

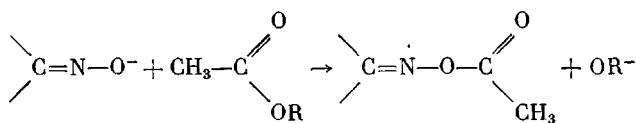
УДК 541(64+127):547(82+388.4)

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ
4-ВИНИЛПИРИДИНА И АКРОЛЕИНОКСИМА В РЕАКЦИИ
СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ**

Лебедева Т. С., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А.

Изучена кинетика реакции ацилирования оксимной группы в сополимере 4-винилпиридинина и акролеиноксима. В отличие от низкомолекулярного аналога кинетика реакции полимерного оксими не подчиняется простому кинетическому уравнению; наблюдается уменьшение эффективной константы скорости по ходу реакции. Этот эффект удовлетворительно описывается в рамках формальной кинетики «полихроматических» реакций и связан с наличием широкого распределения оксимных групп по активности в зависимости от локальной структуры макромолекулы.

Ранее было показано [1], что константы скорости нуклеофильного расщепления активированных сложных эфиров диссоциированными оксимными группами тройных сополимеров (СП-О) акролеиноксима с 4-винилпиридином (4-ВП) и четвертичным 4-винилпиридинием

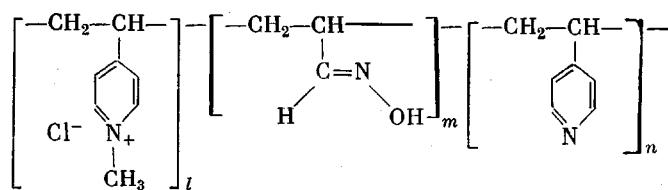


в аналогичных условиях значительно выше (на 3 порядка), чем константы скорости той же реакции с участием соответствующего мономерного оксими. «Полимерный эффект» был приписан существенному снижению pK_a оксимной группы в сополимере по сравнению с мономерным аналогом звена ($\Delta pK_a \approx 3,0$), не сопровождающему естественным для низкомолекулярных реагентов падением нуклеофильности сопряженного аниона [2].

Настоящая работа посвящена детальному изучению кинетических особенностей этой реакции с целью выяснения механизмов, ответственных за «макромолекулярный» эффект в реакционной способности.

В качестве исходных продуктов для получения указанных полимерных реагентов использовали бинарные сополимеры 4-ВП с акролеином. Последние синтезировали радикальной сополимеризацией мономеров, инициированной ДАК в ДМФ при 60° в отсутствие воздуха (конверсия около 10%). Содержание альдегидных групп в трижды пересажденных сополимерах устанавливали с помощью оксимного титрования [3] и спектроскопии ЯМР исчерпывающе оксимиризованных производных в дейтерированном ДМСО. Константы сополимеризации 4-ВП (r_1) с акролеином (r_2), рассчитанные по методу Файнемана — Росса, равны $2,0 \pm 0,2$ и $0,10 \pm 0,03$ соответственно. Были синтезированы сополимеры 4-ВП с различным содержанием акролеина (5, 10, 15, 20%). Частичной кватернизацией пиридиновых колец диметилсульфатом в этаноле при комнатной температуре сополимеры переводили в водорастворимое состояние. Степень кватернизации β (15—95%) определяли методом ИК-спектроскопии [4]. Затем альдегидные группы кватернизированных сополимеров превращали в оксимные [1]. Полученные продукты дialisировали против водного раствора NaCl в течение нескольких дней для удаления низкомолекулярных примесей и замены противоионов CH_3SO_4^- на противоионы Cl^- .

Структуру сополимеров СП-О можно представить следующим образом:



В качестве низкомолекулярного аналога звена, содержащего оксимную группу, использовали изобутиральдоксим (НА), синтезированный из изомасляного альдегида и гидроксиламина и идентифицированный по данным микроанализа (вычислено, %: C 55, N 16, H 10,4; найдено, %: C 54,8, N 15,4, H 10,4), ПМР- и ИК-спектрам. Исследование нуклеофильной реакции СП-О и НА с различными эфирами (таблица) проводили методом кинетической спектрофотометрии нитрофенолятанионов, образующихся в ходе реакции. Скорость расщепления активированных эфиров пиридиновыми группами сополимера не принимали в расчет, поскольку в условиях опытов она гораздо ниже, чем скорость их расщепления оксимодержащими звеньями. Скорость спонтанного гидролиза вычитали из общей скорости накопления продукта реакции.

Сравнение нуклеофильности наиболее активных центров в сополимере (12% оксимных, 50% пиридиневых звеньев) и оксимной группы в низкомолекулярном аналоге

Субстрат	Формула	$k_{\text{макс.}}$, л/моль·сек	
		СП-О* (±5%)	НА ** (±15%)
<i>n</i> -Нитрофенилацетат	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	36	250
<i>n</i> -Нитрофенилпропионат	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	37	290
<i>n</i> -Нитрофенилбутират	$\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	34	230
<i>n</i> -Нитрофенилвалерат	$\text{C}_4\text{H}_9-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	27	300
<i>n</i> -Нитрофенилдиметилацетат	$\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	18	230
<i>n</i> -Нитрофенилтриметилацетат (НФТМА)	$\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	21	30
НАБК	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	400	260
НТАБК	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{C}-\overset{\text{NO}_2}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	900	30

* $[-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}] = 5 \cdot 10^{-3}$, [эфир] = $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 8,2.

** [НА] = $1,5 \cdot 10^{-3}$, [эфир] = $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 9,0.

Примечание. Условия реакции: $25 \pm 0,1^\circ$, $[\text{триис-}\text{HCl}-\text{NaCl}] = 10^{-2}$ моль/л.

В результате кинетических измерений получали константы скорости реакции псевдопервого порядка $k'_{\text{эф}}$ в условиях $[\text{S}]_0 \gg [\text{E}]$ или $[\text{E}]_0 \gg [\text{S}]$, где $[\text{E}]_0$ — начальная концентрация оксимных групп в полимере, $[\text{S}]_0$ — начальная концентрация эфира. Значения максимальной константы скорости реакции псевдопервого порядка $k'_{\text{макс.}}$, характеризующие реакционную способность оксимных групп СП-О в анионной форме, получали из уравнения

$$k'_{\text{макс.}} = k'_{\text{эф}} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right),$$

где K_a — константа диссоциации оксимной группы в СП-О, $[H^+]$ — концентрация протонов в растворе. Ввиду того что кинетика реакции оксимных групп сополимеров при $[S]_0 \gg [E]$, как будет показано ниже, не описывается простым кинетическим уравнением, реакционную способность оксимной группы характеризовали константой скорости реакции псевдопервого порядка, полученной путем экстраполяции соответствующей зависимости $\lg \Delta D$ — время к нулевому времени (ΔD — изменение оптической плотности раствора в единицу времени в результате выделения нитрофенола в ходе реакции).

В избытке оксимных групп С—ПО ($[E]_0 \gg [S]$) кинетическая кривая хорошо спрямляется в полулогарифмических координатах $\lg \Delta D$ — время, кроме того, линейная зависимость $k'_{\text{эф}}$ от концентрации оксимных групп для разных субстратов позволяет вычислить эффективную константу скорости реакции второго порядка $k_{\text{ф}} = k'_{\text{эф}}/[E]_0$. Значение максимальной константы скорости второго порядка $k_{\text{макс}}$ вычисляли по формуле, аналогичной формуле (1). Величину $k_{\text{макс}}$ для мономерного аналога рассчитывали из значений начальных скоростей реакций v_0 по формуле

$$k_{\text{макс}} = \frac{v_0}{[S]_0 [E]_0} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

В ходе кинетических исследований было замечено, что полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой реакции сополимера с избытком сложного эфира (субстрата) существенно нелинейна, и наклон ее значительно уменьшается во времени с ростом степени превращения функциональных групп (рис. 1, кривая 1), в то время как подобная зависимость для НА остается линейной (кривая 2). Следовательно, даже при $[S]_0 \gg [E]_0$, кинетика реакции с участием СП-О не описывается простым уравнением реакции псевдопервого порядка

$$d[P]/dt = k_{\text{эф}}'([E]_0 - [P]), \quad (2)$$

где $[P]$ — концентрация образующегося продукта. Реакция ПС-О не подчиняется уравнению (2) как в случае нейтральных, так и в случае заряженных сложноэфирных субстратов. В последнем случае отклонение выражено более резко. В качестве основных объектов исследования были выбраны СП-О, содержащий 12 мол. % акролеиноксимных и 50 мол. % винилциридиниевых звеньев, и 3-нитро-4-ацетоксибензойная кислота (НАБК).

Одна из возможных причин неподчинения реакции с участием СП-О уравнению (2) — ингибирование еще непрореагировавших активных центров полимерного реагента отрицательно заряженным продуктом реакции (3-нитро-4-оксибензойной кислотой). Показано, однако, что при предварительном введении в реакционную систему этого продукта в концентрации, превышающей в 5 раз начальную концентрацию субстрата, скорость реакции практически не изменяется. Поэтому остается предположить, что особенность нуклеофильной реакции СП-О с НАБК обусловлена неодинаковой реакционной способностью оксимных групп в сополимере. Для проверки этого предположения была изучена зависимость $k_{\text{макс}}$ от глубины реакции (рис. 2) путем предварительного ацилирования НАБК определенной доли оксимных групп в СП-О и последующего измерения скорости реакции оставшихся групп при условии $[E]_0 \gg [S]$ и $[S] = \text{const}$. При каждом преацилировании в первую очередь реагируют и «выгорают» наиболее «быстрые» из имеющихся в образце оксимных групп. Поэтому чем больше степень преацилирования, тем меньше полученные значения $k_{\text{эф}}'$ и вычисленные значения $k_{\text{макс}}$. Так, $k_{\text{макс}}$ уменьшается от 180 до 18 л·моль·сек при изменении степени конверсии от 0 до 75%, причем наиболее резкое падение $k_{\text{макс}}$ наблюдается при уменьшении доли прореагировавших центров от 0,004 до 0,1, т. е. лишь весьма незначительная часть от общего числа центров в макромолекуле эффективно вступает в реакцию в условиях опыта.

Известно, что реакционная способность нуклеофильных реагентов обычно коррелирует с их основностью [2]. Однако, как видно из рис. 3, pK_a групп, различающихся по реакционной способности, весьма близки. По-

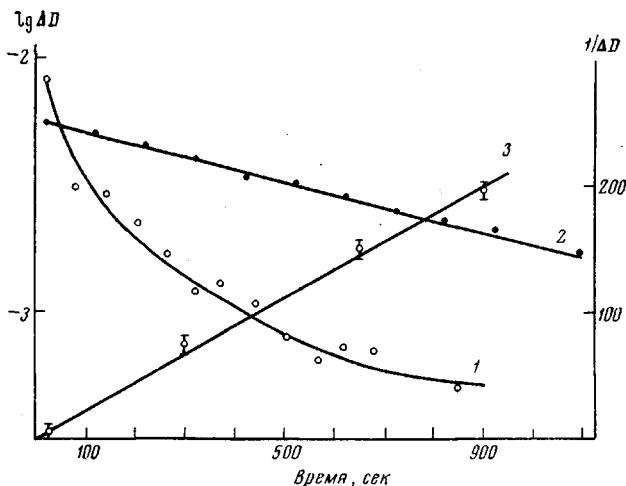


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы зависимости скорости реакции от времени для оксимных групп полимера ($4 \cdot 10^{-6}$ моль/л) с НАБК (10^{-4} моль/л) (1) и низкомолекулярного аналога $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л с тем же эфиrom (10^{-3} моль/л) (2); анаморфоза кривой 1 в координатах обратная скорость — время (3). Условия реакции: $[S]_0 \gg [E]$; $25 \pm 0,1^\circ$; $[\text{трист}-\text{HCl}-\text{NaCl}] = 10^{-2}$ моль/л, рН 8,9

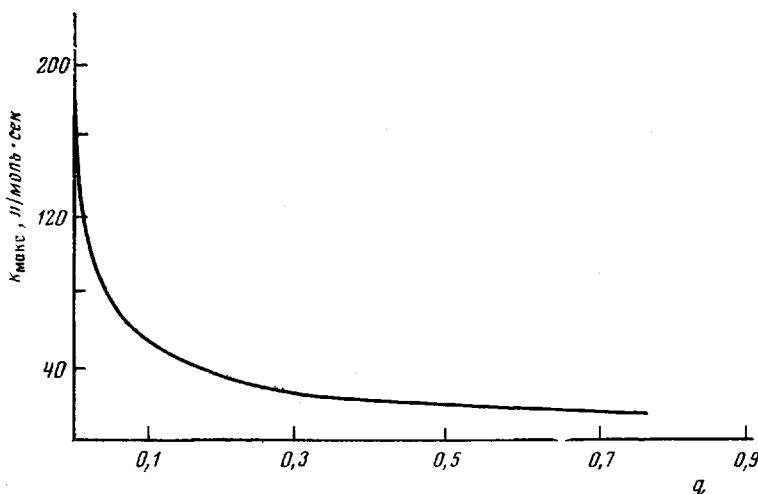


Рис. 2. Зависимость констант скорости реакции ацилирования оксимной группы в полимере от доли прореагировавших оксимных групп q . $[E]_0 \gg [S]$; $25 \pm 0,1^\circ$, $[\text{трист}-\text{HCl}-\text{NaCl}] = 10^{-2}$ моль/л, рН 8,3, $[E]_0 = 3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[S] = 10^{-5}$ моль/л

этому можно предположить, что наблюдаемая дисперсия реакционной способности активных центров в сополимере по отношению к сложному эфиру связана со структурными факторами, которые не влияют на способность этих центров обратимо присоединять протоны. Одним из таких факторов может быть стерическая неэквивалентность окружения оксимных групп, обусловленная конфигурационной изомерией в основной цепи. Из работы [5] известно, что поли-4-ВП, полученный по радикальному механизму, содержит 49% синдио-, 45% гетеро-, 6% изо-триад. Можно представить, что в зависимости от конфигураций у третичных псевдоасимметрических атомов углерода звеньев основной цепи, примыкающих к альдоксимному звену, доступность реакционного центра для молекулы

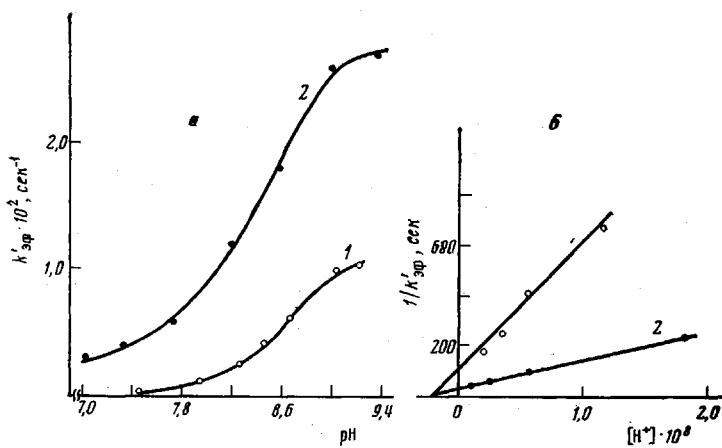


Рис. 3. pH-зависимости скоростей реакции полимера с НАБК при $[S]_0 \gg [E]$ (1) и $[E]_0 \gg [S]$ (2) (а) и их линейные ана-
мorfозы (б). Условия реакции: $25 \pm 0,1^\circ$ [трис-HCl-NaCl] =
 $= 10^{-2}$ моль/л; 1 — $[E]_0 = 6 \cdot 10^{-6}$, $[S]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л,
2 — $[E]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$, $[S]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

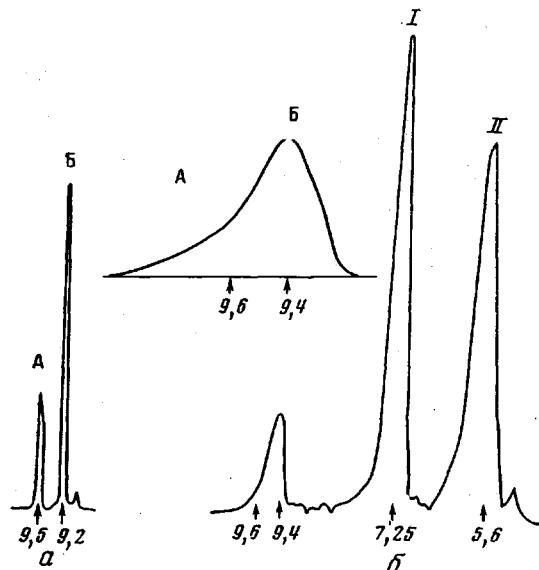
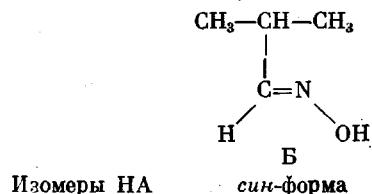
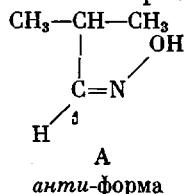


Рис. 4. Спектры ПМР: а — изобутиральдоксима (низкополе-
вая часть), б — сополимера 4-ВП и акролеиноксима в дей-
терированном ДМСО при 30° (внутренний эталон — трет.бу-
тиловый спирт): I — α -протоны кольца, II — β -протоны коль-
ца (даны значения δ , м.д.)

эфира меняется. Кроме того, сама оксимная группа в полимере обладает конфигурационной изомерией



Из спектров ПМР, снятых при 30° , найдено (рис. 4), что 75% оксимных групп изобутиральдоксима в растворе дейтерированного ДМСО нахо-

дятся в *син*-, а 25% в *анти*-форме. Сигнал протона оксимной группы в сополимере заметно несимметричен и с помощью анализа спектра на ЭВМ разложен на два сигнала с почти таким же отношением изомерных форм, как и в НА.

Из сказанного можно заключить, что существует большое число комбинаций структур активного центра, которое, вероятно, приводит к практически непрерывному и достаточно широкому распределению реакционных центров по константам скоростей.

Чтобы описать кинетику реакции при наличии набора констант скорости, можно воспользоваться формально-кинетическим уравнением, выведенным для реакций в неоднородных твердых матрицах [6, 7]. Для реакции псевдопервого порядка с одной константой скорости справедливо обычное уравнение

$$[E] = [E]_0 e^{-k_1[S]t} \quad (3)$$

Если имеется набор констант скорости, то вместо экспоненты можно написать сумму экспонент

$$\begin{aligned} [E] &= \sum_i [E]_{0i} e^{-k_i[S]t} = \\ &= [E]_0 \sum_i \frac{[E]_{0i}}{[E]_0} e^{-k_i[S]t} \end{aligned} \quad (4)$$

и, перейдя от суммы к интегралу, получить выражение

$$[E] = [E]_0 \int_{k_1}^{k_2} e^{-k[S]t} f(k) dk, \quad (5)$$

Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции псевдопервого порядка от концентрации субстратов для оксима в сополимере (10^{-3} моль/л) с *n*-нитрофенил-аптатом (1), НАБК (2), НТАБК (3) и изобутиларльдооксима (10^{-4} моль/л) с НАБК (4). (Условия реакции см. рис. 1)

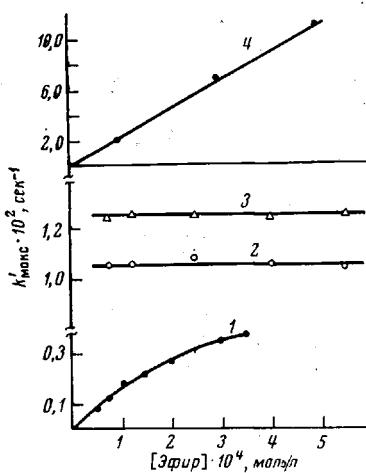
где $f(k)$ — функция распределения центров по константам скорости (т. е. вероятность того, что центр реагирует с данной константой), k_2 и k_1 — соответственно максимальная и минимальная константы скорости в распределении. Для реакций в твердых телах показано [6, 7], что в большинстве случаев эту функцию можно представить в виде

$$f(k) = \frac{1}{k \ln(k_2/k_1)} \quad (6)$$

Качественно подобное распределение гиперболического типа получено и в настоящей работе (рис. 2). Поэтому мы можем использовать именно такую функцию распределения, подставив ее в выражение (5). Дифференцируя уравнение (5) по времени и предполагая, что для минимальной константы скорости на практически регистрируемом участке кинетической кривой выполняется условие $k_1[S]t \ll 1$, получим

$$\Delta D \sim -\frac{d[E]}{dt} = \frac{[E]_0(1-e^{-k_1[S]t})}{t \ln(k_2/k_1)} \quad (7)$$

Если распределение достаточно широкое, то доля центров, реагирующих с максимальной константой скорости k_2 весьма мала, и практически на регистрируемом участке кинетической кривой уже выполняется условие $k_2[S]t \gg 1$. Это условие означает, что время реакции наиболее актив-



ных центров $\tau_2 = 1/k_2[S]$ много меньше времени регистрации первой экспериментальной точки t . Тогда

$$\Delta D \sim -\frac{d[E]}{dt} = \frac{[E]_0}{\ln(k_2/k_1)} \cdot \frac{1}{t} \quad (8)$$

В этом случае скорость реакции должна быть обратно пропорциональна времени, и на рис. 1 (кривая 3) видно, что такая зависимость выполняется с достаточной точностью.

Исследование субстратной зависимости $k_{\text{макс}}$ показало (рис. 5), что константа скорости реакции полимерного оксима в отличие от НА либо

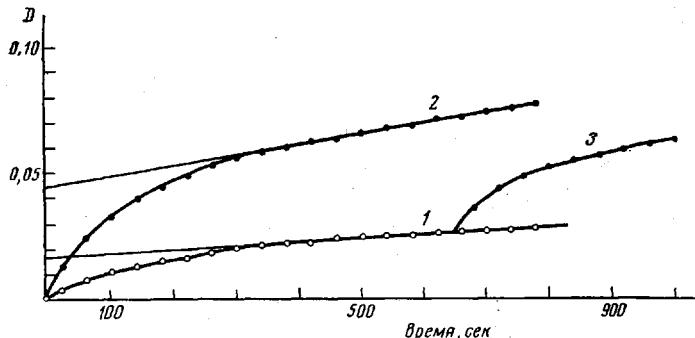


Рис. 6. Кинетические кривые реакции СП-0 ($[E]_0 = 10^{-5}$ моль/л) с ИТАБК (10^{-4} моль/л) (1) и с НАБК (10^{-4} моль/л) (2, 3). (Условия реакции см. рис. 1)

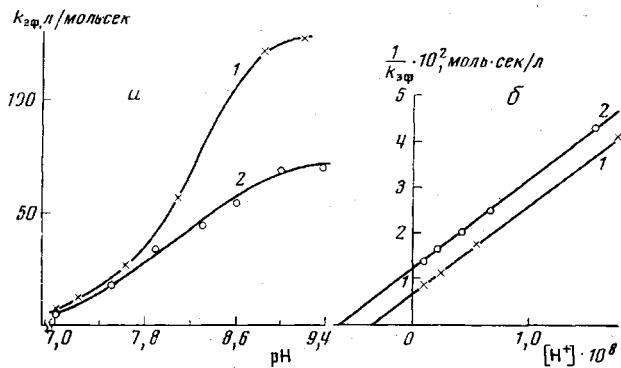


Рис. 7. pH-Зависимости констант скорости реакции сополимеров ($\beta=30\%$), содержащих 5 (1) и 20% (2) акролеиноксимовых звеньев ($2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с НАБК (10^{-5} моль/л) (а) и линейные аноморфозы соответствующих pH-профилей (б). Условия реакции: $[E]_0 \gg [S]$, $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ [трис-HCl-NaCl] = $= 10^{-2}$ моль/л

не зависит от концентрации субстрата, либо эта зависимость характеризуется насыщением.

Действительно, как следует из выражения (8), при широком распределении центров по константам скоростей скорость реакции не зависит от концентрации эфира и определяется только отношением k_2/k_1 , что согласуется с экспериментом для отрицательно заряженных эфиров (рис. 5, кривые 2, 3). Для более узких распределений скорость реакции в соответствии с уравнением (7) зависит от концентрации субстрата, однако эта зависимость насыщается при больших $[S]$. Такая зависимость действительно наблюдается для нейтрального субстрата (кривая 1). Дополнительным свидетельством влияния структурных факторов на реакционную способность оксимной группы в СП-О служит то обстоятельство, что число реагирующих центров, определенное из кинетических кривых в

реакции с анионным субстратом — 3-нитро-4- trimетилацетоксибензойной кислотой (НТАБК), имеющим более «объемный» кислотный остаток, в 3 раза меньше, чем в реакции с менее «объемным» субстратом (НАБК), т. е. около двух третей оксимных групп в СП-О взаимодействуют с более объемным субстратом с пренебрежимо малой скоростью (рис. 6). Существенно выяснить, в какой мере центры, не способные реагировать с НТАБК, доступны молекулам менее «объемных» субстратов. С этой целью СП-О ацилировали НТАБК до достижения предела на кинетической кривой, а затем в реакционную систему добавляли избыток НАБК. Полученные кривые приведены на рис. 6. Видно, что СП-О, исчерпавший свою

способность реагировать с объемным субстратом, легко вступает в реакцию с НАБК. Этот результат может рассматриваться как однозначное доказательство существенного влияния структуры окружения на эффективную реакционную способность оксимных групп полимерного реагента.

Были получены pH-зависимости скорости реакции НАБК с двумя образцами СП-О, характеризующимися одинаковым содержанием кватернизированных пиридиновых ядер (30%), но различающимися содержанием акролеиноксимных звеньев (5 и 20%) (рис. 7). Значения pK_a реагирующих оксиманионов, определенные из этих данных, различаются незначительно (не более чем на 0,2). Вместе с тем в области относительно высоких pH k_{eff} для СП-О-20 (сополимера, содержащего 20 мол. % акролеиноксимных звеньев) оказывается примерно в 2 раза ниже, чем для СП-О-5 (сополимера, содержащего 5 мол. % акролеиноксимных звеньев). Создается впечатление, что при увеличении «концентрации» реакционных центров в макромолекуле эти центры как бы мешают друг другу реагировать. В действительности этот эффект, видимо, обусловлен увеличением доли оксимных групп, находящихся в структурно-неблагоприятном для реакции окружении.

Рис. 8. Влияние концентрации солей на максимальную константу скорости реакции второго порядка сополимера ($[E]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с НАБК (10^{-5} моль/л) в присутствии NaCl (1) и NaBr (2) и с *n*-нитрофенилацетатом (10^{-5} моль/л) в присутствии NaCl и NaBr (3).

Условия реакции: $[E]_0 \gg [S]$,
 $25 \pm 0,1^\circ$, pH 8,2

В действительности этот эффект, видимо, обусловлен увеличением доли оксимных групп, находящихся в структурно-неблагоприятном для реакции окружении.

В таблице приведены характеристики реакционной способности СП-О по отношению к различным сложноэфирным субстратам в сравнении с реакционной способностью низкомолекулярного аналога. Величины $k_{\text{макс}}$ в случае СП-О определены по начальным скоростям реакции в условиях 250-кратного избытка оксимных групп над концентрацией субстратов. Видно, что константы скорости ацилирования оксиманионов СП-О незаряженными нитрофениловыми эфирами гомологического ряда карбоновых кислот от C₁ до C₄ примерно одинаковы и примерно на порядок ниже, чем в случае низкомолекулярного аналога. В случае НФТМА, субстрата с объемной ацильной группой, $k_{\text{макс}}$ для СП-О и низкомолекулярного аналога близки. При этом существенно, что в случае СП-О $k_{\text{макс}}$ остается величиной того же порядка, что и для других субстратов: сближение эффективной реакционной способности НФТМА и других незаряженных субстратов по отношению к макромолекулярному реагенту обусловлено существенно меньшей активностью НФТМА в реакции с низкомолекулярным оксимом. Последнее означает, что полимерный реагент исключает факторы (по всей вероятности, стерические), ответственные за понижение

ную реакционную способность НФТМА по сравнению с другими субстратами, и ставит его как бы «на одну доску» с ними.

Обращает внимание резкое возрастание реакционной способности оксимационов СП-О по отношению к отрицательно заряженным субстратам. Надо полагать, что основная причина активации СП-О в реакции с НАБК и НТАБК заключается в их дополнительном сродстве к положительно заряженным винилпиридиниевым звеням полимерного реагента, окружающим реакционные центры. В пользу этого свидетельствует уменьшение константы скорости реакции СП-О с заряженными субстратами при добавлении в систему низкомолекулярной соли (рис. 8). Поскольку увеличение ионной силы в пределах, указанных на рис. 8, не изменяет константы скорости взаимодействия НАБК и НТАБК с низкомолекулярными оксимационами и поскольку реакция СП-О с незаряженными нитрофенольными эфирами также не чувствительна к добавлению солей, можно с уверенностью говорить о конкуренции анионов НАБК или НТАБК с анионами соли при заселении пространства внутри клубков макрополимеров вблизи реакционных центров. Эффективная константа скорости взаимодействия НАБК с оксимационами СП-О существенно уменьшается при увеличении степени кватернизации содержащихся в них пиридиновых ядер (примерно в 2 раза при увеличении β от 30 до 95%). Такое уменьшение также можно объяснить выталкиванием анионных молекул субстрата из зоны реакции внутри клубка облаком противоинов, плотность которого возрастает с увеличением заряда на макромолекуле.

Характерно, что в случае «объемного» НТАБК стерические затруднения, как и в случае НФТМА, проявляются в аномально низкой константе скорости ацилирования им низкомолекулярных оксимационов (таблица). Полимерный реагент по-прежнему «не замечает» этих затруднений. Последнее в совокупности с проявляющимся в полной мере активирующими влиянием факторов электростатического притяжения НТАБК к полимерной цепи, обусловливает весьма высокую специфичность СП-О по отношению к этому субстрату.

Таким образом, изучение кинетики взаимодействия описанных СП-О с активированными сложными эфирами позволило установить ряд существенных особенностей, отличающих эту группу полимерных реагентов от низкомолекулярных оксимов. Аномально низкие значения pK_a оксимных групп в сополимерах при сохранении ими достаточно высокой нуклеофильности придают СП-О необычайно высокую суммарную активность по отношению к сложноэфирным субстратам в области pH , близких к нейтральным, т. е. в условиях, когда низкомолекулярный аналог реакционноспособного звена практически не вступает в реакцию просто из-за низкого равновесного содержания ионизированной формы. Истинные константы скорости, характеризующие реакционную способность оксимационов СП-О, меняются от звена к звену в пределах макромолекулы, по всей вероятности, из-за структурной неоднородности цепи. Специфика микроокружения реакционных центров в СП-О обуславливает их весьма высокую специфичность по отношению к некоторым из изученных сложных эфиров.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Э. Кирш, Т. С. Лебедева, В. А. Кабанов, *Polymer Letters*, 13, 207, 1975.
2. T. C. Bruice, R. Lapinszki, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2265, 1958.
3. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, «Мир», 1965.
4. К. Вейганд, Г. Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, «Химия», 1969.
5. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A15, 443, 1973.
6. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, *Физика твердого тела*, 14, 1172, 1972.
7. О. Я. Гринберг, А. А. Дубинский, Я. С. Лебедев, *Кинетика и катализ*, 8, 660, 1972.