

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ
ПОЛИ-4-ВИНИЛМЕТИЛПИРИДИННИБРОМИДА В РЕАКЦИИ
АЗОСОЧЕТАНИЯ 2-НАФТОЛ-6,8-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ
С ДИАЗОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ**

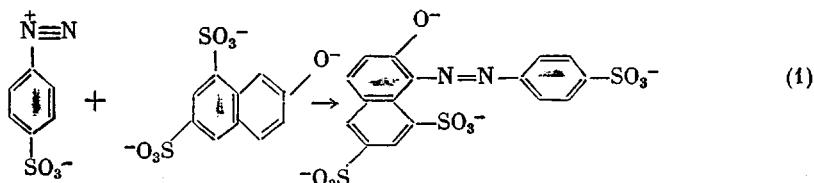
С. Г. Стародубцев

Исследования последних лет показали, что присутствие полиэлектролитов и ионных детергентов в растворах, содержащих способные к диссоциации низкомолекулярные вещества, влияет на положение ионизационного равновесия последних [1, 2]. Представляется возможным использовать это явление для ускорения реакций при условии, что преимущественно образующаяся равновесная форма обладает большей реакционной способностью в выбранном процессе.

В данной работе изучалось влияние поликатиона поли-4-винилметилпиридинийбромида на скорость реакции азосочетания 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты с диазобензолсульфокислотой в водных растворах.

Фракционированный поли-4-винилпироридин (П-4-ВП) с $M_w = 92\,000$ получали радикальной полимеризацией, как описано в [3]. Алкилирование полимера бромистым метилом проводили в метаноле в присутствии 10-кратного мольного избытка бромистого метила при 0° в течение 5 суток. Степень кватернизации полимера, определенная из ИК-спектров, составляла 100% (отсутствие валентных колебаний неалкилированных пиридиновых ядер при 1600 cm^{-1}). Кроме того, в ПМР-спектре этого полимера (П-4-ВПМе-100), снятом в CD_3OD , отсутствовали сигналы протонов неалкилированных пиридиновых ядер. П-4-ВП, частично *N*-алкилированный диметилсульфатом, синтезирован как описано в [4]. Степень кватернизации, определенная методами ИК- и ПМР-спектроскопии, составляла 67% (П-4-ВПМе-67). Сульфаниловую кислоту и монокалиевую соль 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты (НДСК) очищали перекристаллизацией из этанольного и водного растворов соответственно. Диазобензолсульфокислоту (ДБСК) получали добавлением к раствору, содержащему 2 объема 0,1 моль/л HCl и 1 объем 0,1 моль/л сульфоната натрия, одного объема 0,1 моль/л NaNO_2 при 0°. Скорость образования красителя измеряли при 490 nm на спектрофотометре «Сагу-15» при 25°. Распад образующейся диазониевой соли за время проведения измерений не превышал 5%. Добавление полимера в раствор приводило к небольшому (1–5%) уменьшению коэффициента экстинкции получающегося красителя, что было соответствующим образом учтено при расчете скорости реакции. Опыты по равновесному дialisу проводили при концентрации полимера в ячейке $2,5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л и средней концентрации НДСК $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Внутренний объем ячейки 8 мл, наружный — 45 мл, 25°.

Известно, что реакция азосочетания между диазосоединениями и ароматическими спиртами протекает с диссоциированной формой последних [5]



Золлингер [6] показал, что низкомолекулярные производные пиридина являются эффективными общеосновными катализаторами реакции азосочетания, причем в отсутствие стерических препятствий более сильные основания обладают большей катализической активностью.

В предварительных опытах было обнаружено, что оба синтезированных поликатиона (П-4-ВПМе-100 и П-4-ВПМе-67) катализируют реакцию (1). При одинаковой концентрации кватернизированных звеньев поликатионов в растворе ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) скорость реакции (1) в присутствии П-4-ВПМе-67 была в 6,5 раза, а в присутствии П-4-ВПМе-100 — в 5,1 раза выше скорости, измеренной в отсутствие полимерных катализаторов (условия реакции см. в подписи к рис. 1, а).

Из данных ИК- и ПМР-спектроскопии следует, что возможное содержание неалкилированных пиридиновых звеньев в образце П-4-ВПМе-100 не превышает 3–4%, в то же время его катализическая активность оказывается близка к активности поликатиона, содержащего свыше 30% свободных пиридиновых звеньев. Этот результат указывает на то, что последние обладают низкой катализической активностью в реакции (1). Такая малая катализическая активность может быть объяснена низкой основностью пиридиновых групп поликатионов. По данным работы [4], величина pK_a^o свободных пиридиновых групп частично кватернизованного диметилсульфатом П-4-ВП лежит в интервале 3,1–3,6, в то время как величина pK_a низкомолекулярного аналога (4-этилпиридины) равна 6,1. Уве-

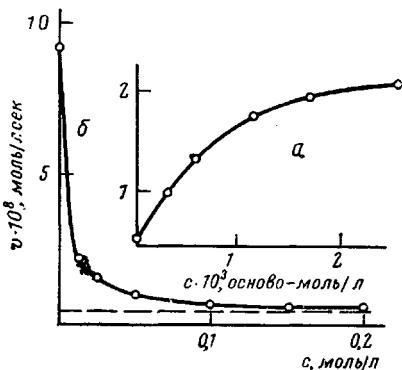


Рис. 1. Зависимость скорости реакции азосочетания ДБСК с НДСК от концентрации П-4-ВПМе-100 (а) и бифталата калия (б)

Концентрация НДСК — 3,7·10⁻⁴ моль/л; ДБСК — бифталата калия — 1,25·10⁻² моль/л (а) и П-4-ВПМе-100 — 2,5·10⁻³ моль/л; pH 5,4; 25°

личение степени кватернизации снижает величину pK_a основных групп полимера.

Таким образом, из приведенных данных можно заключить, что катализическое действие полимерной соли П-4-ВПМе-100 в реакции (1) не может быть объяснено высокой активностью небольшого числа свободных пиридиновых групп, которые, возможно, содержатся в полимере. Поэтому в дальнейшем было предпринято более подробное изучение механизма катализического действия этого полимера.

На рис. 1, а приведена зависимость скорости выделения красителя от концентрации пиридиниевых звеньев полимерной соли. Видно, что она представляет собой кривую с насыщением. Подобный характер зависимости скорости реакции (1) от концентрации полимера может быть обусловлен связыванием дианионов НДСК поликатионами. В этом случае с ростом концентрации поликатиона увеличивается доля связанных молекул НДСК, так что дальнейшее увеличение концентрации полимера не должно сильно влиять на скорость реакции связанных полимерной цепью молекул. Аналогичные кривые были получены для всего изученного диапазона pH от 3,8 до 5,6.

Можно было предположить, что причиной, вызывающей увеличение скорости азосочетания при введении в раствор полимера, является увеличение степени диссоциации анионов НДСК в результате концентрирования их на поликатионах в зоне пониженной концентрации ионов гидроксония.

В таком случае уменьшение ионной силы раствора должно приводить к усилению катализического действия полимера. Действительно, как следует из рис. 2, при нулевой концентрации буфера наблюдается 30-кратное ускорение реакции (1) по сравнению со скоростью, измеренной в отсутствие полимерной соли в бифталатном буфере (пунктир на рис. 1, б). Возрастание концентрации буфера в растворе до величины 0,1 моль/л снижает катализическую активность поликатионов практически до нуля.

Методом равновесного диализа удалось выяснить, какая доля молекул НДСК оказывается связанный с полимерной цепью в бессолевом растворе и насколько ухудшается связывание в присутствии буфера. Ниже приведены данные по равновесному диализу НДСК при наличии полимера в воде и в растворе 0,1 моль/л бифталата калия.

Концентрация НДСК внутри ячейки, моль/л	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
То же, во внешнем растворе	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Концентрация бифталата калия, моль/л	0	$1 \cdot 10^{-1}$

Видно, что в воде свыше 90% молекул НДСК оказываются связанными поликатионами. В 0,1 мольном буфере анионы последнего вытесняют большую часть молекул НДСК из микроокружения полимерных цепей.

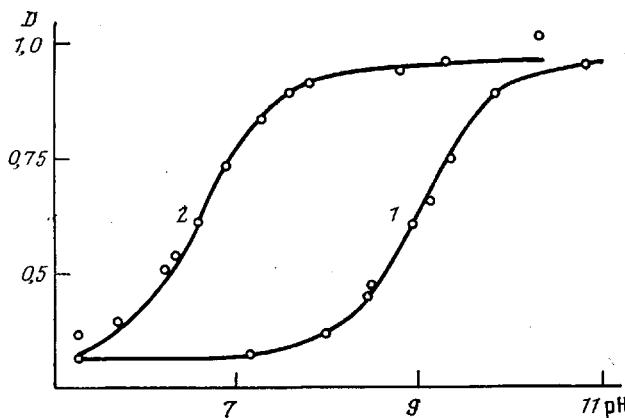


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора НДСК от pH при $\lambda=315$ нм:

1 — тристетрапропиламиномочевинный буфер — 10^{-2} моль/л, 2 — П-4-ВПМе-100 — $2,5 \cdot 10^{-3}$ осново-мол./л, 25° , рассчитаны из значений K_a и v_0 ; точки — экспериментальные данные. Требуемые значения pH в растворе полимерной соли создавали добавлением HBr или KOH

При постоянной концентрации ДБСК зависимость скорости азосочетания от величины константы диссоциации оксигруппы НДСК описывается известной формулой

$$v = \frac{v_0}{1 + [H^+]/K_a} \quad (2)$$

Здесь v — скорость при заданных концентрациях реагентов и ионов гидроксония $[H^+]$, v_0 — скорость азосочетания для полностью ионизированной НДСК, K_a — константа диссоциации оксигруппы.

На рис. 2 приведены кривые спектрофотометрического титрования НДСК в тристетрапропиламиномочевинном буфере и в растворе, содержащем полимерную соль. Определенные из этих зависимостей значения pK_a оксигрупп НДСК равны $9,0 \pm 0,1$ и $6,6 \pm 0,1$ соответственно. Таким образом, в отсутствие буфера связывание молекул НДСК поликатионами приводит к необычайно сильному снижению основности последних. Из соотношения (2) легко найти, что при таком снижении pK_a оксигрупп НДСК добавление поликатионов в раствор при указанных концентрациях должно привести к возрастанию скорости азосочетания в 370 раз при pH 5,4. В то же время экспериментально наблюдаемое ускорение реакции (1) в бессолевом растворе в присутствии полимера составляет всего 30 раз. Вероятными причинами такого уменьшения реакционной способности анионов НДСК, связанных поликатионами, являются неблагоприятная взаимная ориентация реагирующего аниона НДСК и биполярного иона в электростатическом поле макроион-

на, а также вытеснение молекул ДБСК из микроокружения полимерной цепи противоионами и молекулами воды, гидратирующими пиридиневые катионы цепи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
2. А. К. Яцимирский, К. Мартинек, И. В. Березин, Успехи химии, 42, 1729, 1973.
3. Ю. Э. Кириш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
4. Ю. Э. Кириш, О. П. Комарова, Высокомолек. соед., A18, 191, 1976.
5. R. Pauter, Angew. Chem., 63, 188, 1951.
6. H. Zollinger, Helv. chim. acta, 38, 1623, 1955.

УДК 541.65:543.51.544

СОЛЬВАТАЦИЯ АЦЕТАТА КАЛИЯ ПРОСТЫМИ ПОЛИЭФИРАМИ

3. Н. Медведь, Н. А. Старикова, О. Г. Тараканов,
А. К. Житинкина

Специфическая сольватация катионов щелочных металлов электронодонорными соединениями приводит к поляризации связи катион — противоион, вследствие чего увеличивается подвижность аниона и возрастает активность металлоорганических соединений в реакциях, протекающих по анионному механизму [1—3]. Около 20 примеров ускорения анионных реакций в результате специфической сольватации катиона приводится в работе [4]. Хорошими сольватирующими агентами являются глимы — диметиловые эфиры гликолов или эфирогликолов и циклические полиэфиры (ПЭФ) — крауны [5].

Нами установлено [6, 7], что анионная реакция полициклотримеризации изоцианатов, катализатором которой является спиртовый или гликоловый раствор ацетата калия (АК), значительно ускоряется в присутствии простых ПЭФ — полиэтилен- и полипропиленоксидов. Предполагаемой причиной такого действия ПЭФ является сольватация катиона K^+ в АК электронодонорными центрами молекул ПЭФ. На примере полиоксипропилентриола (ПОПТ) установлена симбатность изменения каталитической активности спиртовых растворов АсОК при добавлении к ним ПОПТ с сольватирующей способностью этого ПЭФ по отношению к АК. В литературе отсутствуют сообщения о взаимодействии в таких системах. В данной работе исследована сольватирующая способность ряда простых ПЭФ различной химической природы, ММ, функциональности по отношению к АК. Для сравнения изучена сольватация АК глимами и некоторыми низкомолекулярными аналогами простых ПЭФ. Сольватирующую способность простых ПЭФ и их аналогов по отношению к АК оценивали по изменению теплот растворения АК в метаноле при добавлении к нему указанных соединений. Правомочность такого подхода обоснована тем, что теплота сольватации определяется как разница между теплотой растворения и энергией кристаллической решетки [8], последняя в случае одного и того же вещества постоянна.

На рисунке, *a* представлено влияние химической природы ПЭФ на теплоту растворения АК в смесях метанола с ПЭФ. Согласно этим данным, введение ПЭФ в метанол приводит к увеличению теплоты растворения АК в несколько раз: с 2,3 ккал/моль в чистом метаноле до 12—13 ккал/моль в присутствии некоторых ПЭФ. Зависимость теплоты растворения от соот-