана в 0,02 н. *трист*-*HCl* буфере при pH 8,0 — реакцией с 5,5'-дитио-бис-(2-нитро)бензойной кислотой (ДТНБ) [5]. Строение сopolимеров ВПВО и ВПВМ может быть представлено следующими формулами:

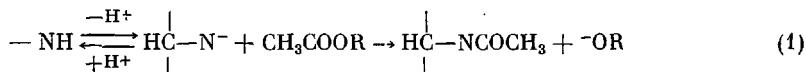


Молекулярные массы поликислот, полученных радикальной полимеризацией в бензоле, составляли $\bar{M}_v = 1,1 \cdot 10^6$ (ПМАК) и $5,3 \cdot 10^5$ (ПАК). ВПВО был получен из фракционированного поли-4-винилпиридина (ПВП) с $\bar{M}_v = 6,8 \cdot 10^5$. Характеристическая вязкость сополимера ВПВМ в 92%-ном этаноле составила $0,15 \text{ д.л./г.}$ В качестве ацилирующих агентов были использованы *n*-нитрофенилацетат (НФА), 3-нитро-4-ацетоксибензойная кислота (НАБК) и 8-ацетокс-*N*-метилхинолинийиодид (АМХИ).



Кинетику реакции изучали спектрофотометрически при $\lambda=400$ (НФА, НАБК) и 440 нм (АМХИ) на спектрофотометре «Hitachi-124». Водорастворимые ПЭК получали добавлением к разбавленному раствору поликатиона в буфере при перемешивании раствора натриевой соли поликислоты ($0,1\text{ моль/л}$) до концентрации $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}\text{ моль/л}$.

Как известно, реакция ацилирования сложными эфирами оксимных и меркаптогрупп протекает с анионными формами последних



Здесь N – соответствующий нуклеофил, $-OR$ – фенолят-анион. Дальнейший распад образующегося ацилпроизводного не протекает в случае ацилоксима и протекает с пренебрежимо малой скоростью при $pH < 10$ для ацилмеркаптана в сополимерах.

Значения $k_{\text{аф}}$ реакций ацилирования оксимных и меркаптогрупп сополимеров ВП сложными эфирами *

Сополимер	Субстрат			pK_a
	НАБК	НФА	АМХИ	
ВПВО	>200	90±5	-	8,8 [3]
ВПВМ	60±5	0,75±0,1	-	7,8

* Условия реакции: концентрация сополимеров — 10^{-3} — $3 \cdot 10^{-4}$, субстратов — 10^{-4} — $3 \cdot 10^{-3}$, триглицеридов — $2 \cdot 10^{-2}$, NaOH — $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, CH_3COOH , рН 8,0, 25°. В опытах с ПВМ добавляли $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л трилонка Б.

В таблице приведены эффективные значения констант скоростей второго порядка $k_{\text{аф}}$ ($\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$) реакций ацилирования оксимных и тиольных групп в поликатионах: $k_{\text{аф}} = (v_u - v_c)/c_{\text{NCS}}$, где v_u — измеренная начальная

скорость, v_c — скорость спонтанного гидролиза, c_N и c_S — концентрации нуклеофила и субстрата соответственно.

Как и следовало ожидать, притяжение поликатионами молекул анионного субстрата приводит к возрастанию значений k_{eff} . В то же время отталкивание катионов АМХИ макромолекулами снижает скорость ацилирования ниже значения скорости спонтанного гидролиза. В таблице приведены также значения $\text{p}K_a$ функциональных групп, определенные в работе [3] и в настоящей работе из pH -зависимостей начальных скоростей реакций ацилирования (рис. 1). Константы диссоциации оксимных и меркаптогрупп в указанных сополимерах оказываются значительно выше

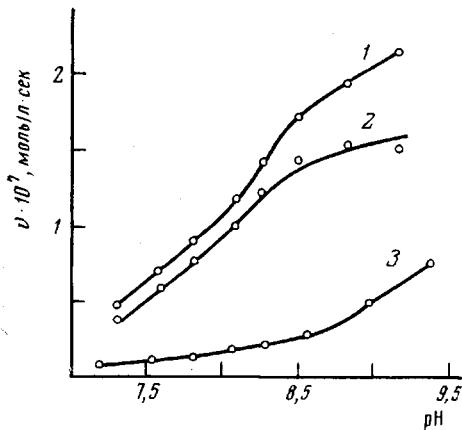


Рис. 1

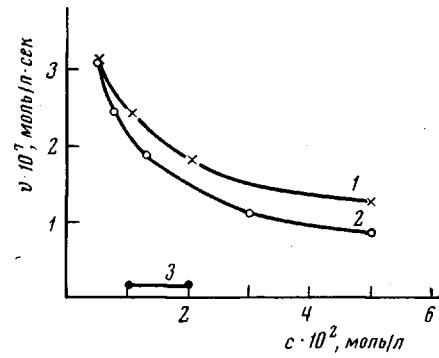


Рис. 2

Рис. 1. pH -Зависимость начальной скорости выделения 3-нитро-4-оксибензоата в присутствии сополимера ВПВМ со свободными (1) и ацилированными (3) меркаптогруппами; 2 — рассчитанная кривая, точки кривой 2 — разность экспериментальных кривых 1 и 3. Условия реакции: $[\text{SH}] = 1,28 \cdot 10^{-5}$, $[\text{НАБК}] = 2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{трилон С}] = 2 \cdot 10^{-2}$, $[\text{NaOH}] = 3 \cdot 10^{-2}$, $[\text{трилон Б}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; CH_3COOH , 25° .

Рис. 2. Зависимость скорости выделения 3-нитро-4-оксибензоата от концентрации ацетата (1), хлорида (2) и полиакрилата натрия (3) при распаде НАБК в присутствии ВПВМ. Условия реакции: $[\text{SH}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $[\text{НАБК}] = 10^{-4}$, $[\text{трилон-С-CH}_3\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{трилон Б}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{pH } 8,05$, 25° .

констант диссоциации низкомолекулярных аналогов, что объясняется электростатическим влиянием положительных зарядов макромолекул [3, 4].

Комплексование поликатионов с полianiонами в растворе практически полностью ингибирует реакции ацилирования оксимных и меркаптогрупп в интервале $\text{pH } 8,0—9,0$ независимо от знака заряда сложного эфира. В присутствии ПЭК скорости выделения соответствующих фенолов оказываются близки к скорости спонтанного гидролиза субстратов.

Прежде чем обсуждать возможные механизмы ингибирования полianiонами указанных реакций, рассмотрим имеющиеся в литературе данные о структуре полизелектролитных комплексов. Показано, что при смешении растворов солей поликатионов и полianiонов между ними происходит образование солевых связей, причем процесс этот носит кооперативный характер. Из частиц образующихся комплексов вытесняются низкомолекулярные противоионы, а сами частицы представляют собой относительно рыхлые образования, включающие, как правило, значительные количества растворителя [2].

В нашем случае при приготовлении ПЭК соблюдали следующие условия. Во-первых, ММ полianiонов значительно превышала ММ поликатионов; во-вторых, в растворе ПЭК присутствовал 10–20-кратный мольный избыток звеньев полianiона; в-третьих, концентрация поликатионов не превышала величины порядка 10^{-3} моль/л. При этом удавалось полу-

чить ПЭК, не выпадающие в осадок в условиях кинетических опытов. Естественно предположить, что растворимость указанных ПЭК обусловлена наличием избыточного анионного окружения в окрестности поликатионов, образующих солевые связи с полианионами.

Обнаруженный факт ингибирования реакций ацилирования оксимных и меркаптогрупп в ПЭК может быть связан с электростатическим влиянием полианиона, а также со стерической недоступностью функциональных групп поликатиона для молекул субстратов. Наличие анионного окружения вблизи реакционноспособных групп должно приводить к вытеснению молекул анионного субстрата из частиц ПЭК. В этом случае

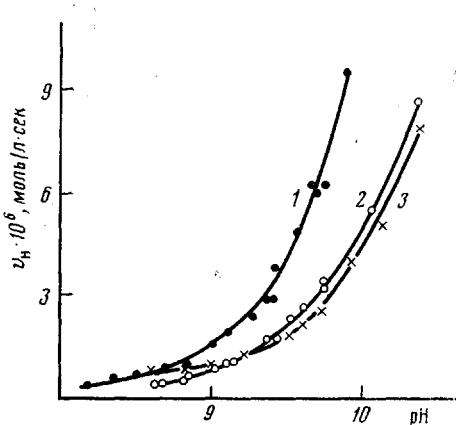


Рис. 3

Рис. 3. pH-Зависимость начальной скорости гидролиза АМХИ в присутствии ВПВО (1), поликомплекса ВПВО с ПАК (2) и ПАК (3). Условия реакции: концентрация оксимных групп — $8,9 \cdot 10^{-5}$, ПАК — 10^{-2} , АМХИ — 10^{-4} , боратного буфера — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. NaOH, HCl, 25°

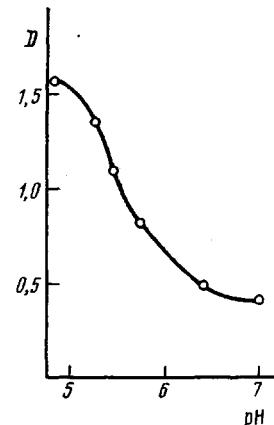


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора ПВП от pH. Концентрация ПВП — $2,5 \cdot 10^{-4}$, ПАК — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CH_3COOH , 25°

действие полианиона аналогично действию низкомолекулярных анионов, которые выступают в роли конкурентных ингибиторов по отношению к молекулам НАБК (рис. 2), однако кооперативное взаимодействие полионов в ПЭК, по-видимому, значительно усиливает это ингибирующее действие поликислот.

В работе [3] было показано, что реакция оксимных групп сополимеров ВПВО с незаряженными молекулами НФА также ингибируется низкомолекулярными анионами. Так, например, увеличение концентрации ацетата натрия в растворе от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л приводит к падению скорости ацилирования в 1,3–1,8 раза. Причиной этого, по-видимому, является дестабилизация переходного состояния реакции из-за ослабления электростатического взаимодействия отрицательно заряженных атомов кислорода в переходном состоянии с пиридиниевыми катионами полимера [3]. В случае полианиона это ингибирующее действие выражено в десятки раз сильнее, что, вероятно, обусловлено кооперативным взаимодействием макромолекул в ПЭК.

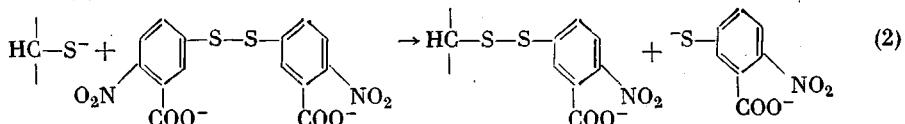
Изучение pH-зависимости скорости распада катионного субстрата в присутствии поликомплексов ВПВО с ПАК показал, что скорость выделения фенола вплоть до pH 10,0 близка к скорости, измеренной в присутствии свободной ПАК, и остается даже ниже скорости, измеренной в растворах свободного ВПВО (рис. 3). Этот результат свидетельствует о том, что анионное микроокружение в ПЭК не приводит к существенному увеличению концентрации молекул катионного субстрата вблизи реакционноспособных оксимных групп ВПВО.

Электростатическое влияние полианиона может проявляться также в смещении величин pK_a функциональных групп поликатиона.

На рис. 4 приведена зависимость оптической плотности раствора ПВП в 45%-ном водном метаноле от pH в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л поликарбоната натрия. Оптическая плотность измерена при $\lambda=257$ нм, т. е. в максимуме поглощения непротонированных и протонированных пиридиновых звеньев (коэффициенты экстинкции равны 1700 ± 100 и 3800 ± 100 соответственно). Видно, что при подкислении раствора концентрированной уксусной кислотой происходит резкое возрастание оптической плотности раствора в интервале pH 6,5–5,0. Последнее обусловлено, с одной стороны, образованием осадка ПЭК, с другой — протонированием пиридиновых звеньев ПВП в комплексе. В то же время степень протонирования свободного ПВП в этих условиях не превышает 0,1% (pK_a^0 3,5 [6]).

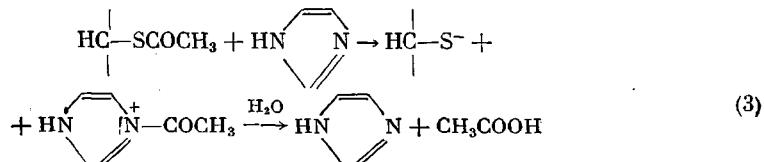
Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод, что наличие вблизи поликатиона сильно взаимодействующих с ним анионных звеньев поликислот облегчает протонирование функциональных групп положительно заряженного полимера. Это должно привести к уменьшению доли реакционноспособных непротонированных нуклеофильных групп и к уменьшению скоростей соответствующих реакций. Указанный эффект может, в частности, обуславливать ингибирующее действие полианионов в реакции меркаптогрупп ВПВМ с НФА, которая оказывается нечувствительной к изменению ионной силы раствора.

Наряду с электростатическим влиянием полианионов возможно их влияние на скорость диффузии молекул субстратов к активным центрам поликатионов. Для решения вопроса о том, является ли диффузия молекул субстратов лимитирующей стадией исследованных реакций ацилирования, была изучена кинетика взаимодействия меркаптогрупп сополимера ВПВМ с ДТНБ



Оказалось, что как для свободных, так и для связанных с ПАК поли катионов реакция (2) протекает практически мгновенно; даже в том случае, когда частицы ПЭК в реакционной системе агрегировали, о чем свидетельствовало помутнение раствора (относительно высокие концентрации ВПВМ), 2-нитро-5-меркаптобензойная кислота успевала образовываться за время смешения компонентов (~5 сек.). При этом количество образовавшегося ароматического тиола соответствовало количеству регенированных меркаптогрупп сополимера, определенному в отсутствие ПАК. Таким образом, диффузия низкомолекулярных веществ к функциональным группам указанных ПЭК протекает со значительно более высокими скоростями, чем реакция этих групп со сложными эфирами.

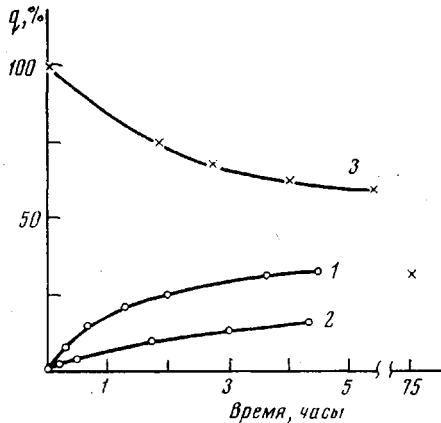
Рассмотрим далее вопрос о том, в какой степени образование ПЭК влияет на протекание реакций между незаряженными молекулами низкомолекулярных соединений и функциональными группами полимерной цепи. Примером такой реакции является взаимодействие ацилированных меркаптогрупп ВПВМ с имидазолом



На рис. 5 приведены кинетические кривые образования меркаптогрупп по реакции (3) для свободного и связанного в комплекс с ПАК полика-

тиона. Обработка кинетических данных в этом случае затруднена из-за того, что концентрация меркаптогрупп в растворе с течением времени уменьшается (по-видимому, из-за окисления их кислородом воздуха). Тем не менее, из рис. 5 видно, что начальная скорость реакции (3) оказывается в 4 раза выше, когда сополимер не входит в состав ПЭК. Этот результат может быть объяснен исключением молекул имидазола из микророкружения тиолацетатных групп звеньев ПАК или молекулами воды,

Рис. 5. Кинетические кривые реакции деацилирования SH-групп кватернизованного сополимера ВП с винилтиолацетатом имидазолом для свободного (1) и связанного с ПАК поликатиона (2). Концентрация имидазола — 10^{-1} моль/л, HCl, pH 8,0, 25°; 3 — кинетическая кривая превращения меркаптогрупп сополимера ВПВМ в 10^{-2} моль/л трис-HCl буфере (pH 8,0) при стоянии на воздухе. За 100% принятая концентрация SH-групп, измеренная в растворе сразу после проведения реакции деацилирования меркаптогрупп щелочью



взаимодействующими с ионогенными группами ПЭК. В пользу последнего предположения свидетельствует тот факт, что увеличение степени кватернизации ПВП бромуксусной кислотой, т. е. введение в макромолекулы гидратированных бетаиновых звеньев, приводит к резкому падению скорости реакции пиридиновых звеньев полимера с НФА из-за вытеснения неполярных молекул НФА из гидратной оболочки полибетамина [7].

Таким образом, образование ПЭК в растворах противоположно заряженных макромолекул приводит к резкому уменьшению скоростей нуклеофильных реакций функциональных групп поликатионов с указанными низкомолекулярными соединениями. Обнаруженный эффект, по-видимому, связан с тем, что образование ПЭК сопровождается уменьшением локальных концентраций субстратов в частицах ПЭК. Отсюда возникают возможности использования реакций образования ПЭК для избирательной защиты функциональных групп полиэлектролитов от нежелательных химических взаимодействий со средой.

Авторы выражают благодарность А. А. Рахнянской за предоставление образца оксимсодержащего полимера.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Michaels, R. Miekka, J. Phys. Chem., 65, 1765, 1961.
2. А. Б. Зезин, В. А. Рогачева, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
3. Yu. E. Kirsh, A. A. Rahnanskaya, G. M. Lukovkin, V. A. Kabanov, Europ. Polymer J., 10, 393, 1974.
4. С. Г. Стародубцев, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 227, 156, 1976.
5. G. L. Ellman, Arch. Biochem. Biophys., 82, 70, 1959.
6. Yu. E. Kirsh, O. P. Komarova, G. M. Lukovkin, Europ. Polymer J., 9, 1405, 1973.
7. S. G. Starodubtzev, Yu. E. Kirsh, V. A. Kabanov, Europ. Polymer J., 10, 739, 1974.