

Анализируя результаты реакции переэтерификации сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* спиртами в разных условиях, можно сделать вывод, что переэтерификация без молекулярного иода хорошо протекает при относительно большом избытке спиртов (выходы на уровне 30 %), но спирты с большой молекулярной массой и длинным углеводородным радикалом плохо отмываются в процессе очистки 13(2)-эфиров, что искажает препаративные выходы. Следовательно, при синтезе 13(2)-эфиров с доступными спиртами, которые могут быть добавлены в избытке в реакционную смесь и хорошо отмыты при очистке, по-видимому, использовать «активацию» реагентом Мукаяма нет необходимости.

Список литературы

1. S. Shinoda, A. Osuka. Tetrahedron Letters (1996) 37(28) : 4945.
2. I. O. Balashova, V. E. Pushkarev, V. I. Shestov [et al.]. Macroheterocycles (2015) 8(3) : 233.
3. S. Shinoda, H. Tsukube, Y. Nishimura [et. al.]. Tetrahedron (1997) 53(40) : 13657.

Дисперсионная и осадительная окислительная полимеризация азотсодержащих ароматических соединений

Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман, С. Э. Похил, И. В. Плющий
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия, e-mail: valsorja@mail.ru

В настоящее время нет окончательной ясности в вопросе о механизме и кинетических закономерностях окислительной полимеризации ароматических аминов и пирролов, что представляет самостоятельную проблему химии высокомолекулярных соединений и теории окислительно-восстановительных процессов в целом. Дискуссионным также остается вопрос о природе активных центров окислительной полимеризации, причем в литературе имеются упоминания о радикальном [1], катионном [2] и катион-радикальном [3] механизмах. Хотя рассматриваемые механизмы способны объяснить формирование полимерной цепи в условиях окислительной полимеризации азотсодержащих ароматических мономеров и в ряде случаев позволяют правильно оценить их относительную активность в этом процессе, до настоящего времени отсутствует непротиворечивое объяснение эффекта автокатализа. Также весьма противоречивы объяснения кинетической роли новой фазы, которую формирует образующийся полимер. Хотя кинетические закономерности большинства процессов окислительной

полимеризации могут быть описаны эмпирическим уравнением (1) до настоящего отсутствует его строгое теоретическое обоснование.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1[M][Ox] + k_2[M][P], \quad (1)$$

где $[M]$ – концентрация мономера; $[Ox]$ – концентрация окислителя; $[P]$ – концентрация полимерного продукта; k_1, k_2 – константы скорости; t – время.

Для объяснения эффекта автокатализа при окислительной полимеризации азотсодержащих ароматических мономеров, авторами предложен механизм, приведенный на рис. 1, предполагающий образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между мономером (донор) и окисленными участками цепей (акцептор) и его последующее быстрое окисление [4].

На основании предложенного механизма, в предположении об образовании КПЗ в адсорбционном слое агрегатов n -меров, образующихся в результате окисления мономера, теоретически выведено общее кинетическое уравнение (2), описывающее кинетику процессов окислительной полимеризации любых мономеров. Как видно, уравнение (1), является частным случаем уравнения (2) при выполнении условия: $K[M] \ll 1$.

$$-\frac{d[M]}{dt} = W_s + \frac{k_c([M]_0 - [M])[M]}{1 + K[M]}, \quad (2)$$

где W_s – скорость некаталитического окисления мономера; k_c – константа скорости образования КПЗ в адсорбционном слое; K – константа адсорбционного равновесия мономера на поверхности агрегатов его n -меров.

Применимость кинетического уравнения (2) показана как при окислительной полимеризации ряда азотсодержащих ароматических мономеров в водной среде (осадительная полимеризация), так и в присутствии растворимых в воде полимеров-стабилизаторов (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поли- N -винил-2-пирролидон). В последнем случае образуются стабилизированные дисперсии электропроводящих полимеров (дисперсионная полимеризация) [5]. Образующиеся стабилизированные дисперсии представляют интерес для осуществления процессов переработки электропроводящих полимеров, получения композиционных материалов на их основе, а также в качестве носителей ряда биологически активных веществ. В частности, были получены носители ряда аминокислот и доксорубицина. Самостоятельный интерес представляют результаты иммобилизации регуляторов роста растений (цитокинины и ауксины) дисперсной фазой полученных коллоидных растворов. Таким образом, предложена новая теория кинетики и механизмов процессов окислительной полимеризации

азотсодержащих ароматических мономеров, объяснены закономерности образования дисперсий азотсодержащих полисопряженных систем, а также обозначены перспективы их применения.

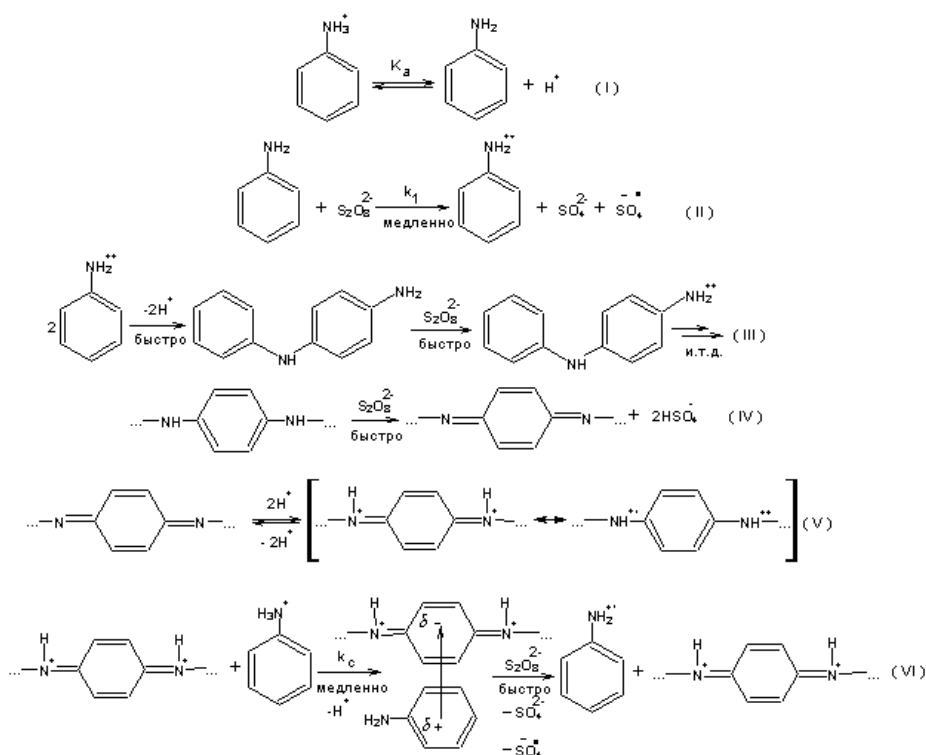


Рис. 1. Механизм окислительной полимеризации азотсодержащих ароматических мономеров на примере анилина

Работа выполнена по программе внутренних инициативных грантов для поддержки молодых ученых – преподавателей по стратегическим направлениям развития РХТУ им. Д. И. Менделеева в рамках проекта «Новые фитоактивные наноразмерные системы для повышения стрессоустойчивости растений».

Список литературы

1. H. Minami [et al.], J. Polym. Sci. Part A (2000) 38 : 4238.
2. Y. Wei [et al.], J. Polym. Sci. Part A (1989) 27 : 2385.
3. I. Mav [et al.], J. Polym. Sci. Part A (2001) 39 : 2471.
4. Я. О. Межуев [и др.], Ж. общей химии (2014) 84 : 2029.
5. Я. О. Межуев [и др.], Успехи химии (2017) 86 : 1271.