

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

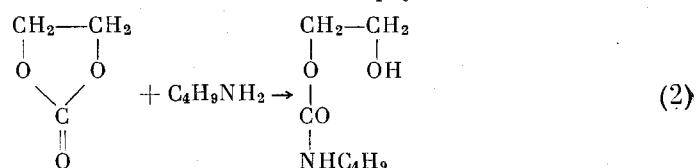
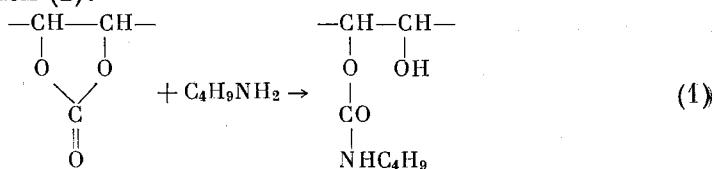
1967

УДК 678.01:54+678.745

КИНЕТИКА АМИНОЛИЗА ПОЛИВИНИЛЕНКАРБОНАТА И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *

B. Д. Немировский, С. С. Скороходов

В одном из предыдущих сообщений данной серии нами было показано [1], что реакция аминолиза поливиниленкарбоната (ПВК) по уравнению (1) ** протекает со скоростью, значительно превышающей скорость аналогичной модельной реакции — аминолиза этиленкарбоната (ЭК) в соответствии с уравнением (2).



Аминолиз проводили бутиламином (БА) в среде диметилформамида (ДМФ) при $50 \pm 0,01^\circ$. Сравнение скоростей реакций (1) и (2) затруднено рядом обстоятельств. Прежде всего, аминолиз сложных эфиров вообще и ЭК в частности является весьма сложным процессом. Хотя кинетика аминолиза сложных эфиров изучалась в течение десятков лет рядом авторов [3], механизм этой реакции до сих пор остается не выясненным. Механизму аминолиза ЭК посвящена всего одна работа [4]. Поэтому исследование кинетики аминолиза ЭК, интересующего нас как модель полимерной реакции, будет объектом наших последующих работ.

Показано [1], что аминолиз ЭК — сложная реакция, катализируемая как БА, так и образующимся β -оксиэтил-N-бутилкарбаматом (БК). Об этом упоминалось и в более ранней работе [4]. Таким образом, даже если исключить некатализическую реакцию, имеются два потока: катализируемый амином и автокатализический; тогда кинетическое уравнение приобретает вид

$$dx/dt = k_c[\text{БА}]^2[\text{ЭК}] + k_a[\text{БА}][\text{ЭК}][\text{БК}], \quad (3)$$

где k_c и k_a — константы скорости катализитического и автокатализического процессов, соответственно. Еще более усложнится картина, если учитывать некатализическую реакцию. Однако, как нами было показано [1],

* 6-е сообщение из серии «1,2-Замещенные карбоцепные полимеры».

** Препартивно эта реакция осуществлена нами ранее [2].

для приближенного сравнения скоростей реакций (1) и (2) можно обойтись без точного определения частных констант, тем более что в случае полимера это пока и не представляется возможным. Кинетика аминолиза ЭК, если отбросить сравнительно короткий начальный период, довольно точно подчиняется уравнению второго порядка. Поэтому мы будем оперировать каждой константой второго порядка k_2 . Для случая аминолиза ПВК

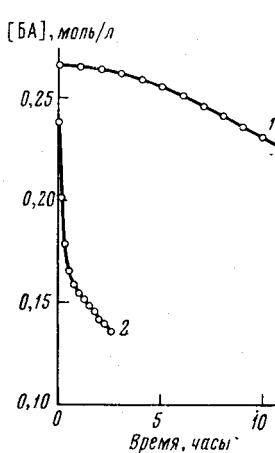


Рис. 1

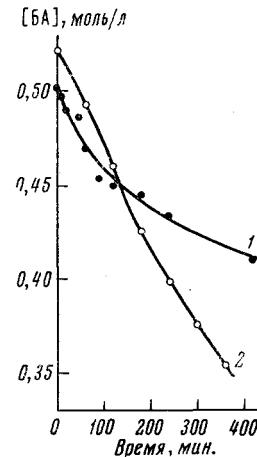


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика аминолиза ЭК (1) и ПВК (2) бутиламином в ДМФ при 50° и равных начальных концентрациях реагентов

Рис. 2. Кинетика аминолиза бутиламином в ДМФ при 50° и равных начальных концентрациях реагентов:

1 — сополимер этилен — виниленкарбонат 72,5 : 27,5; 2 — ЭК

k_2 определяли по скорости в начальный момент реакции, когда скорость максимальная.

Чтобы составить представление о величине ускорения при переходе от ЭК к ПВК, следует работать при равных или близких концентрациях БА, который, как было сказано, катализирует реакцию. Такую сравнительную картину дает рис. 1 и табл. 1. В табл. 1 приведены k_2 для этих двух реакций, а также аналогичные данные, полученные сmonoэтаноламином.

Как видно, скорость реакции при переходе к полимеру возрастает примерно на два порядка. Эта величина безусловно превосходит возможные ошибки, возникающие в результате упоминавшихся выше допущений. Данная работа является попыткой выяснить природу этого эффекта.

Следует рассмотреть три возможные концепции:

1. Ускорение связано с клубкообразной формой макромолекулы, в результате которой в растворе имеются участки повышенной локальной концентрации одного из реагентов.

2. Причиной ускорения на полимере является автокатализический характер реакции аминолиза. В этом случае прореагировавшее звено катализирует реакцию соседнего по цепи карбонатного звена.

Таблица 1

Скорость аминолиза в ДМФ при 50° при равных начальных концентрациях карбоната и амина

Амин	$[Амин]_0$, моль/л	$k_2 \cdot 10^5$, л/моль·сек	
		ЭК	ПВК
БА	~0,25	3,34	334
Моноэтаноламин	0,134	3,60 *	754

* Экстраполяция k_2 , полученных при других начальных концентрациях.

3. Причиной ускорения является индуктивный эффект: оттяжка электронов от реагирующего карбонатного звена двумя соседними карбонатными звеньями благоприятствует нуклеофильной атаке.

Первая гипотеза противоречит современным представлениям о реакционной способности функциональных групп в полимерах, сформулированным Алфреем [5]. Подобное предположение противоречит также нашим экспериментальным данным. Действительно, если высокая скорость реакции ПВК обусловлена просто его полимерной природой, картина не должна существенно меняться, если звенья винилиденкарбоната в цепи разбавить какими-либо другими инертными звеньями. На самом деле сополимер винилиденкарбоната с этиленом

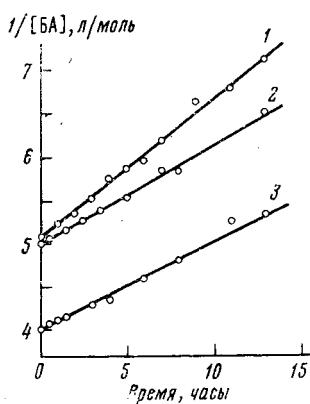


Рис. 3

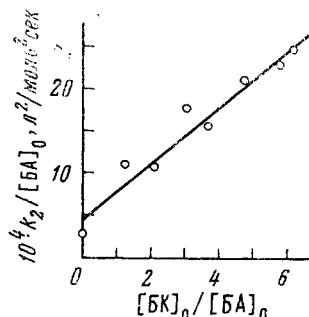


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика аминолиза ЭК бутиламином (БА) в ДМФ при 50° с добавками β-оксиэтил-N-бутилкарбамата (БК):

1 — $[БА]_0 = [ЭК]_0 = 0,197$ моль/л, $[БК]_0 / [БА]_0 = 5,80$; 2 — $[БА]_0 = [ЭК]_0 = 0,200$ моль/л, $[БК]_0 / [БА]_0 = 3,71$; 3 — $[БА]_0 = [ЭК]_0 = 0,2485$ моль/л, $[БК]_0 / [БА]_0 = 1,10$

Рис. 4. Зависимость константы скорости аминолиза ЭК бутиламином (БА) от концентрации β-оксиэтил-N-бутилкарбамата (БК)

аминолизуется медленнее, чем даже ЭК в аналогичных условиях (см. рис. 2).

Концепцию катализа соседним звеном, выдвигавшуюся нами ранее [1] по аналогии с известными случаями [6], попытаемся оценить количественно. Как уже отмечалось, добавка БК повышает скорость реакции ЭК с БА; при этом кривые превращение — время теряют характерную для автокаталитической реакции S-образную форму и в точности подчиняются уравнению 2-го порядка, как показано на рис. 3. Это нетрудно понять из уравнения (3), которое при $[БК] \gg [БА] = [ЭК]$ принимает вид:

$$dx / dt = k'_2 [БА] [ЭК], \quad (4)$$

причем $k'_2 \approx k_a \cdot [БК]$ и $[БК] \approx \text{const}$.

Приравнивая правые части уравнений (3) и (4) и деля на $[БА]^2 [ЭК]$, имеем:

$$k'_2 / [БА] = k_k + k_a [БК] / [БА].$$

Если рассматривать только начальный период реакции, можно заменить $[БА]$ и $[БК]$ на $[БА]_0$ и $[БК]_0$ — величины известные, получая

$$k'_2 / [БА]_0 = k_k + k_a [БК]_0 / [БА]_0. \quad (5)$$

Как видно из рис. 4, линейная зависимость (5) выполняется удовлетворительно. По методу наименьших квадратов находим: $k_k = 4,45 \cdot 10^{-5}$ и $k_a = 3,33 \cdot 10^{-5}$ л²/моль²·сек. Как видно из сравнения этих констант, автокаталитическая реакция едва ли может быть ответственна за ускорение на два порядка, наблюдавшееся при переходе к полимеру.

Даже при проведении реакции аминолиза ЭК в среде чистого БК, без добавки другого растворителя, не удается достичь столь же высокой скорости, какая имеет место при аминолизе ПВК. Тем не менее, следует учесть, что в полимере карбаматная группа, катализирующая реакцию, находится в непосредственной близости от реагирующего звена, причем ее

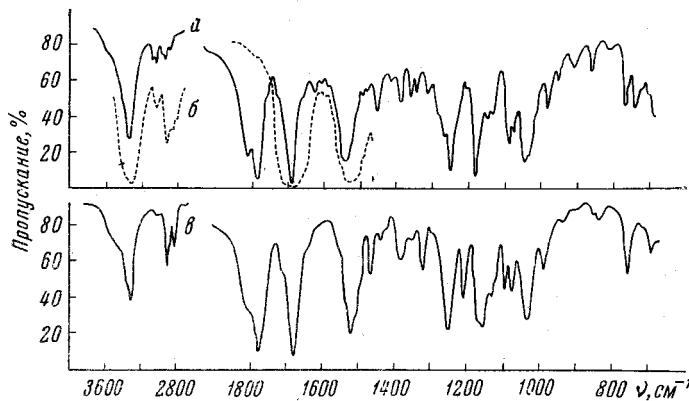
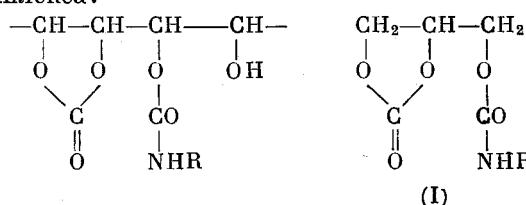
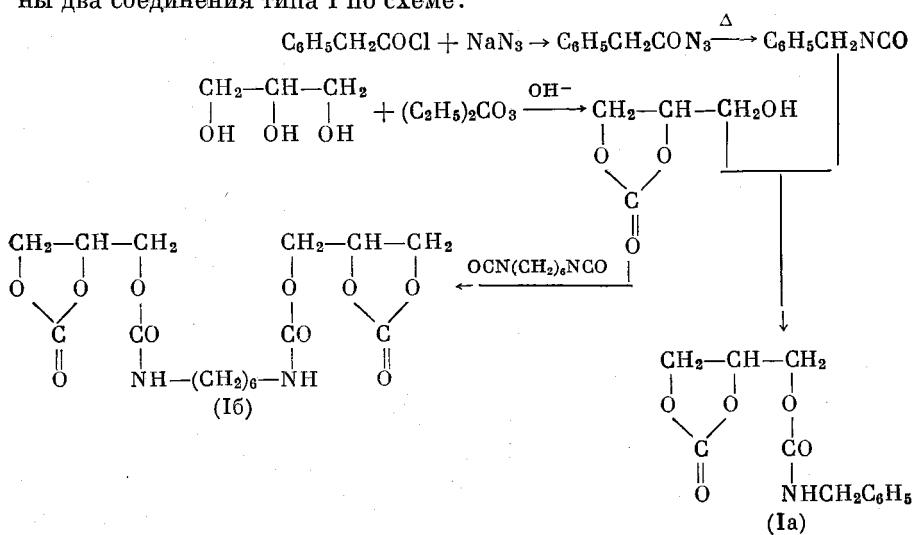


Рис. 5. ИК-спектры:

пространственное расположение может благоприятствовать образованию переходного комплекса;



Это условие не выполняется при реакции ЭК с БА с добавкой БК. Более близкой моделью исследуемой структуры было бы соединение типа I, где R — алкильная группа. Однако вещества типа I, где R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉ и т. д., представляют собой жидкости со столь высокой температурой кипения, что при попытке очистить их перегонкой в высоком вакууме происходил термоловиз карбаматной группы. Поэтому нами были синтезированы два соединения типа I по схеме:



Вещества Ia и Ib хорошо кристаллизуются, однако, в совершенно чистом виде выделить их не удается; судя по данным элементарного анализа, они содержат небольшую примесь трикарбамата глицерина, так как глицерин неизменно сопутствует 1,2-глицерилкарбонату. Наличие этой примеси несущественно для наших последующих выводов. ИК-спектры (рис. 5, а и в) подтверждают строение Ia и Ib. Циклической карбонатной группе отвечает двойная полоса в области 1800 см^{-1} , полностью исчезающая после обработки I амином (рис. 5, б). Амидной карбонильной группе отвечает полоса 1690 см^{-1} , группе NH — полоса валентных колебаний около 3300 см^{-1} и полоса амид II около 1540 см^{-1} .

Две интенсивные полосы около 1260 и 1170 см^{-1} отвечают связям C—O—C различного типа.

При исследовании кинетики аминолиза Ia и Ib бутиламином в стандартных условиях мы ограничились пока определением кажущихся констант скорости 2-го порядка k_2 . В соответствии с обсуждаемой гипотезой, при переходе от ЭК к I следует ожидать увеличения скорости реакции на два порядка. На деле ничего подобного не происходит.

Как видно из табл. 2, скорость аминолиза Ia практически не отличается от скорости аминолиза ЭК в присутствии эквимолярного количества БК при сравнимой концентрации амина, а скорость аминолиза Ib еще меньше.

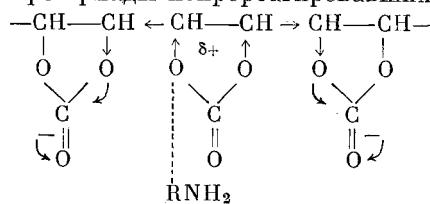
Рис. 6. Зависимость скорости аминолиза ПВК от степени превращения (A)

количество БК при сравнимой концентрации амина, а скорость аминолиза Ib еще меньше.

Все вышеизложенное вынуждает нас отказаться от второй концепции. Катализ соседним звеном хотя и вносит вклад в ускорение реакции, но этот вклад не решающий. В пользу этого говорит также отсутствие S-образности кривых при аминолизе ПВК, которую нам не удалось обнаружить при самом тщательном исследовании начального периода реакции.

Рассмотрим соображения в пользу третьей концепции. Как видно из рис. 6, скорость аминолиза ПВК быстро убывает до глубины превращения $\sim 35\%$.

Это согласуется с представлением, что наиболее благоприятным местом реакции является карбонатное звено, расположенное между двумя соседними карбонатными звеньями, т. е. в центре триады непрореагировавших звеньев:



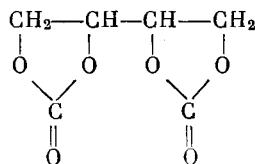
Очевидно, с течением реакции число таких позиций будет убывать, причем расчеты Алфрея и Ллойда [7] показывают, что максимальное превращение триад AAA в AAB при отсутствии автокатализа наступает при общих степенях превращения $\sim 30-40\%$.

Таким образом, имеющиеся в нашем распоряжении данные позволяют остановиться на третьей концепции, однако следует воздержаться от окон-

Таблица 2
Скорость аминолиза ЭК в присутствии БК, Ia и Ib

Вещество	$[\text{БА}]_0 = [\text{Карбонат}]_0$, моль/л	$[\text{Карбамат}]_0$, моль/л	$10^5 \cdot k_2$, л/моль·сек
ЭК + БК	0,672	0,697	7,11
Ia		0,600	7,00
Ib		0,622	5,50

чательного вывода. Возможно, дальнейшее подтверждение будет получено при исследовании кинетики аминолиза бис-карбонатных моделей типа



которое мы намерены предпринять в ближайшее время.

Экспериментальная часть

Методика кинетических измерений описана нами ранее [1]. 1,2-Глицерилкарбонат синтезирован перестерификацией глицирина диэтилкарбонатом [8]. Бензилизоцианат синтезирован по методу [9] и имел т. кип. 82,5–83°/8 мм, n_D^{20} 1,5233, d_4^{20} 1,079.

N-Бензилкарбамат 1,2-глицерилкарбоната (Ia). К раствору 1 г 1,2-глицерилкарбоната в 2 мл сухого диоксана прилили 0,95 мл (1,02 г) бензилизоцианата и 1 каплю триэтиламина и смесь оставили на ночь при комнатной температуре. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, сушили и перекристаллизовывали из смеси бензола с петролейным эфиром (3 : 1). Выход 1,2 г (62,5% от теоретич.). После четырехкратной перекристаллизации т. пл. 91,5–92,5°.

Найдено, %: С 57,95; 58,08; Н 5,66; 5,78; N 5,88; 5,95.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 57,37; Н 5,22; N 5,58.

Гексаметилен-N,N'-бис-(карбамат) 1,2-глицерилкарбоната (Ib). К раствору 3 г глицерилкарбоната в 3 мл сухого диоксана прилили 1,2 мл (1,1 г) гексаметилендиизоцианата; смесь нагревали 1,5 часа при 60°. После отгонки растворителя получено 2,7 г вещества, которое после трехкратной перекристаллизации из спирта имело т. пл. 120–121° (по литературным данным, т. пл. 121–127° [10]).

Найдено, %: С 47,49; 47,69; Н 6,39; 6,40; N 6,73; 6,90.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 48,04; Н 5,92; N 6,86.

Выражаем благодарность проф. Г. Моравцу (США) и В. А. Цитохцева за цennую дискуссию.

Выводы

Исследована кинетика аминолиза поливинилкарбоната, этиленкарбоната и некоторых модельных замещенных этиленкарбонатов. Количественно оценена величина ускорения реакции при переходе от модельных соединений к полимеру. Высказано предположение о том, что это явление обусловлено индуктивным влиянием карбонатных звеньев, расположенных поблизости от реагирующего звена.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Скорокходов, М. Г. Краковяк, В. Д. Немировский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 174.
- В. Д. Немировский, М. А. Павловская, В. В. Степанов, С. С. Скорокходов, Высокомолек. соед., 7, 1580, 1965.
- R. L. Betts, L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1568, 1937; J. F. Bunnett, I. T. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 82, 655, 1960; T. C. Bruice, R. I. Willies, J. Amer. Chem. Soc., 87, 531, 1965; W. P. Jenks et al., J. Amer. Chem. Soc., 82, 675, 1960; 88, 104, 1966.
- I. Tabushi, R. Oda, Nippon Kagaku Zasshi, 84, 162, 1963.
- T. Alfrey, В. кн.: Chemical Reactions of Polymers, ed. E. M. Fettes, New York — London — Sydney, 1964, p. 6.
- H. Morawetz et al., J. Phys. Chem., 58, 753, 1954; Biochem. Biophys. Acta, 25, 376, 1957; G. Smets et al., J. Polymer Sci., 40, 217, 1959; 23, 931, 1957.
- T. Alfrey, W. G. Lloyd, J. Chem. Phys., 38, 318, 1963.
- J. B. Bell, V. A. Currier, J. D. Malkevus, Пат. США 2915529, 1959; Chem. Abstrs, 54, 6552, 1960.
- Органические реакции, т. 3, Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 368.
- J. M. Whelan, R. J. Cotter, Пат. США 3072613, 1963; Chem. Abstrs, 58, 14148, 1963.

KINETICS OF AMINOLYSIS OF POLYVINYLENE CARBONATE AND MODEL COMPOUNDS V. D. Nemirovskii, S. S. Skorokhodov

Summary

Kinetics of aminolysis of polyvinylene carbonate, ethylenecarbonate and some model substituted ethylenecarbonates has been studied. The rate increase at coming from model compounds to the polymer has been determined. The phenomenon has been attributed to induction effect of the both carbonate units adjacent to the reacting unit.