

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

KIMYO FAKULTETI

POLIMERLAR KIMYOSI KAFEDRASI

Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlari fanidan

“ Polimeranalogik reaktsiyalarga ta'sir etuvchi omillar” mavzusidagi

KURS ISHI

Bajardi: Orziqulov B. (2-kurs magistranti)
Tekshirdi: Maxkamov M.A.

Toshket 2015

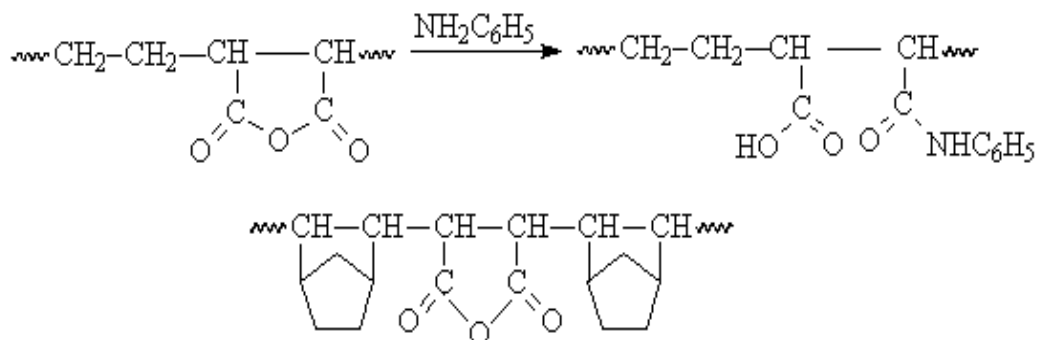
R E J A

1. Funktsional guruhlarni ochiqligi
2. Zanjir uzunligi ta'siri (zanjir effekti)
3. Qo'shni guruhlar effekti
4. Konfiguratsion effektlar
5. Konformatsion effektlar
6. Elektrostatik effektlar
7. Kooperativ effektlar

Funktsional guruhlarni ochiqqligi

Funktsional guruhlarni teng reaksion qobiliyatga ega bo'lishi printsiptan kelib chiqqan holda, reaksiya sodir bo'ladigan makromolekula qismini ochiqqligini ko'rib chiqamiz. Bunda geterogen fazada boradigan reaksiyani inobatga olmaymiz. Cheklangan ochiqqlik zanjir xarakatchanligini kamayishi va aylanish darajasi ortishi tufayli yuzaga kelishi mumkin. Bunday effektlarni [5] ish avtorlari poliimidlarni poliamidokislotalardan hosil bo'lishida kuzatishgan. Ular xarorat 435-523K oralig'ida aylanish darajasi ortishi bilan reaksiya tezlik konstantasi kamayadi [1].

Ochiqlikni chegaralanishiga turli strukturaga ega bo'lgan monomer zvenolarni sterik effektlari sabab bo'lishi mumkin. Malein angidridini anilin bilan sopolimerlarini dimetilformamidda ishtirokida ta'sirlashuvi o'rganilgan vaqtda, etilen bilan malein angidridi sopolimerini ta'sirlashish reaksiyasi tezligi norbornen bilan malein angidridi sopolimeri ta'sirlashishiga qaraganda 100 marta yuqoriligi aniqlandi.



Ochiqlik effekti konformatsion effekt yoki qo'shni guruhlar effektidir [1- 5].

Zanjir uzunligi ta'siri (zanjir effekti)

Polimerlar quyimolekulyar moddalar reaksiyalariga umuman o'xshamagan reaksiyalarga kirishishlari mumkin. Bu reaksiyalar bir jinsli zvenolarning uzun zanjir ko'rinishida bir-biri bilan bog'langanligi bilan belgilanadi. Quyimolekulyar birikmalar kimyosida uchramaydigan va makromolekulalarni o'ziga xos reaksiyalariga depolimerlanish, ion parchalanish va ichkimolekulyar tsikllanish reaksiyalari, tutash bog'larning uzun tizimini hosil bo'lishi bilan boradigan polimer o'zgarishlar, ba'zi bir molekulalararo reaksiyalar kiradi. Ular polimerning zanjir tuzilishga ega ekanligi bilan bog'liq. Zanjir uzunligi ortishi bilan polimer eritmalari va suyuqlanmalarining qovushqoqligi ortib ketadi, bu esa ularning reaksion qobiliyatiga ta'sir ko'rsatadi.

Tutash qo'shbog'ga ega bo'lgan polimer zanjiri quyimolekulyar analogiga qaraganda o'zini boshqacha tutadi, chunki polimerlarda π -elektronlarni zanjir bo'ylab delokallanishi sodir bo'lishi mumkin.

Fenilizotsianat va molekulyar massalari turlicha bo'lgan dikarbon kislotalarni ikkita poliefirlarini reaksiyasini o'rganish [8] natijasida molekulyar massasi katta bo'lgan polimer reaksiyaga kirishishi tezligi past bo'lishi kursatildi. Propilen va malein angidridini molekulyar massasi 42000, 51000, 91000 va 103000 ga teng bo'lgan sopolimerlari eterifikatsiyalangan vaqtda molekulyar massa ortgani sari kimyoviy reaksiyaning tezligi kamayadi. Molekulyar massasi

42000 va 103000 ga teng bo'lgan sopolimerlar uchun reaksiya tezliklari o'rtasida farq 303K da 318K dagiga nisbatan ikki marta ko'p ekanligi kuzatiladi.

Bunga sabab makromolekulalarni turlicha erishidir: molekulyar massasi katta bo'lgan makromolekulalar past temperaturalarda yomon eriydi. Lekin ko'pincha molekulyar massa funktsional guruhlarni reaksiyon qobiliyatiga ta'sir ko'rsatmaydi.

O'rtacha molekulyar massasi 46000 va 24000 bo'lgan stirol va malein anhidrid sopolimeri modelidan foydalanib, sopolimer va aromatik aminlar orasidagi reaksiya tezligi molekulyar massaga bog'liq emasligi aniqlandi (1-jadval) [1, 3].

1-jadval.

Turli xil molekulyar massaga ega stirol va malein anhidrid asosidagi sopolimerlarni aminlar bilan reaksiyasi tezlik konstantalari

Harorat, K	Amin	$k \cdot 10^4, \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$	
		M=24000	M=46000
333	Anilin	1,45	1,38
318	n-Toluidin	2,37	2,10
303	n-Anizidin	1,75	1,80
318	m-Xloranilin	0,68	0,71

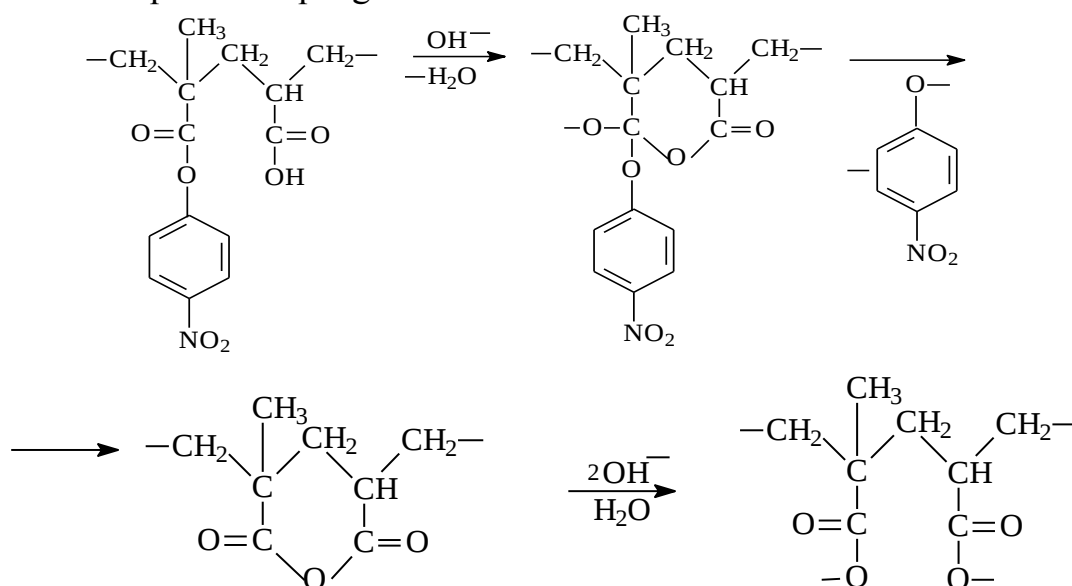
Qo'shni guruhlar effekti

Qo'shni guruhlar effekti polimerlarning reaksiyalarida eng ko'p kuzatiladi. Bunda nafaqat reaksiyon markaz bilan chegaradosh bo'lgan qo'shni guruhlarni, balki undan ancha uzoqdagi va zanjir bukilishi natijasida reaksiyon markazga yaqin kelib qolishi (o'zoq tartibli tasirlashuv) mumkin bo'lgan funktsional guruhlarni ham inobatga olish lozim. Qo'shni guruhlar effekti polimeranalogik o'zgarishlarni tezligini ortishiga yoki kamayishiga olib kelishi mumkin.

Polivinilatsetatni gidroliz reaksiyasini o'rganish vaqtida ON-guruhlarni reaksiya tezligiga ta'siri borligi aniqlandi: ikki gidroksil guruh o'rtasida joylashgan atsetil guruhi ikkita atsetil guruhi o'rtasida joylashganiga qaraganda 100 marta tezroq gidrolizlanadi. Kinetik tadqiqotlar natijasida triadalarning gidrolizlanish tezligi quyidagi qatorda ortib borishi aniqlandi: $[\text{OAc}, \text{OAc}, \text{OAc}] < [\text{OH}, \text{OAc}, \text{OAc}] < [\text{OH}, \text{OAc}, \text{OH}]$. Buning sababi katalitik ta'sir ko'rsatayotgan gidroksil-ionlarni gidroliz vaqtida paydo bo'ladigan gidroksil guruhlarga adsorbtsiya bo'lishidir, bu esa gidrolizga uchrayotgan guruhlar yaqinida ishqorning lokal kontsentratsiyasi oshishiga va natijada reaksiyani tezligini ham ortishiga olib keladi.

Qo'shni guruhlarni ta'sirini ichkimolekulyar ta'sirlashuv sifatida ko'rib chiqish mumkin. Agar bir-birlari bilan ta'sirlasha oladigan turli funktsional guruhlar bitta polimer zanjiriga bog'langan bo'lsa, bu guruhlarni to'qnashish ehtimolligi ortadi, natijada reaksiya tezligi ham ortadi. Moravets va TSimeringlar [15] birinchi bo'lib tarkibida ozgina p-nitrofenilmetakrilat tutgan akril va metakril kislotalari sopolimerini gidrolizi izomoy kislotasini p-nitrofenil efirini gidroliziga nisbatan tezroq sodir bo'lishini topishdi. Murakkabefirli va karboksil guruhlari

metakril kislotasi va p-nitrofenilmetakrilat sopolimerini gidrolizi vaqtida tsiklik kompleks hosil qilishi aniqlangan:



Karboksil guruhni ta'sir etish effekti ikkala guruhlar o'rtasidagi masofaga bog'liq. Modellashirilgan tadqiqotlarda Moravets dolchin kislotasini monoefiri glutar kislotasini monoefiridan 120-200 marta tezroq reaksiyaga kirisha olishini isbotladi, chunki unda besh a'zoli oraliq holatni hosil bo'lish imkoniyati ko'proq bo'ladi. Malein kislotasini monoefirlarini sopolimerlari akril va metakril kislotalariga destabillanishi qo'shni guruhlarning hujumi sabab nisbatan osonroq bo'ladi.

2-jadvalda keltirilgan etilen va vinilatsetatni malein angidrid bilan sopolimerlarini spirtlar bilan eterifikatsiya reaksiyasining tezlik konstantalaridan vinilatsetatni malein angidrid bilan sopolimerlarini reaksiyaga tezroq kirishishi ko'rinib turibdi.

Vinilatsetat va malein angidridini sopolimerini eterifikatsiyalanish tezligini yuqori bo'lishi atsetat qoldiqning manfiy induksion effekti bilan bog'liq, u qo'shni maleinat guruhlarni karbonil uglerodini elektrofilligini oshiradi va bu bilan sterik qiyinchiliklarni kompensirlaydi.

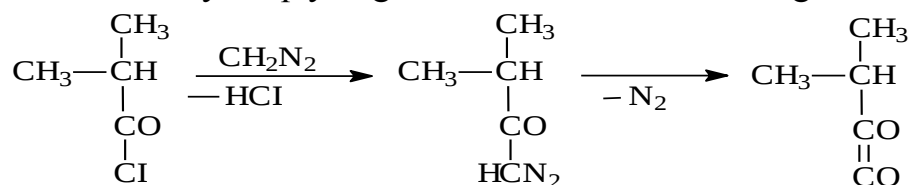
2-jadval

Malein angidridning etilen (I) va vinilatsetat (II) bilan sopolimerini 323 va 353K haroratlarda turli spirtlar bilan etirifikatsiya reaksiyalarining tezlik konstantalari ($k \cdot 10^2, s^{-1}$)

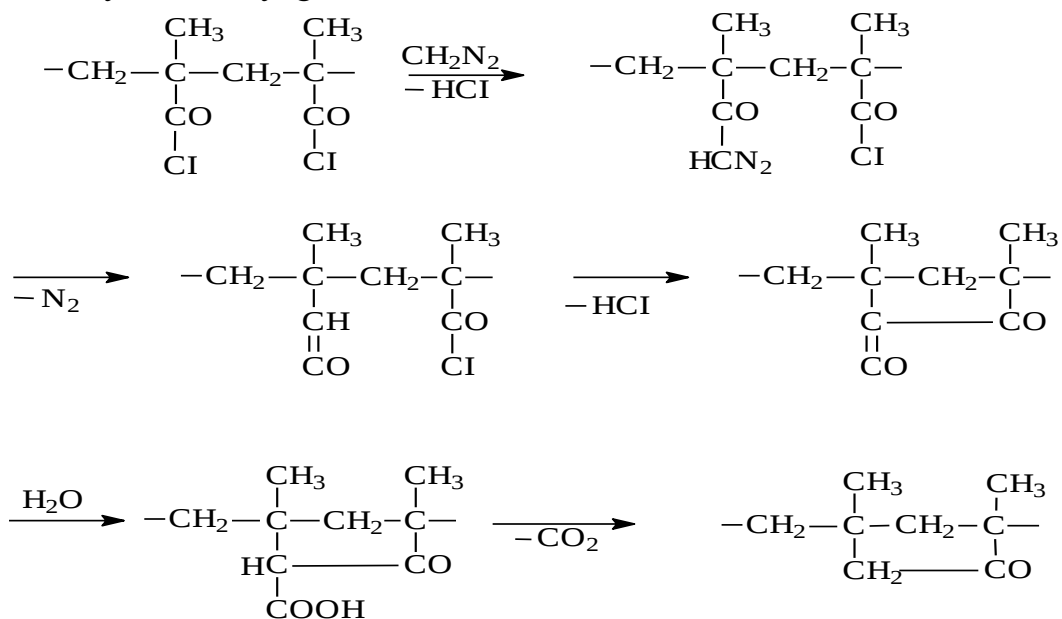
Spirt	I		II	
	323K	353K	323K	353K

Etanol	1,2	1,10	1,43	1,6
Butanol-1	1,28	1,30	1,39	1,75
Butanol-2	-	0,50	-	0,68
Pentanol	0,847	1,16	1,02	1,49
Geptanol	-	0,338	-	0,70
Oktanol	0,58	0,69	0,6	0,84
2-Etilgeksanol	-	0,64	-	0,86
1-Dodekanol	-	0,47	-	0,80
TSiklogeksanol	-	1,48	-	1,67
Benzil spirti	1,2	1,53	1,32	1,72

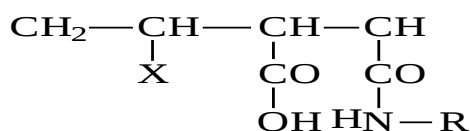
Reaktsion markazga qo'shni guruhlarni ta'siri natijasida hosil bo'layotgan mahsulotlarni xarakteri ham o'zgarishi mumkin. Izomoy kislotasini xlorangidridini diazometan bilan reaksiyasi quyidagi maxsulotlar hosil bo'lishiga olib keladi:



Metakril kislotasini polixlorangidridi bilan diazometan reaksiyasi mahsuloti esa tsiklik birikmadir. Bu reaksiyaga kirishmagan qo'shni xlorangidrid guruhlari ichkimolekulyar reaksiyaga kirishishini ko'rsatadi:



Malein angidridi sopolimerlarini aminlar bilan reaksiyasi mahsulotlarini imid hosil bo'lishini kuzatgan vaqtda, turli sopolimerlar ta'sirlashish reaksiyalari tezlik konstantalari bilan tsikllanish reaksiyalari tezlik konstantalaridagi farq juda kamligi kuzatiladi (3-jadval). Bu natija shu bilan tushuntiriladiki, tsikllanish ichkimolekulyar reaksiya hisoblanadi, uni borishi karboksil va amid guruhlarni reaksion qobiliyatlari bilan bog'liq, bunda sopolimer ta'sirini inobatga olmasa ham bo'ladi. SHu sababli reaksiya tezlik konstantasi faqat aminoguruhni reaksion qobiliyatiga, ya'ni tegishli aminni asosligiga bog'liq [1].



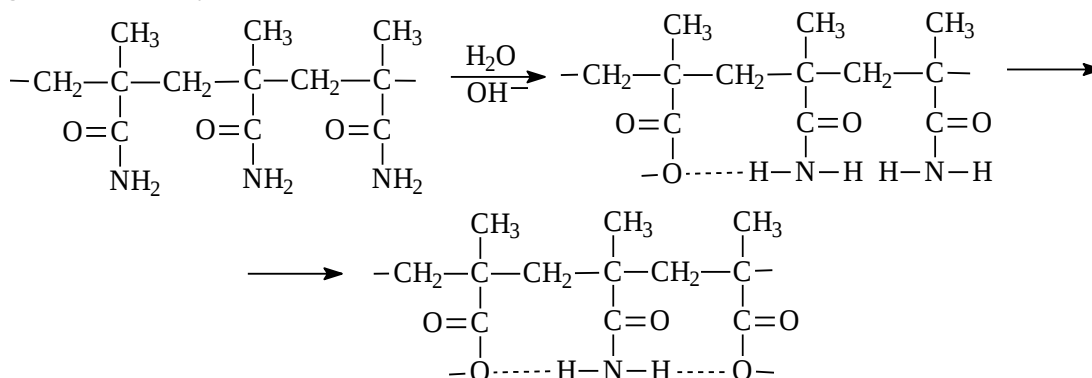
3-jadval

Sopolimerlarda 318K haroratda imid hosil bo'lish tezlik konstantasi

R	rK_b	$k \cdot 10^5, \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$	
		sitirol bilan sopolimerlari ($\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$)	etilen bilan sopolimerlari ($\text{X}=\text{H}$)
n- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	8,82	4,51	-
n- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	8,92	3,92	2,81
C_6H_4-	9,42	2,24	1,37
m- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$	10,40	1,10	0,67*

*Tsiklopentan bilan sopolimerlarida $k=0,84 \cdot 10^{-5}, \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

Reaksiyaga kirishgan qo'shni guruhlar sekinlashtiruvchi ta'sir ko'rsatishlari ham mumkin. Masalan, polimetakrilamidning ishqoriy gidrolizi, amid guruhini ikkita qo'shni ionlashgan karbokil zvenolar yordamida bloklanib qolishi tufayli oxirigacha bormaydi [6]:



Konfiguratsion effektlar

Konfiguratsion effektlar o'z ichiga funktsional guruhlarining reaksiya qobiliyatiga taktiklikning birlamchi steriokimyoviy hamda reaksiyaga kirishib bo'lgan qo'shni funktsional guruhlarini ikkilamchi ta'sirlarini qamrab oladi. Polimerlanish sharoitlari polimerlarni tuzilishi, strukturasi va reaksiyaga kirishish qobiliyatini belgilab beradi. Polimerdagi guruhlarini hajmi qanchalik katta bo'lsa, ularni bir-birlariga ta'siri shuncha katta bo'ladi. O'rindoshlarning ta'siri polimeranalogik o'zgarishlar tezlik konstantalari qiymatlaridan aniq ko'rinadi. Ichkimolekulyar ta'sirlar birinchi navbatda makromolekulani tuzilishiga va uning taktikligiga bog'liq bo'ladi. O'rindoshlarning sterik effektlari molekulalararo reaksiyalarga katta ta'sir ko'rsatadi.

Makromolekulani brutto-konformatsiyasi (qattiq holatda va eritmada turlicha bo'ladi) polimerda boradigan reaksiyalarni borishiga ta'sir ko'rsatadi. Makromolekulani barcha izomer o'zgarishlari reaksiya tavsiflariga o'z hissasini qo'shadi.

Taktiklik ta'siri fragmentning uzunligi aniq kritik qiymatga etgan vaqtda yaqqol namoyon bo'ladi va zanjir bukiluvchanligi kam bo'lishiga sababchi

bo'ladigan katta o'rindoshlar bo'lsa juda ham sezilarli bo'ladi. Somonomerlardan birining miqdori kam bo'lgan sopolimerlarda izotaktik qismi katta tezlik bilan ta'sirlashadi. Funktsional guruhning joylashish ketma-ketligi ("boshga-bosh" yoki "dunga-bosh") muhim ahamiyatga ega ekanligini Plate [14] ko'rsatib berdi. Makromolekulani tarmoqlanish xarakteri uning shakliga, funktsional guruhlarni ochiqqligiga ta'sir ko'rsatishi kerak.

Adabiyotlarda qo'shni guruhlar effektining zanjirning konfiguratsiyasiga va taktikligiga juda sezgir ekanligi aytib o'tilgan. Ko'pgina tadqiqotlarning ko'rsatishicha, izotaktik polimerlar sindiotaktiklarga, sindiotaktiklar esa – ataktiklarga nisbatan tezroq reaksiyaga kirishadi. Ataktik va sindiotaktik polimetilmetakrilat sekin gidrolizga uchraydi, izotaktik polimerni gidrolizi juda tez kechadi va oxirgi aylanish darajasi ham katta bo'ladi. Ishqoriy gidrolizga nisbatan turlicha barqarorligi sababli, polimer aralashmalarni geterogen fazalarda ajratib olish mumkin. SHunga o'xshash natijalarni kislotalar katalizlaydigan reaksiyalarni gomogen muxitda olib borganda ham kuzatiladi. Bunda reaksiyon qobiliyatdagi farq sopolimerlar tuzilishidagi farqlar bilan belgilanadi.

Akrilkislotasi va metilakrilat [28] asosidagi oddiy va izotaktik sopolimerlarni reaksiyon qobiliyatlar taqqoslab o'rganilgan. Oddiy sopolimer akril kislotasi va metilakrilatni izomoy kislotasining dinitrili (DAK) ishtirokida, benzolda to'g'ridan-to'g'ri sopolimerlash yordamida olingan. Izotaktik sopolimer izotaktik poli-*tret*-butilakrilatni gidrolizga uchratib sintez qilingan. Izotaktik akril kislotasi diazometan yordamida qisman metillanadi. Izotaktik sopolimerni gidrolizlanish tezligi [$k \cdot 10^6, l/(mol \cdot s)$] oddiyisiga qaraganda 3-5 marta katta bo'lishi aniqlangan.

Metakril kislotasi va p-nitrofenilmetakrilat sopolimerlarini gidrolizi o'rganilganda [26, 34] xam izotaktik polimerni faolligi sindiotaktik va ataktik sopolimernikiga nisbatan 10 marta ortiqroq ekanligi aniqlangan. Bunga sabab shuki, izotaktik tuzilishga ega bo'lgan polimerda murakkab efilri fragment qo'shni karboksil guruh bilan kompleks hosil qiladi, natijada reaksiya borishi osonlashadi. Bu kabi kompleks hosil bo'lishi sindiotaktik polimerlarda sterik qiyinchiliklar tufayli sodir bo'lmaydi.

Polivinil spirti va quyimolekulyar model birikma bo'lgan pentan-2,4-diolni atsetillanishi [35] ham stereoizomeriyasini yaxshi ko'rsatadi.

Pentan-diol va al'degid orasidagi reaksiyada oraliq xolat uchun muvozanat konstantasi $87,0 \cdot 10^{-2}$ va DL-pentan-2,4-diol uchun $3,7 \cdot 10^{-2}$ ga teng.

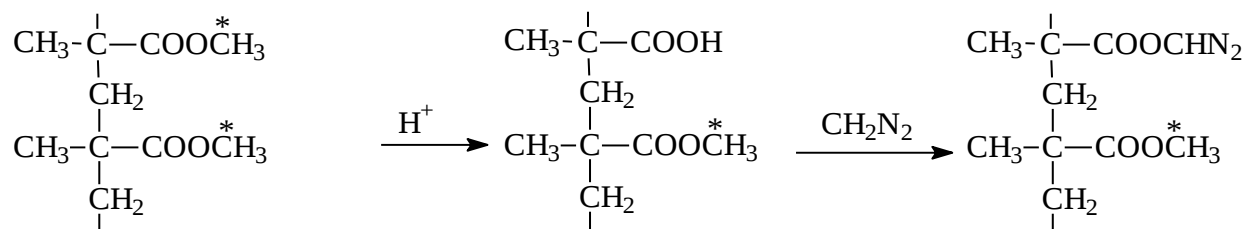
Polivinil spirtini atsetallash reaksiyasining muvozanat konstantasi ($K \cdot 10^2$) har xil tartibli holatlar uchun quyida keltirilgan.

Izotaktik	Ataktik	Sindiotaktik
30,1	11,4	7,9

Ko'rinib turibdiki izotaktik PVS atsetallanishi eng katta tezlik bilan boradi.

Lekin konfiguratsion ta'sirga tegishli bo'lgan barcha natijalar faqat sifat xarakteriga ega, chunki har doim boshqa effektlarni ham inobatga olish lozim. Hozirgi kungacha maxsus effektlarni xarakterlash uchun miqdoriy usullar juda kam. Masalan ikki tomonlama radioaktiv nishonlangan atomlar usulini qo'llash

mumkin. Polimerning funktsional guruhida nishonlangan S atomi bo'lib polimeranalogik reaksiyalarda bu guruh ajralib chikadi:



Tadqiqotlarga ko'ra, izotaktik tuzilishli polimerlarda efir guruhlar ataktiklardagiga nisbatan 16 marta, sindiotaktiklarga nisbatan 43 marta tezroq reaksiyaga kirishadi.

Konformatsion effektlar

Makromolekulalar konformatsiyasi o'zgarishlar sodir bo'lish jarayonida istalgan vaqtda reaksiya boshidagi konformatsiyasidan farq qiladi. Bu effekt xam boshqa effektlar bilan birga namoyon bo'ladi. Konformatsiyani reaksiyani borishiga ta'siri o'rganilgan vaqtda quyidagi masalalar paydo bo'ladi:

-bir-biridan uzoqda joylashgan funktsional guruhlarining konformatsion shakllari yaqinlashishi mumkinmi?

-ular qanchalik uzoq yashaydi va ularni hosil bo'lish ehtimolligi qanchalik katta?

-eritmani nojinsligini, molekulalararo va ichkimolekulyar ta'sirlar ehtimolini paydo bo'lishini, polimerdagi reaksiyaga qo'llaniladigan aylanish to'sig'ini borligini qanday baholash mumkin?

So'nggi yillar ichida konformatsion effektlarni polimeranalogik o'zgarishlarga bog'liq holda o'rganilishlarga e'tibor kuchaydi.

Erituvchini tanlay olish funktsional guruhlariga, ularni ochiqqligiga, boshqa guruhlar bilan ta'sirlasha olishiga ta'sir ko'rsatish imkonini beradi. YAxshi erituvchilarda polimer kalavasining ochilishi natijasida uning oralariga moddalarning kirib borishi yaxshilanadi, bu esa reaksiya tezligini oshishiga olib keladi. Yomon erituvchilarda kalavaning orasiga moddalarning kirishi qiyin, funktsional guruhlarining yopilgan va ularda ketadigan reaksiyalar ham qiyin kechadi. Undan tashqari, polimerlarni reaksiya vaqtidagi eruvchanligi o'zgarishi mumkin. Bunga bog'liq bo'lgan kalavaning o'tkazuvchanligi reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatadi. Kalavalarni hosil bo'lish jarayoni va reaksiyaning aylanish darajasi bir-biriga bog'liq. Kalavaning zichligi quyimolekulyar reagentlarni reaksion qobiliyatli guruhlariga etib borish tezligiga, quyimolekulyar moddalarning shu guruhlar yonidagi konsentratsiyalariga katta ta'sir ko'rsatadi.

Funktsional guruhlarini ochiqqligini zich kalavalarni hosil bo'lishi hisobiga pasayishi kinetik ma'lumotlarni o'zgarishiga olib keladi: yomon erituvchida guruhlarining ochiqqligi suyuqlanma yoki qattiq polimerdagiga nisbatan ko'p farq qilmaydi. Polimer mahsulotlarni eruvchanligi yomonlashgani sari, kalavaning yuzasidagi va ichki tomonidagi guruhlar o'rtasidagi farq yaqqol ko'rinib qoladi.

Sterik omillar kalavaning tuzilishi bilan bog'liq, uning zichligini ta'siri sterik to'siqlarni ta'siri bilan bir xil emas. Kalavalar kam eriydi, lekin ular quyimolekulyar birikmalar uchun etarlicha ochiq bo'ladi. Kalavaning o'tkazuvchanlik darajasi θ -erituvchilarda xuddi yaxshi erituvchilardagi kabi tartibga ega va Folmert va Shtutts bo'yicha kalavaning xajmidan 5-20%ni tashkil qiladi. Polimerlarni turli funktsional guruhlar bilan reaksiyalari kalavalarning yuzasida borishi mumkin. Funktsional guruhlarining atrofidagi muhit ularning reaksiya qobiliyatiga ta'sir ko'rsatadi. Reaksiyaning borishiga solvatlanish qatlamlari hosil bo'lishiga yordam beradigan erituvchi ham ta'sir ko'rsatishi mumkin. Funktsional guruhlar makromolekula fragmentiga qaraganda harakatchanroq, bunda yangi kiritilayotgan guruhning o'lchami ahamiyatga ega.

Polimerlar reaksiyasiga konformatsion effektlarni ta'sir ko'rsatishi [39] yaxshi o'rganilgan. Bir xil birikmalarning reaksiyalari turli muhitlarda turlicha tezlik konstantalari va turlicha sekinlanish darajasi bilan xarakterlanadi, makromolekulalar kalavalarining zichligini baholash uchun eritmalarini qovushqoqligi o'rganiladi. Kalavalarning bo'kish koeffitsienti o'sishi bilan reaksiyaning sekinlanish darajasi kamayadi. Bo'kish koeffitsienti makromolekulalarning o'lchamiga va polimer-erituvchi ta'sirlashuviga bog'liq bo'ladi. Erituvchining eritish qobiliyati ortishi bilan sekinlanish vaqti kamayadi. Undan tashqari, bo'kish koeffitsienti yordamida eritmaning ko'p jinsli ekanligini va kalavalarning zichligini isbotlash mumkin. Polimer – erituvchi ta'sirlashuvi darajasini reaksiya davomida o'zgarishi yoki fazalarni ajralishi reaksiya tezligini o'zgarishiga olib keladi. Lekin reaksiya mexanizmi o'zgarmaydi. Reaksiyada qutbsiz guruhlar qanchalik ko'p ishtirok etsa, bu ta'sirlashuvlar shunchalik kuchli bo'ladi. Bunda funktsional guruhga yaqin turgan quyimolekulyar modda ta'sir ko'rsatishi mumkin. Agar erituvchi va hosil bo'layotgan polimerning qutblanuvchanligi keskin farq qilsa, reaksiya tezligi o'zgarib ketadi. SHuning uchun reaksiyani bitta erituvchida olib borish taklif etilgan, bunda polimerning funktsional guruhlarini ochiqqligi ta'minlanadi. Agar erituvchilar aralashmasidan foydalanilsa masalan: sopolimerlar yoki polimer va kuyi molekulyar birikmalar olish uchun, bunda hosil bo'luvchi mahsulotlarning taqsimoti kuchli o'zgaradi.

Polimer – polimer ta'sirlashuv ham muhim hisoblanadi: bitta makromolekulani bir-biridan uzoqda turgan guruhlarini uzoq tartibli ichkimolekulyar ta'sirlashuvi va turli makromolekulalarni funktsional guruhlarini ta'sirlashuvi (molekulalararo ta'sirlashuvlar sodir bo'ladi). Funktsional guruhlar reaksiya qobiliyatiga ta'sir ko'rsatishdan tashqari, ichkimolekulyar mexanizm bilan kechganida kalavaning siqilishiga va makromolekulani bukiluvchanligini kamayishiga olib keladigan reaksiyalarga kirishishlari mumkin. Molekulalararo mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalar ularni choklanishiga olib keladi. Bu kabi reaksiyalar bifunktsional quyimolekulyar moddalar ishtirokida ham borishi mumkin. Polimeranalogik reaksiyalarni ichki va molekulalararo yo'nalishlari o'rtasidagi nisbat bifunktsional quyimolekulyar moddaning kontsentratsiyasiga bog'liq. TSikllanish bilan boradigan ichkimolekulyar reaksiyalar asosan suyultirilgan eritmalarda boradi; bunda barqaror 5-12 a'zoli tsikllar hosil bo'lishi mumkin. Konformatsiya va zanjir uchlari orasidagi masofa θ -sharoitda, ya'ni

maksimal darajada kalavalarning hosil bo'lish sharoitida ham borishi mumkin bo'lgan ichkimolekulyar reaksiyaning borishiga ta'sir ko'rsatadi [52, 53]. Bunda qovushqoqlikning sezilarli kamayishi kuzatiladi. YAxshi erituvchidan yomon erituvchiga o'tish, reaksiyalarni molekulalararo mexanizm bo'yicha borishiga yordam beradi. Agar reaksiya vaqtida eruvchanlik yomonlashsa, yoki biror bir omillar funktsional guruhlarining ochiqqligiga ta'sir ko'rsatsalar, xuddi shunday xodisa kuzatilishi mumkin. Ichkimolekulyar reaksiyalarning tezligi makromolekulalarning eritmadagi assotsiatsilanish darajasi o'zgarishi bilan o'garmasligi kerak. Ichkimolekulyar reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan bog'lar barqaror hisoblanadi. Ichkimolekulyar ta'sir extimolligini baholagan vaqtda funktsional guruhlarining o'zaro kontaktlarini va joylashgan o'rinlarini inobatga olish lozim. Berlin va Ochmyan usuliga ko'ra shar shakli yordamida reaksion guruhni joylashgan o'rnini topish mumkin.

Molekulalararo reaksiyalarning ulushi polimer kontsentratsiyasi ortgan sari ko'payib boradi. Polimerning kontsentratsiyasi ikki martaga oshirilsa, ichkimolekulyar o'zgarishlar mahsulotlarining midori ikki martaga ortadi. Molekulalararo maxsulotlarning ulushi ham yanada ko'proq ortadi. Polimer kontsentratsiyasini ortishi molekulalararo reaksiyalarga kuchliroq ta'sir ko'rsatadi. Molekulalararo ta'sirlar qancha ko'p sodir bo'lsa, polimeranalogik o'zgarishlar shuncha kam sodir bo'ladi, kinetik parametrlarni aniqlash qiyinlashadi. Polimerlarda boradigan reaksiyalar ularni matematik jixatdan ifodalanishini qiyinlashtiradi va faqat miqdoriy xulosalar qilish imkonini beradi. Ayniqsa, choklanish natijasida hosil bo'lgan erimaydigan mahsulotlarni hosil bo'lishini taxlil qilish qiyin kechadi. CHigallashib ketgan polimer kalavalarda segmentlarning xarakatchanligi polimer-polimer reaksiyalarda katta rol o'ynaydi. Sterik omillar va zanjirlarni xarakatchanligini chegaralanganligiga sabab, polimerlarning kontsentrlangan eritmalarida kalavalar bir-biriga kam kiradi va kontakt zonalaridagina birikadi. Turli funktsional guruhlariga ega bo'lgan polimerlarning molekulalararo choklanishda o'zgarishlar darajasi 15-20%ni tashkil qiladi, va xech qachon 100%ga etmaydi. Bunda bir vaqtning o'zida kechadigan ichkimolekulyar reaksiyalar kam ulushni tashkil qiladi. Polimetilmetakrilatni polistirollitiyga tikilishini o'rgangan vaqtda benzolda va toluolda, ya'ni PMMA uchun yaxshi erituvchilarda reaksiya tezroq borishi, tetragidrofuran – yomon erituvchida sekinroq borishi aniqlandi. Bu zanjir konformatsiyasidagi farqlar bilan bog'liq bo'lishi mumkin. YAxshi erituvchida makromolekulalar statistik kalavalar shakliga ega, yomon erituvchilarda ular zich globulalar ko'rinishida bo'ladi.

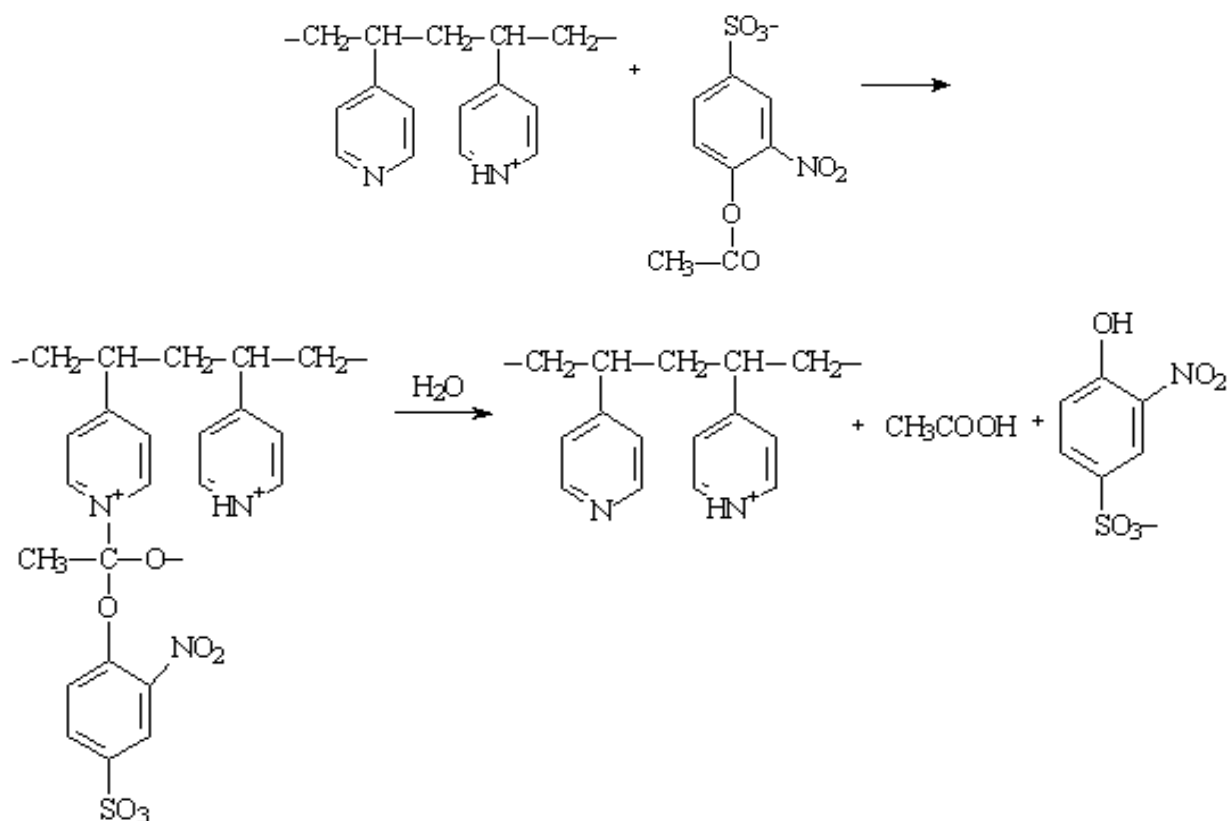
Malein angidridi va metilmetakrilat sopolimerini anilin bilan reaksiyasining tezligi benzolda malein angidridi ulushi ortishi bilan kamayib boradi. Bu makromolekulani eritmadagi tuzilishi bilan bog'liq: sopolimer tarkibida malein angidridini miqdori ortishi bilan uning benzoldagi eruvchanligi kamayib boradi.

Bir qator nazariy va amaliy ishlarda yangi ma'lumotlar olingan bo'lsa-da, Plate fikriga ko'ra, bu izlanishlar debocha hisoblanadi.

Elektrostatik effektlar

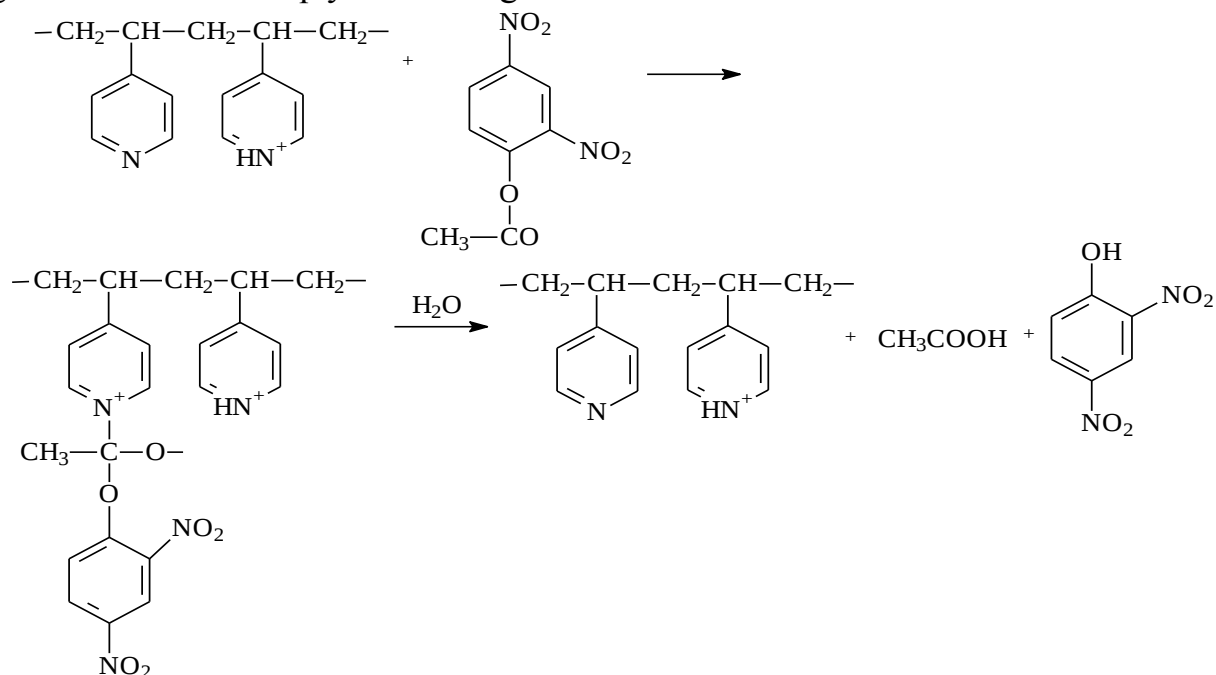
Zaryadlangan makromolekulani quyimolekulyar reagent bilan ta'sirlashishi natijasida reaksiya tezligining o'zgarishi elektrostatik effektlar bilan bog'liq. Polimerlar reaksiyalariga elektrostatik effektlarni ta'siri, bu reaksiyalarni kinetik parametrlarini o'rganish va quyimolekulyar modellari bilan solishtirish vaqtida yaqqol namoyon bo'ladi. Misol tariqasida qisman protonlangan poli-4-vinilpiridinni etanol-suv aralashmasida 4-atsetoksi-3-nitrobenzolsulfonatni gidrolizi vaqtida yuqori katalitik faollikka ega ekanligini kuzatsa bo'ladi. Katalitik funktsiyani ionlanmagan piridinli yadrolar bajaradi, lekin substratning manfiy zaryadlangan anionini polivinilpiridinning qisman ionlangan polikationiga elektrostatik tortilishi reaksiyani tezlashtiradi. Piridinning ionlashgan guruhlarning ulushiga qarab, maksimumdan o'tadi, u ionlashmagan guruhlarning 75% iga to'g'ri keladi.

Solvoliz tezligi 25% piridin fragmentlari ionlangan vaqtda maksimumga erishadi. Manfiy zaryadlangan substrat bilan elektrostatik ta'sirlashuv sodir bo'ladi, u substratning polimer kalavasi yonidagi lokal kontsentratsiyasini ortishi bilan kuchayib boradi. Bu reaksiya mexanizmi quyida keltirilgan:



Zaryadlangan polianiondan zaryadlangan protonlarni ajralib chiqishi (yoki polikationdan ON^- ajralib chiqishi) elektrostatik energiya bilan bog'liq va ionlanish muvozanati polimerlar reaksiyalarida quyimolekulyar moddalar bilan belgilanadi. Polimer zanjirida hosil bo'ladigan zaryadlar polimerlar va monofunksional analoglarning reaksiya tezliklarini farqlanishiga sabab bo'ladi.

Agar boshlang'ich modda zaryadlanmagan substrat bo'lsa, xuddi 2,4-dinitrofenil atsetatga o'xshab, reaksiya tezligi polimer zanjiridagi zaryad kattalashgani sayin pasayib boradi, chunki elektrostatik ta'sirlar sodir bo'lmaydi. 2,4-dinitrofenilatsetatni qisman protonlangan poli-(4-vinilpiridin) ishtirokidagi gidroliz mexanizmi quyida keltirilgan:

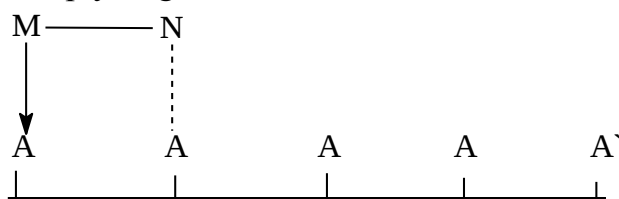


Elektrota'sir erituvchining qutblanishiga, eritmaning rNiga, qo'shni guruhlarning ta'siriga bog'liq bo'ladi.

Kooperativ effektlar

Kooperativ effektlar qo'shni guruhlarning ta'siri, assotsilanish jarayonlari, kiritiladigan katalizatorlar sababli yuzaga kelishi mumkin. Ular proteinlar va nuklein kislotalar ishtirokida boradigan ko'pgina molekulyar-biologik jarayonlarda muhim ahamiyatga ega.

Chiziqsimon biopolimerlarni kooperativ konformatsion o'zgarishlari kinetikasi 70-yillarning boshida SHvarts va Engel tomonidan o'rganilgan. Ular tomonidan kooperativ mexanizmlar nazariyasini rivojlanishida, konformatsion o'zgarishlar sohasida katta taraqqiyotga olib kelgan matematik model ishlab chiqilgan. Umumiy holda aytish mumkinki, kooperativ ta'sirlar polimer zanjirining reaksion markazini ikkinchi funktsional guruhi A o'rtasida sodir bo'ladi. Sxematik ravishda buni quyidagicha tasvirlash mumkin:

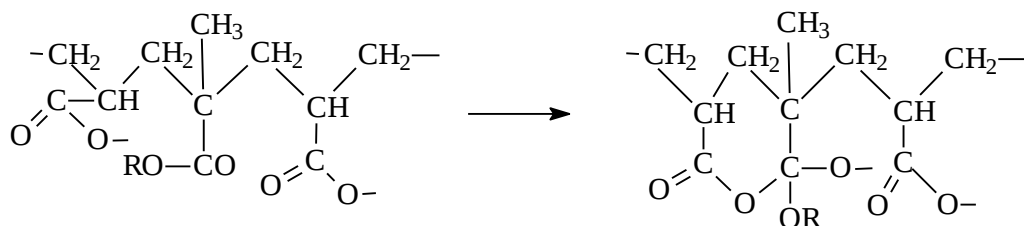


Polimer zanjirining A funktsional guruhi reaksion markaz hisoblanadi, u M reagentning birinchi funktsional guruhi bilan o'rin almashadi. Bir vaqtning o'zida A' va reagentning ikkinchi funktsional guruhi N o'rtasida energetik ta'sir sodir

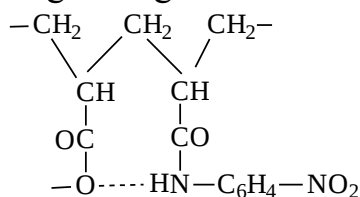
bo'ladi, bu oraliq xolatni stabillashuvi natijasida reaksiyani tezlashishiga olib keladi. Polimer zanjirini A va A' guruhlari bir xil yoki turlicha bo'lishlari mumkin.

Kooperativ effekt uzoqdan ta'sir ko'rsatadigan kulon ta'sirlar, vodorod bog'lar yoki gidrofob ta'sirlar ko'rinishida amalga oshishi mumkin. Kooperativ effektlar enzimlar kimyosida katta rol o'ynaydi. Enzimlarning fermentativ ta'sir etish nazariyasi, enzimlarning turli qismlari bir-birlari bilan va substrat molekulasining turli qismlari bilan kooperativ ta'sirda bo'ladi, degan fikrga asoslanadi. Bunga yaqqol misol sifatida atsetilxolinesterazani keltirish mumkin. Bunda enzimning "esteraza"li xolati murakkab efir guruhiga xujum qiladi, "anion" xolat esa enzim molekulasini manfiy zaryadlangan uchini substrat molekulasini musbat zaryadlangan uchi bilan elektrostatik ta'sirlashishi yordamida oraliq xolatni barqarorlashtirishga javob beradi.

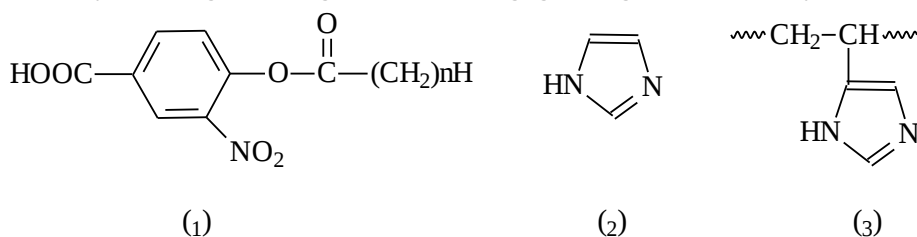
Akril kislotasi va p-nitrofenilmetakrilatni 1%li eritmasi sopolimerini gidroliz qilgan vaqtda Moravets va xodimlari $rN=6$ da reaksiya tezligini kamayishi o'rniga, quyimolekulyar efirga nisbatan million martaga ortib ketganligini kuzatishgan. Bu reaksiya tezligini belgilab beradigan bosqichida murakkab efir va qo'shni karboksil guruh ishtirokidagi olti a'zoli kompleks hosil bo'ladi, natijada gidroliz engillashadi:



Polikislotani makromolekulasiga akril kislotasi yoki metakril kislotasini p-nitroanilidini kiritgan vaqtda uni 1n ishqor eritmasiga nisbatan barqarorligini ming martagacha oshirib yuboradi. Gidrolizga nisbatan barqarorligi amid va karboksil guruhlari o'rtasida yuzaga keladigan ichkimolekulyar vodorod bog'larning borligi bilan tushuntiriladi, bunda amid guruhi gidrolizdan himoyalangan bo'ladi:



Kooperativ effektlarga shuningdek poli-4-(5)-vinilimidazol ishtirokida boradigan katalitik reaksiyalar xam kiradi. Agar 3-nitro-4-atsiloksibenzoy kislota (1) hosilalari gidrolizida katalizator sifatida quyi molekulyar birikma imidazol (2) ishlatilsa, reaksiya tezligi alkil guruh uzunligiga bog'lik bo'lmaydi.



Bordiyu katalizator sifatida poli-4-(5)-vinilimidazoldan (3) foydalpnlsa, quyi molekulyar birikmadan farq qilib, reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatadi va metilen guruh soni n ortishi bilan reaksiya tezligi ortadi. Reaksiya tezligi $n=11$ bo'lganda $n=1$ ga nisbatan 30 marta ko'proq bo'ladi. Bu effekt substratning alkil guruxi va polimer zanjirining imidozol zvenosi o'rtasidagi gidrofob ta'sir bilan bog'liq.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. M. Fedtke . Ximicheskie reaktsii polimerov. Moskva. Ximiya. 1990.
2. Elias H.-G.: Makromoleküle 4.Aufl. Basel: Huthig & Wepf-Verlag 1981.
3. B.A.Kabanova. Praktikum po visokomolekulyarnim soedineniya. Moskva. Ximiya. 1985 (51-73 str.).
4. Yu.D.Semchikov. Visokomolekulyarnye soedineniya. Moskva. ACADEMA 2005 (334 str.).
5. V.V.Kireev. Visokomolekulyarniy soedineniya. Moskva. "Visshaya shkola». 1992 (380 str.)
6. O.N.Musaev, T.M.Boboev, Sh.A.Qurbonov, B.Sh.Xakimjonov, M.G.Muxammadiev. Polimerlar kimyosidan praktikum (II-III bob). (VII-VIII bob). «Universitet » nashriyoti. 2001.
7. O'.N.Musaev, T.M.Boboev, B.SH. Hakimjonov, M.G'.Muxammadiev. Polimerlarning fizik-kimyosi. Toshkent, Universitet,1994.
8. Turska E., Jantas R.: J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed 47 (1974) 359.
9. A.A.Tager.Fiziko-ximiya polimerov. Nauchniy mir. 2007.
10. Belokon E. S., Skorobogatova A. E., Gribkova P. Y., Armanov N.F., Kozlov P. V., Kabanov V.A. Visokomol.soed.1976 T.17A. C.2772.