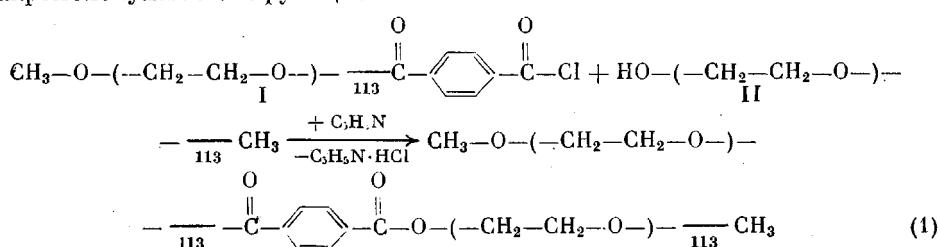


**КИНЕТИКА АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ  
КОНЦЕВЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

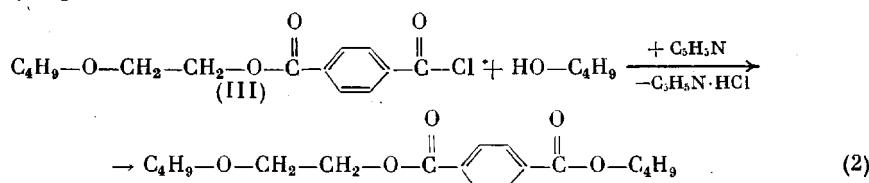
Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградова С. В.,  
Коршак В. В., Цейтлин Г. М.

Известно, что на активность макромолекул оказывают влияние как химические, так и физические факторы, действие которых может приводить к нарушению принципа равной реакционной способности [1].

В настоящей работе с целью изучения влияния полимерной природы реагентов на активность их концевых групп исследована кинетика реакции хлорангидридной и гидроксильной групп, принадлежащих разным макромолекулам монофункционального ПЭО.



Для сравнения определена константа скорости модельной реакции низкомолекулярных аналогов I и II



Для исключения влияния эффекта дальнего порядка [2] на активность концевых групп реакции (1) и (2) проводили в пиридине, поскольку ранее было установлено [3], что в этом растворителе эффект сольватации концевых групп этиленоксидными фрагментами цепи подавляется сольвацией молекулами пиридина, основность которых значительно выше.

Бутиловый спирт, монобутиловый эфир этиленгликоля, диэтиламин и пиридин очищали согласно [4] с последующей осушкой молекулярными ситами (МС) марки ЗА и 4А. Содержание воды составляло ~0,005 вес. %. Монометиловый эфир ПЭГ (II) с *M*=5000 фирмы «Рон-Пулленк» (Франция) сушили МС по методике [5], содержание влаги в осушеннем образце составляло 0,004 вес. %.

Хлорангидриды (4-карбоксибензоат)-этилен- $\alpha$ -окси- $\beta$ -бутокси (III) и (4-карбоксибензоат)-полиэтиленоксид- $\alpha$ -окси- $\omega$ -метокси (I) синтезировали в условиях акцепторно-катализитической этерификации [3].

Кинетические исследования проводили в пиридине при эквимольном соотношении реагентов при 298 К [3]. Концентрация концевых COCl-групп соиси составляла 0,01–0,04 моль/л. Установлено, что в указанных условиях исследуемая реакция подчинялась кинетическим закономерностям реакции второго порядка (рисунок). Реакцию в отображеной пробе прерывали добавлением диэтиламина, степень превращения определяли методом ИК-спектроскопии по количеству групп  $\sim \text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Погреш-

ность определения значений наблюдаемых констант скорости реакции  $k_n$  составляла 4–7 %.

Результаты изучения кинетики реакции (1) и (2) представлены на рисунке и в таблице. Как видно из полученных данных, значение  $k_n$  реакции (1) меньше соответствующего значения для реакции (2). Одна из

**Результаты кинетических исследований взаимодействия групп  $\text{COCl}$  и  $\text{OH}$  полимерных реагентов и их низкомолекулярных аналогов в пиридине при 298 К**

Реакция	$c_{\text{COCl}} \cdot 10^2 / c_{\text{вес}} \cdot 10^2$	$k_n \cdot 10^2, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{с}$
$\text{CH}_3-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_{113}\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} + \text{HO}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_{113}\text{OCH}_3 \rightarrow$	1,11/11,03 1,93/19,19 4,06/40,37	10,2 9,6 8,7
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow$	1,01/0,04 2,00/0,09 4,01/0,18	16,6 16,7 16,9
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow$ с добавкой $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$	0,98/(0,04+11,10) 1,91/(0,08+20,00) 4,10/(0,18+40,10)	10,8 10,0 8,0

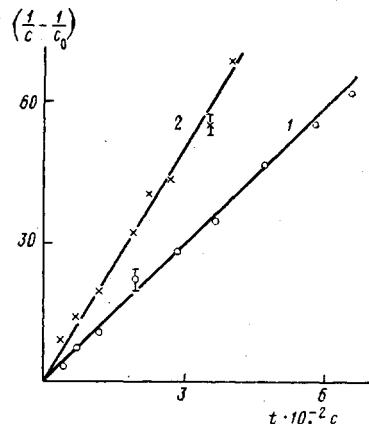
\*  $c_{\text{вес}}$  — суммарная весовая концентрация этиленоксидных групп; размерность  $c_{\text{вес}} = \text{моль/л}$ ,  $c_{\text{вес}} = \text{г/дл}$ .

$c_{\text{COCl}} =$

причин обнаруженного различия  $k_n$  могла быть обусловлена изменением термодинамических свойств и полярности реакционной среды, происходящим при растворении достаточно больших количеств полимерных реагентов, весовая концентрация  $c_{\text{вес}}$  которых составляла 0,1—0,4 кг/л. Для проверки этого предположения определены значения  $k_n$  модельной реакции в присутствии добавок диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима). Диглим, имеющий аналогичное с полиэтиленоксидной цепью химическое строение, вводили в реакционный раствор в количестве, которое соответствовало суммарной весовой концентрации этиленоксидных фрагментов хлорангидрида I и спирта II в реакции (1). Можно полагать, что в этом случае термодинамические и полярные свойства реакционной среды в модельной системе соответствовали свойствам системы с полимерными реагентами.

Как видно из таблицы, значения  $k_n$  реакции (1) и реакции (2), проводимой в присутствии добавок диглима, равны между собой. С увеличением весовой концентрации реагентов и диглима установленное соответствие сохраняется.

Полученные результаты позволяют заключить, что в изученной системе физические факторы, например диффузионные (уменьшение доступности концевых групп в клубке макромолекулы или увеличение вязкости среды), не оказывают влияния на значения  $k_n$  реакции концевых групп макромолекул. Можно предположить, что в поликонденсационных процессах, проводимых в растворе, основными причинами, определяющими реакционную способность макромолекул, являются термодинамические и полярные свойства реакционной среды, а также химические факторы: эффект соседа, эффект дальнего порядка и др. [1, 3]. Ограничение диффузионной подвижности макромолекул в растворе, приводящее к изменению активности их концевых групп, возможно при образовании жесткоцепных, конформационно-затрудненных полимеров [6] или при значительном увеличении вязкости реакционной среды [1].



Анаморфозы кинетических кривых реакций (1) и (2). Пиридин, 298 К.  $c_0 = 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $c$  — начальная и текущая концентрации  $\text{COCl}$ -групп соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 348 с.
2. Кучанов С. И., Кештев М. Л., Васнев В. А., Халатур П. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1164.
3. Игнатов В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1985. 220 с.
4. Вайсбергер А., Проксайдэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 520 с.
5. Игнатов В. Н., Чепик С. Д., Бузланова М. М., Васнев В. А. М., 1985. 8 с. — Деп. в ВИНТИИ 22.02.85, № 594-85.
6. Cotts D. B., Berry G. C. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 930.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.XII.1986

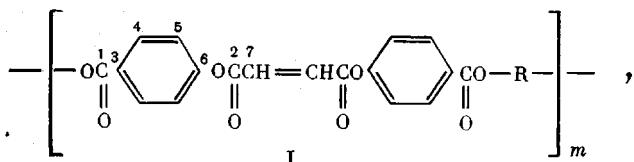
УДК 541.64:543.422.23

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{13}\text{C}$ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ. ЭФФЕКТ ЧЕТНОСТИ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

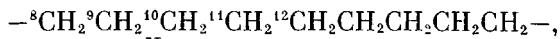
Зуев В. В., Ёлкин А. Ю., Грибанов А. В., Скороходов С. С.

В последние годы интенсивно развивается исследование полимеров методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Успехи в определении структур макромолекул позволяют лучше понять, как молекулярные структурные факторы влияют на физические свойства полимера [1].

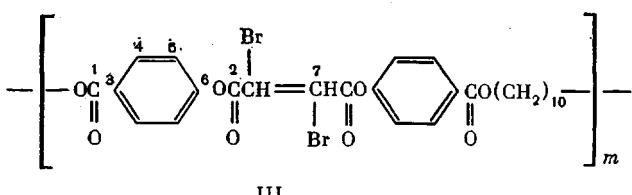
Нами изучен ряд ЖК-полиалкилен-фумароил-бис-4-оксибензоатов-1-2, а также полученный в результате их химической модификации полиалкилен- $\alpha,\beta$ -дигидроксукцинил-бис-4-оксибензоат, синтез которых был описан ранее [2]. Полимеры проявляют нематический тип мезофазы.



где  $R=(\text{CH}_2)_n$ ,  $n=2$  (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 10 (е).



где  $R=\overset{\text{---}}{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2}{\text{CH}_2}}\overset{\text{---}}{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2}{\text{CH}_2}}\text{---}$ .



Спектры ЯМР получены для 15%-ных растворов в смеси 3 : 2 по объему  $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CDCl}_3$  с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта на приборе «Bruker CXP-100» (25.176 МГц) (таблица).