ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXII 1980 № 5

УДК 541.64:547.652

АЦИЛИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ХЛОРАНГИДРИДОМ α-НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Коршак В. В., Штильман М. И., Ярошенко И. В., Минченко И. Э.

Поливиниловые эфиры ауксина α-нафтилуксусной кислоты могут быть получены обработкой поливинилового спирта хлорангидридом кислоты в растворе и на границе раздела фаз. При радикальной полимеризации винилнафтилацетата в массе и в растворе высокомолекулярные продукты не образуются. Причиной этого является передача цепи за счет отрыва водорода от метиленовой группы эфира с образованием радикала, обладающего повышенной устойчивостью.

Исследованию полимеров — потенциальных доноров регуляторов роста растений, в которых активная составляющая связана с полимерной цепью гидролитически лабильной ковалентной (сложноэфирной) связью, посвящен ряд работ [1—6]. При этом в качестве регулятора использовали хлорфеноксикарбоновые кислоты, обладающие гербицидным действием.

Представлялось интересным получить подобные полимерные производные веществ, обладающих стимулирующим действием. В настоящей работе исследованы особенности получения поливинилового эфира α-нафтилуксусной кислоты, являющейся стимулятором роста растений группы ауксинов [7].

Уже первые опыты показали, что попытки радикальной полимеризации (ампульным методом) винилового эфира этой кислоты в присутствии перекиси бензоила, ДАК и циклогексилпероксидикарбоната приводили к образованию только олигомерных продуктов. Реакцию проводили как в массе, так и в растворителе (диоксане) в диапазоне температур 18—100°. Указания на трудности полимеризации этого соединения имеются и в литературе [8].

Мы предположили, что причиной низкой способности к радикальной полимеризации в данном случае является повышенная способность к отрыву водорода от метиленовой группы этого эфира, находящейся при нафталиновой системе. При этом происходит обрыв растущей цепи, так как образующийся радикал стабилизируется ароматической системой.

Для подтверждения протекания этого процесса мы изучили продукты взаимодействия винилового эфира α-нафтилуксусной кислоты с метилфенилтриазеном, образующим, как известно, при термическом распаде высокореакционноспособные метильные радикалы. Предполагалось, что в результате взаимодействия этих радикалов с метиленовыми группами будет происходить образование метана. И действительно, в продуктах реакции метан был обнаружен при помощи газохроматического анализа.

Такая повышенная реакционная способность подобных соединений к обрыву растущей полимерной цепи была также подтверждена исследованием возможности полимеризации в присутствии эфиров α-нафтилуксусной кислоты мономера с высокореакционноспособным радикалом (винилацетат) и низкореакционноспособным (метилметакрилат). При этом

было найдено, что в случае полимеризации метилметакрилата в присутствии этилового эфира α-нафтилуксусной кислоты, выбранного в качестве модельного соединения, значения вязкости полученных полимеров практически не отличались от вязкости полимеров, полученных в растворителях: этилацетате и диоксане. Молекулярная масса во всех случаях равна 95 000—100 000.

В случае полимеризации винилацетата в присутствии этилнафтилацетата были получены олигомерные продукты, в то время как при проведении реакции в присутствии этилнафтоата изменения молекулярной массы полимера не наблюдалось.

Все это еще раз подтверждает предположение от том, что в процессе радикальной полимеризации винилнафтилацетата происходит передача цепи высокореакционноспособным концевым радикалом с образованием по месту метиленовой группы нового радикала, который стабилизируется соседней ароматической нафталиновой системой.

В отличие от этого, по литературным данным, непредельные эфиры ароксикарбоновых кислот образовывали при радикальной полимеризации в массе и в растворе полимеры с достаточно высокой молекулярной массой [6]; это, вероятно, может быть объяснено тем, что эфирный кислород препятствует как образованию, так и стабилизации образующегося радикала при метиленовой группе.

В дальнейшем поливиниловые эфиры, точнее разнозвенные полимеры винилового эфира α-нафтилуксусной кислоты и винилового спирта, получали ацилированием ПВС хлорангидридом кислоты в растворе [7] и на границе раздела фаз.

При этом был использован ПВС щелочного омыления с M=56 000, определенной вискозиметрически, и остаточным содержанием ацетатных групп 0,97 мол.%. Следует отметить, что попытки использовать ПВС кислого гидролиза приводили к получению нерастворимых продуктов. Можно предположить, что причиной этого было образование средних сложных эфиров с участием остающихся в полимере остатков кислых катализаторов гидролиза поливинилацетата.

Степень замещения была определена по данным элементного анализа, учитывая, что значение содержания углерода могло меняться в значительных пределах — от 52,6% в исходном ПВС до 78,6% в поливинилнафтилацетате.

Ацилирование ПВС в растворе привлекает в последнее время все большее внимание. Однако за исключением небольшого числа работ [4, 9—12] сведения, касающиеся этого метода получения сложных поливиниловых эфиров, носят в основном патентный характер.

Как и ранее [9, 10], в качестве растворителя использовали диметилацетамид, позволяющий получить достаточно концентрированные растворы ПВС при 30—40°. Растворение полимера проводили в течение нескольких минут при 130° в атмосфере инертного газа. Контрольные опыты показали, что в этих условиях ацилирования ПВС молекулами растворителя не происходит. Это подтверждается и литературными данными [11]. Для удаления влаги и других примесей растворитель выдерживали над P_2O_5 и перегоняли в вакууме. Попытки использовать в качестве растворителя диметилформамид показали, что он обладает худшей растворяющей способностью по отношению к ПВС и позволяет получить концентрированные растворы последнего только при более высоких температурах.

При исследовании реакции в растворе было найдено, что процесс практически заканчивается через 1 *час*, а степень замещения существенно зависит от температуры реакции, а также концентрации и соотношения реагентов.

Хлорангидрид α-нафтилуксусной кислоты, по-видимому, более устойчив к побочным реакциям, которые могут протекать в исследуемом процессе, например, по сравнению с использованным ранее хлорангидридом

сорбиновой кислоты [9], поэтому в случае хлорангидрида α-нафтилуксусной кислоты степени замещения были выше.

Как видно из рис. 1, зависимость степени замещения от температуры при реакции ПВС и хлорангидрида α-нафтилуксусной кислоты в среде диметилацетамида имеет экстремальный характер с максимумом при 60°. При более высоких температурах степень замещения постепенно понижалась, вероятно, из-за побочного взамодействия растворителя и хлорангидрида [13].

Экстремальный характер имеет также и зависимость степени замещения от концентрации исходных реагентов (рис. 2). И в этом случае воз-

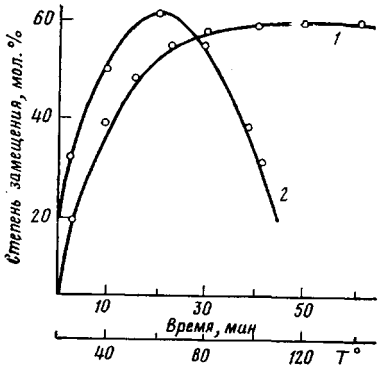


Рис. 1

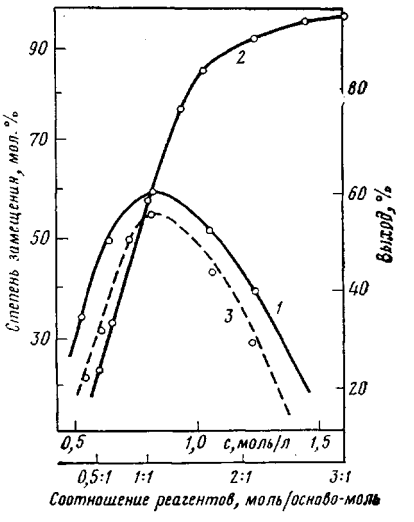


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени замещения от времени (*1*) и температуры реакции (*2*); концентрация 0,75 *М* и 60° (*1*), время — 1 *час* (*2*)

Рис. 2. Зависимость степени замещения от концентрации (*1*) и соотношения реагентов (*2*), а также зависимость выхода от концентрации реагентов (*3*); время — 1 *час*, 60°; концентрация 0,75 *М* (*2*)

растание степени замещения с увеличением концентрации определяется увеличением скорости основной реакции. Понижение степени замещения при дальнейшем увеличении концентрации может быть объяснено трудностью перехода в раствор большего количества ПВС. Так, при высоких концентрациях часть ПВС не переходит в раствор даже при достаточно длительном выдерживании в диметилацетамиде при 140°.

На рис. 2 приведена также зависимость от концентрации выхода образующегося полимерного эфира (считая на полную степень замещения). Как видно, ее характер соответствует характеру зависимости от концентрации реагентов степени замещения.

Рассматривая ацилирование ПВС хлорангидридами в среде растворителей амидного типа можно предположить, что растворитель не только блокирует интенсивное межмолекулярное взаимодействие ПВС, способствуя его растворимости, но и сольватирует исходные вещества, способствует непосредственно реакции нуклеофильного замещения при атоме углерода хлорангидридной группы.

Известно, что поливиниловые эфиры некоторых кислот, хлорангидриды которых обладают повышенной устойчивостью к гидролизу, могут быть получены при взаимодействии последних с ПВС в условиях реакции Шоттен-Баумана [9, 14—18]. Мы также использовали эту реакцию в настоящей работе.

Как видно из рис. 3, взаимодействие хлорангидрида α-нафтилуксусной кислоты и ПВС в этих условиях протекает достаточно быстро и заканчивается за время, не превышающее 30 *мин*.

Повышение температуры реакции от 5 до 30° приводит к заметному возрастанию степени замещения. Очевидно, на этом участке увеличение скорости основной реакции сказывается в большей степени, чем увеличение скорости гидролиза хлорангидрида. Дальнейшее увеличение температуры резко понижает степень замещения, что без сомнения определяется возрастанием скорости гидролиза (рис. 4, *а*).

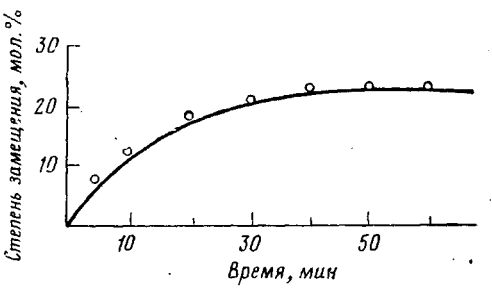


Рис. 3. Зависимость степени замещения от времени этерификации на границе раздела фаз. Органическая фаза — бензол, хлорангидрид: ПВС=1 *моль* : 1 *осново-моль*, концентрация 0,5 *М*, 30°, количество NaOH — 1 *моль/моль* хлорангидрида

Большое влияние на степень этерификации ПВС оказывает концентрация щелочи. В реакции ацилирования ПВС в гетерофазных условиях при соотношении хлорангидрида к ПВС 1 : 1 увеличение концентрации NaOH в водной фазе от 0,5 до 1,0 *М* приводит к возрастанию степени замещения от 11,5 до 28,8 мол.%. Однако при дальнейшем увеличении количества щелочи наблюдается падение степени замещения, связанное, очевидно, с увеличением скорости гидролиза хлорангидрида в присутствии щелочи (рис. 4, *б*).

Надо отметить, что при ацилировании на границе раздела фаз ПВС хлорангидридом бензойной кислоты в отличие от данных, полученных в настоящей работе, наблюдалось увеличение степени замещения при увеличении количества щелочи сверх эквивалентного. Это было отнесено за счет увеличения концентрации алкоксидного поливинилспиртового иона [14].

По-видимому, такое различие в результатах может быть объяснено различием в скоростях гидролиза хлорангидридов и их растворимости в воде.

Так, константа скорости гидролиза (20°) бензоилхлорида $4{,}17 \cdot 10^{-6}\ с^{-1}$, в то время как константа скорости гидролиза хлорангидрида кислоты близкой к использованной нами — фенилуксусной — равна $3{,}60 \cdot 10^{-4}\ с^{-1}$, т. е. на два порядка выше [19]. По-видимому, и растворимость в водной фазе ароматического хлорангидрида ниже.

Таким образом, в случае использования хлорангидрида нафтилуксусной кислоты (как и в случае хлорангидрида сорбиновой кислоты [9]) роль увеличения скорости гидролиза за счет повышения концентрации щелочи, очевидно, превалирует над увеличением скорости ацилирования за счет повышения концентрации алкоксидных ионов.

Существенно влияет на протекание реакции тип применявшегося растворителя. Так, при использовании в качестве растворителя бензола, гептана и метилэтилкетона продукт выпадал в виде белого осадка; в хлороформе полимер оставался в органической фазе.

Следует отметить, что во всех случаях относительно низкая степень замещения была при использовании метилэтилкетона, т. е. растворителя, способного в ходе реакции смешиваться с определенным количеством воды, вызывающей гидролиз хлорангидрида, а также при использовании бензола и гептана, из которых продукт выпадает не достигая еще высоких степеней замещения.

С другой стороны, наибольшие степени замещения наблюдались в случае применения хлороформа, в котором образующийся полимер был растворим. Вероятно, при этом реакция продолжается в органической фазе,

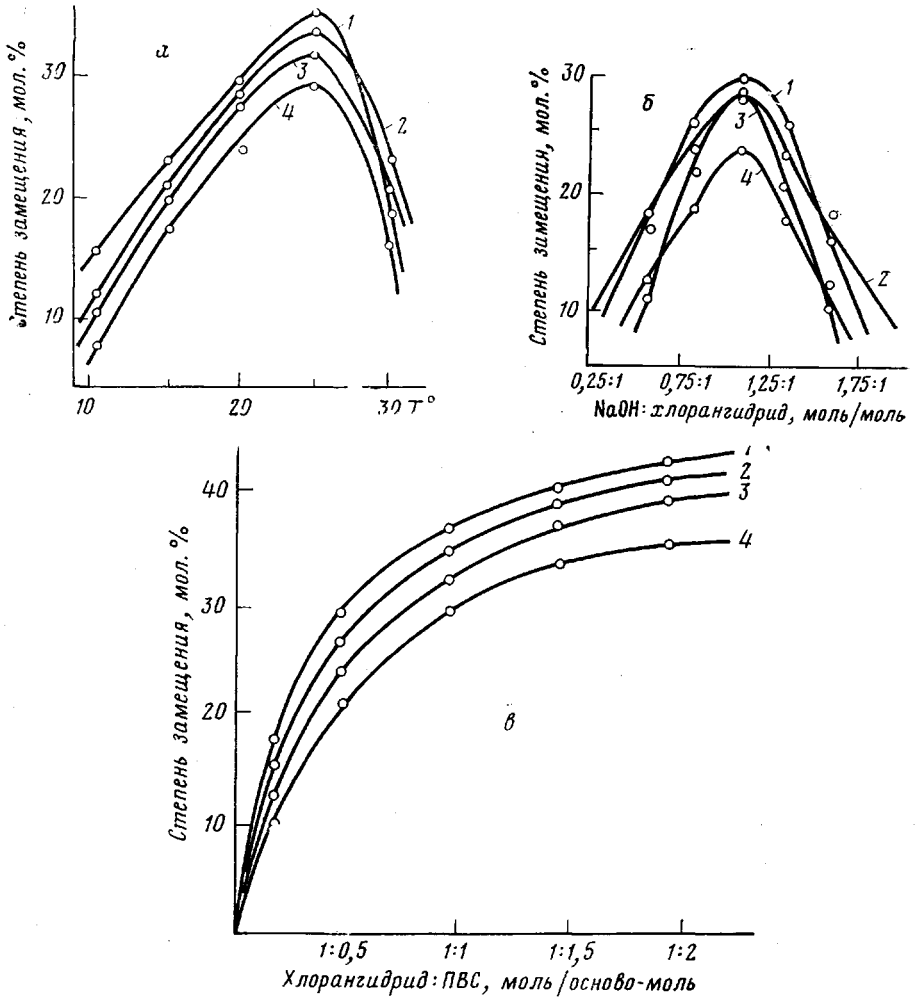


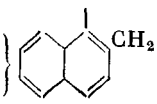
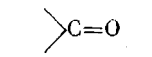
Рис. 4. Зависимость степени замещения при этерификации на границе раздела фаз от температуры (*а*), количества щелочи (*б*) и соотношения реагентов (*в*). Органическая фаза: *1* — хлороформ, *2* — МЭК, *3* — *н*-гептан, *4* — бензол; время реакции 30 *мин*, 25° (*б*, *в*), концентрация реагентов 0,5 *М*, количество NaOH 1 *моль/моль* хлорангидрида (*а*, *в*), соотношение хлорангидрид : ПВС=1 : 1 (*а*) и 0,5 : 1 *моль/осново-моль* (*б*)

куда переходит образующийся полимер, а продукт реакции — хлористый водород — переходит в водную фазу, где нейтрализуется щелочью (рис. 4). Некоторое увеличение степени замещения наблюдается при введении в реакцию избытка хлорангидрида.

Таким образом, при ацилировании поливинилового спирта в растворе ДМАА хлорангидридом α-нафтилуксусной кислоты степени замещения в оптимальных условиях достигают достаточно высоких значений, приближаясь в конце реакции к почти полным (рис. 2, кривая *2*). При проведении этерификации поливинилового спирта в условиях реакции Шоттен-Баумана степени замещения несколько ниже (рис. 4, *в*).

Это может быть объяснено падением скорости замещения на определенных стадиях реакции возможно в результате стерического влияния крупных нафталиновых заместителей и, как следствие этого, возрастания доли побочного процесса гидролиза хлорангидрида. Подобное явление мы наблюдали при исследовании кинетики ацилирования поливинилового спирта хлорангидридом α-нафтилуксусной кислоты в растворе [20].

Свойства полифенилнафтилацетата

Полимер	Степень замещения мол. %	Данные ИК-спектров: области поглощения, $см^{-1}$	Данные ИК-спектров: отнесение	T° размягч.	Набухаемость, %	Степень кристалличности
Исходный ПВС	–	–	—	122	–	–
Поливинилнафтилацетат	34	3430	—OH	51	39	42
	77	3050 795		78	25	–
	85	1720		86	7	–

Большое значение при исследовании полученных полимеров в качестве доноров биологически активных кислот имеет их набухаемость в воде. Высокая набухаемость позволяет, во-первых, пленкам, изготовленным из этих полимеров, удерживаться на поверхности биологических объектов,

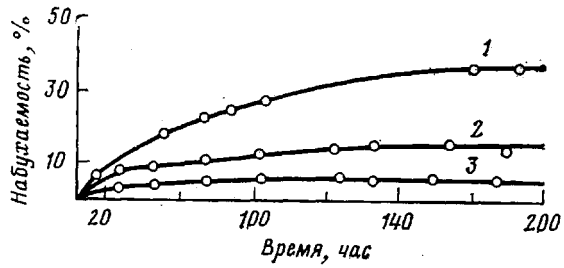


Рис. 5. Зависимость степени набухания полимерных пленок поливинилнафтилацетатов различных степеней замещения при 20° в воде; степень замещения, мол.%: *1* – 34, *2* – 77, *3* – 83

а, во-вторых, облегчает протекание в массе пленки реакции гидролиза, сопровождающейся выделением биологически активных кислот.

Степень набухания существенно зависит от степени замещения полимерного эфира и увеличивается с уменьшением последней (рис. 5). Поэтому в дальнейшем при биологических испытаниях были использованы продукты со степенью замещения до 40 мол.%.

Исходные вещества. Виниловый эфир α-нафтилуксусной кислоты. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещали 25 *мл* свежеперегнанного винилацетата, 0,12 *мл* эфирата трехфтористого бора, 12 *г* (0,05 моля) α-нафтилуксусной кислоты и 0,05 *г* гидрохинона. Смесь нагревали до 40°, прибавляли 1 *г* ацетата ртути, растворенного в 2 *мл* винилацетата, и перемешивали при этой температуре в течение 1 *час*. Затем реакционную смесь выливали в 100 *мл* 5%-ного водного раствора соды.

Органический слой отделяли, сушили поташом, избыток винилацетата отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 138–140°/3 *тор*, выход 9,3 *г* (78%).

Найдено, %: C 78,32, 78,62; H 5,58, 5,51.

$C_{14}H_{12}O_2$. Вычислено, %: C 79,2, H 5,67. n_{20}^{D} 1,592.

При получении винилового эфира α-нафтойной кислоты по методике, приведенной в [21], отбирали фракцию (т. кип. 150°/5 *тор*, выход 70%.

Хлорангидрид и этиловый эфир α-нафтилуксусной кислоты были получены по методикам соответственно [22] и [23].

Получение полимеров проводили так же, как и поливинилсорбатов [9].

Некоторые свойства поливинилнафтилацетатов различных степеней замещения приведены в таблице.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
10 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. G. Allan, C. S. Chopra, A. N. Neogi,* Nature, *234*, 349, 1971.
2. *H.-D. Yakubke, E. Busch,* Z. Chem., *13*, 105, 1973.
3. *M. B. Shambhu, G. A. Digenis, D. K. Gulati, K. Bowman, P. S. Sabharwal,* J. Agr. and Food. Chem., *24*, 666, 1976.
4. *S. Maxim, M. Dima,* Mater. Plast., *13*, 74, 1976.
5. *М. Георгиева, Е. Георгиева, Е. Каранов,* Тезисы докладов Международного симпозиума «Полимеры-75», Варна, 1975, стр. 148.
6. *F. W. Harris, L. K. Post,* Polymer Preprints, *16*, 622, 1975.
7. *В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, К. Е. Овчаров,* Авт. свид. 426495, 1974.
8. *M. Lüssi,* Kunststoff-Plastics, *3*, 156, 1956.
9. *В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко,* Высокомолек. соед., *Б19*, 234, 1977.
10. *В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, Ю. А. Кравченко,* Высокомолек. соед., *Б18*, 856, 1976.
11. *A. Carpov, D. Dragan,* Angew. Makromolek. Chemie, *24*, 101, 1972.
12. *A. Carpov, S. Maxim, M. Dima,* Rev. Roumania Chim., *21*, 1097, 1976.
13. *В. М. Савинов, Л. Б. Соколов,* Высокомолек. соед., *7*, 772, 1965.
14. *И. М. Шермергорн, Ю. Б. Камардин,* Высокомолек. соед., *7*, 2156, 1965.
15. *И. М. Шермергорн, Ю. Б. Камардин, И. М. Магдеев,* Высокомолек. соед., *Б9*, 419, 1967.
16. *M. Isuda,* J. Polymer Sci., *B1*, 215, 1963.
17. *M. Tsuda,* Makromolek. Chem., *72*, 174, 1964.
18. *M. Tsuda,* Makromolek. Chem., *72*, 178, 1964.
19. *J. Ugi, E. Beck,* Chem. Ber., *94*, 1839, 1961.
20. *В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко, Т. А. Бестужева,* Высокомолек. соед., *Б19*, 734, 1977.
21. *L. Weller, H. M. Sell,* J. Organ. Chem., *23*, 1776, 1958.
22. Новые методы препаративной органической химии, Изд-во иностр. лит., 1965, стр. 134.
23. *I. Nashino, O. Kageno, M. Kashida, T. Saburi, Z. Tahikawa,* Kobunshi Kagaku, *22*, 546, 1965.

ACETYLATION OF POLYVINYL ALCOHOL BY α-NAPHTYLACETIC ACID CHLORIDE

Korshak V. V., Shtil'man M. I., Yaroshenko I. V., Minchenko I. E.

Summary

The polyvinyl esters of α-naphtylacetic acid auxene can be obtained by the action of acid chloride on the polyvinyl alcohol in solution and on the interphase. The radical polymerization of vinylnaphtylacetate in bulk and in solution does not result in the formation of high-molecular products. The reason of this is a chain transfer reaction with elimination of hydrogen from ester methylene group with the formation of a stable radical.