

УДК 541.64:547(561+551)

**О КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ ОТ σ -КОНСТАНТ
*на para- И мета-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ
ЭПОКСИДИРОВАННОГО *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА
С *n*-ТОЛУИДИНОМ***

B. П. Кирпичев, А. М. Щедринский, А. И. Якубчик

Реакция эпоксидированного *цис*-1,4-полибутадиена с первичными ароматическими аминами является объектом детального изучения как удобный метод синтеза эффективных высокомолекулярных антиоксидантов для каучуков [1–4]. Данная реакция в интервале температур 120–170° протекает в кинетической области, что дает интересную возможность исследования зависимости реакционной способности аминов и катализитической активности фенолов от их химического строения. Следует отметить, что корреляционные зависимости подобного рода, имеющие большое значение для предсказания скоростей реакции и установления их механизмов, до сих пор практически не изучены на примерах реакций высокомолекулярных соединений. К тому же реакция эпоксидных соединений с ароматическими аминами не изучена с этой точки зрения даже для низкомолекулярных веществ.

Поэтому данная работа является одной из первых попыток установления применимости корреляционных уравнений к реакциям высокомолекулярных соединений на примере химической модификации эпоксидированного *цис*-1,4-полибутадиена *n*-толуидином.

Экспериментальная часть

Цис-1,4-Бутилбутадиен ($M = 32\,000$), очищенный от низкомолекулярных примесей и антиоксидантов трехкратным пересаждением этиловым спиртом из бензола, эпоксидировали гидроперекисью бензоила в растворе в хлороформе при 0° [1]. Для работы использовали высушенные до постоянного веса образцы эпоксидированного полимера (ЭСКДН) со степенью эпоксидирования (числом эпоксидных групп на 100 звеньев исходного полимера), равной 20–25.

n-Толуидин, так же как и *para*- и *мета*-замещенные фенолы, использовавшиеся в качестве катализаторов, очищали перекристаллизацией из подходящего растворителя или перегонкой в вакууме; они имели температуры плавления или кипения, соответствующие литературным данным для чистых веществ. Элементный состав совпадал с рассчитанным в пределах ошибки определений. В качестве катализаторов был исследован следующий ряд фенолов: фенол, *n*-крезол, *m*-крезол, *n*-метоксифенол, β -нафтол, *n*-хлорфенол, *m*-хлорфенол, этиловый эфир *n*-оксибензойной кислоты. В выбранном ряду фенолов σ -константы заместителей изменяются в интервале от –0,27 для *n*-метоксигруппы до +0,52 для сложноэфирной группы.

Реакцию ЭСКДН с *n*-толуидином проводили в запаянных стеклянных ампулах в аргоне при температуре 160°. Температуру воздушного термостата поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. В качестве растворителя использовали толуол, концентрация ЭСКДН в растворе 4%. *n*-Толуидин применяли в трехкратном избытке по отношению к концентрации эпоксидных групп в растворе; количество катализаторов — 1 моль на моль *n*-толуидина.

После окончания реакции ампулы вскрывали, продукт реакции высаждали этиловым спиртом и очищали от непрореагировавшего *n*-толуидина и катализатора пе-

реосаждением и экстракцией. Высушенные до постоянного веса в вакууме образцы продуктов реакции характеризовали элементарным анализом, ИК- и УФ-спектрами. Основные закономерности, наблюдавшиеся в ИК- и УФ-спектрах продуктов модификации ЭСКДН *n*-толуидином, были теми же самыми, что и в случае других первичных аминов [1–3], поэтому в данной работе они не обсуждаются. По результатам элементарного анализа на азот и по поглощению полимера в максимуме при 309 мк рассчитывали содержание химически связанных *n*-толуидина в образце. Глубину реакции рассчитывали как процентное отношение степени модификации ЭСКДН *n*-толуидином (число молей присоединившегося к полимеру *n*-толуидина на 100 звеньев исходного полимера) к первоначальной степени эпоксидирования ЭСКДН. Способ расчета констант скорости по кинетическому уравнению реакции псевдовторого порядка описан нами ранее [3].

Результаты и их обсуждение

Те немногие работы, в которых описывается применение корреляционных уравнений к полимерам, относятся в основном к изучению процессов полимеризации [5–8]. Совершенно не изученными с этой точки зрения остаются до сих пор реакции химической модификации полимеров.

Ранее нами была установлена корреляционная зависимость реакционной способности *пара*- и *мета*-замещенных анилинов от σ -констант Гамметта заместителей в реакции с эпоксидированным *цис*-1,4-полибутиадиеном в присутствии фенола как катализатора и тем самым впервые показана принципиальная применимость таких уравнений при изучении кинетики реакций высокомолекулярных соединений [9]. Эта зависимость описывается линейным уравнением

$$\lg k = \lg k_a - 2,12\sigma, \quad (1)$$

где k_a – константа скорости реакции незамещенного анилина с ЭСКДН. Данное уравнение количественно характеризует увеличение реакционноспособности первичных ароматических аминов с повышением их основности. Представляло несомненный интерес выяснить, существует ли аналогичная зависимость активности фенольных катализаторов от их химического строения для данной реакционной серии. Это позволило бы получить одновременно перекрестное корреляционное уравнение и использовать его для обсуждения механизма реакции аминов с эпоксидами.

Наиболее подходящим для исследования рядом катализаторов для этой реакции являются *пара*- и *мета*-замещенные фенолы, для которых установлена корреляционная зависимость кислотности от σ -констант Гамметта заместителей [10]

$$pK_a = 9,92 - 2,23\sigma \quad (2)$$

Естественно было предположить, что в этом ряду, где хорошо соблюдается уравнение (2), будет наблюдаться и количественная взаимосвязь между кислотностью фенолов и их катализитической активностью, мерой которой может служить величина константы скорости реакции эпоксидированного *цис*-1,4-полибутиадиена с каким-либо первичным ароматическим амином. По соображениям реакционноспособности в качестве аминного реагента нами был выбран *n*-толуидин.

Зависимость глубины реакции *n*-толуидина с ЭСКДН от продолжительности опыта в присутствии *пара*- и *мета*-замещенных фенолов (рис. 1, а) свидетельствует об отсутствии автокатализического ускорения реакции ОН-группами, образующимися при раскрытии эпоксидных групп. Этот факт, так же как и отсутствие побочных реакций эпоксидированного полимера с вторичными аминогруппами, установленные и обсужденные в [3], позволили применить для обработки результатов кинетическое уравнение реакции псевдовторого порядка, введенное Смитом для низкомолекулярных эпоксисей и аминов [11] и несколько видоизмененное нами для

случая химической модификации эпоксидированных полимеров ароматическими аминами:

$$t \approx \frac{1}{(k_c \cdot c_k + k_0)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}, \quad (3)$$

где a , b , c_k — концентрации эпоксидных групп, амина и катализатора соответственно, x — концентрация эпоксидных групп, прореагировавших к моменту времени t ; k_0 и k_c — константы скорости некатализической и катализической реакций соответственно.

Экспериментальные результаты удовлетворительно подчиняются уравнению (3) (рис. 1, б). Тангенс угла наклона прямых, представленных на рис. 1, б, дает величину $(k_c \cdot c_k + k_0)$ для соответствующего катализатора.

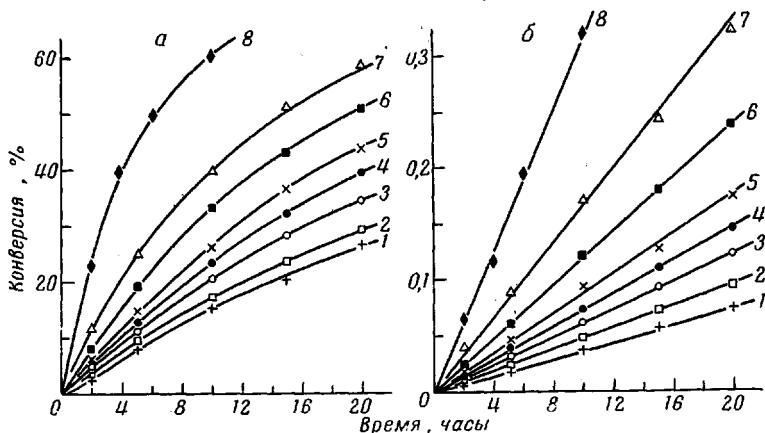


Рис. 1. Зависимость глубины реакции ЭСКДН с *n*-толуидином (а) и $\lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = A$ (б) от продолжительности реакции в присутствии различных катализаторов:

1 — *n*-крезол, 2 — *m*-крезол, 3 — *n*-метоксиленол, 4 — фенол, 5 — β -нафтол,
6 — *n*-хлорфенол, 7 — *m*-хлорфенол, 8 — этиловый эфир *n*-оксибензойной кислоты

Значение k_0 для реакции *n*-толуидина с ЭСКДН было рассчитано нами методом экстраполяции по зависимости глубины реакции от концентрации катализатора и равно $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Зная k_0 и c_k , из уравнения $\text{tg } \alpha = k_c c_k + k_0$ (4), легко вычислить k_c для всех катализаторов. Значения этих констант наряду с σ -константами Гамметта для соответствующих *пара* и *мета*-заместителей в фенолах и величинах pK_a фенолов представлены в таблице.

Зависимость констант скорости реакции *n*-толуидина с ЭСКДН от σ -констант Гамметта и кислотности фенольных катализаторов

Катализатор	$k_c \cdot 10^4$, $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	σ	pK_a
<i>n</i> -Метоксиленол	3,66	-0,27	10,21
<i>n</i> -Крезол	2,16	-0,17	10,14
<i>m</i> -Крезол	2,60	-0,07	10,09
Фенол	4,09	0	10,00
β -Нафтол	5,37	0,11	9,63
<i>n</i> -Хлорфенол	7,40	0,23	9,38
<i>m</i> -Хлорфенол	10,75	0,37	9,02
Этиловый эфир <i>n</i> -оксибензойной кислоты	20,80	0,52	8,76

Как видно из таблицы, наблюдается четко выраженная зависимость скорости реакции от природы катализатора — чем выше его кислотность, тем сильнее он катализирует реакцию. Исключение составляет лишь *n*-метоксиленол; на причинах отклонений для данного катализатора мы остановимся несколько ниже. Эта зависимость описывается линейным корреляционным уравнением (рис. 2, а)

$$\lg k_{\kappa} = -4,4 + 1,4\sigma \quad (5)$$

Из совместного решения уравнений (2) и (5), а также графической зависимости $\lg k_{\kappa} = f(pK_a)$ (рис. 2, б) выведено линейное уравнение влияния кислотности катализатора на его каталитическую активность

$$\lg k_{\kappa} = 1,85 - 0,63pK_a \quad (6)$$

Подчинение экспериментальных результатов выведенным закономерностям вполне удовлетворительное — фактор корреляции для уравнения (5) $r = 0,96$, для уравнения (6) — $r = 0,97$; среднестатистические откло-

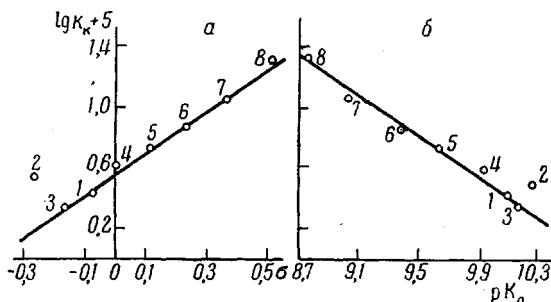


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\kappa}$ реакции *n*-толуидина с ЭСКДН от σ -констант заместителей (а) и pK_a (б)
фенольных катализаторов RC_6H_4OH : 1 — *m*-крезол; 2 — *n*-метоксиленол; 3 — *p*-крезол; остальные номера точек соответствуют номерам кривых на рис. 1

нения равны 0,02—0,03 для обоих уравнений. Значительно отклоняются лишь точки для *n*-метоксиленола, которые не принимали во внимание при выводе уравнений; причем аналогичное отклонение, только с обратным знаком, наблюдалось нами для *n*-метоксигруппы и при изучении реакционной способности замещенных анилинов с эпоксидированными полимерами в присутствии фенола. Такие же отклонения от корреляционных зависимостей часто наблюдались для *n*-метоксигруппы и в других реакционных сериях.

Суммарный эффект влияния *n*-метоксигруппы в ароматических соединениях складывается из отрицательного индуктивного ($-I$) и положительного резонансного ($+R$) эффектов, причем $+R$ -эффект намного больше чем $-I$ -эффект, чем и определяется величина $\sigma = -0,27$. В обоих исследованных нами случаях *n*-метоксигруппа ведет себя так, как если бы ее электронодонорное влияние на аминогруппу (в *n*-анизidine) и гидроксильную группу (в *n*-метоксиленоле) меньше, чем это должно было бы быть в соответствии с величиной $\sigma = -0,27$. Рассмотрим возможные причины этих отклонений.

Для каждой пары амин — катализатор в принципе возможно образование двух равновероятных типов ассоциатов с участием *n*-метоксигруппы — А и А' для системы *n*-метоксиленол — *n*-толуидин и В и В' для системы фенол — *n*-анизidine (схема I). Образование ассоциатов за счет водородных связей между фенольными и аминными группами здесь не принимается во внимание, поскольку их вероятность можно считать одинаковой и для всех остальных систем.

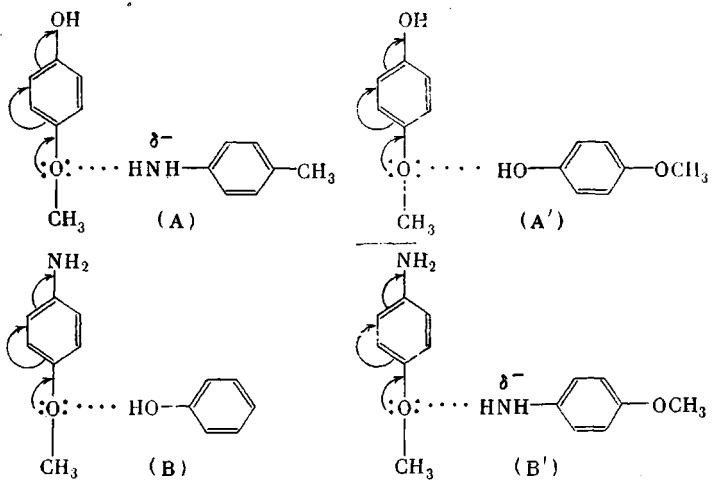


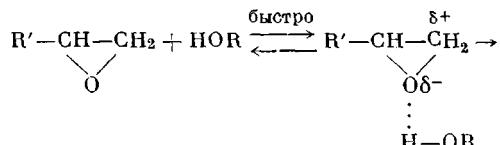
Схема I

Участие неподеленной электронной пары атома кислорода *n*-метоксигруппы в образовании водородной связи во всех четырех случаях приводит к уменьшению ее $+R$ -эффекта и, следовательно, к понижению основности *n*-анизидина (уменьшению его реакционноспособности) и увеличению кислотности *n*-метоксифенола (повышению его катализической активности). Правда, при этом может произойти некоторое увеличение $-I$ -эффекта *n*-метоксигруппы, действующего в обратном направлении, но, поскольку $+R$ -эффект значительно превалирует над $-I$ -эффектом этой группы, то логично предположить, что его увеличение не может компенсировать уменьшения $+R$ -эффекта.

Однако комплекс явлений, связанных с участием *n*-метоксигруппы в образовании водородных связей, не так прост, как это может показаться на первый взгляд. Образование водородных связей между *n*-метокси- и фенольными группами может привести к уменьшению скорости реакции и за счет вывода катализатора из сферы реакции (случаи А' и В) — к уменьшению его эффективной концентрации. Наоборот, участие в образовании водородных связей аминогруппы (случаи А и В') не только не выводит амин из сферы реакции (если не считать возможных стерических затруднений), но и, увеличивая дробный отрицательный заряд на атоме азота, облегчает нуклеофильную атаку атома углерода эпоксидной группы, несущего дробный положительный заряд, что способствует увеличению скорости реакции. В каждой из систем один из этих эффектов (случаи А и В) действуют в том же направлении, что и уменьшение $+R$ -эффекта *n*-метоксигруппы, другой (случаи А' и В') — в обратном. Можно предположить, что они компенсируют друг друга.

Как видно, причины отклонений *n*-метоксизамещенных ароматических аминов и фенолов от общей корреляционной зависимости довольно многочисленны. Не следует упускать из виду также возможность изменения электронного влияния *n*-метоксигруппы в процессе образования переходного комплекса (схема II), поскольку при сопряжении с заряженными функциональными группами (NH_2 и RO^-) это влияние может существенно изменяться. Во всяком случае нам кажется, что основная причина этих отклонений заключается в участии *n*-метоксигруппы в образовании водородных связей, что приводит к уменьшению ее $+R$ -эффекта и имеет следствием изменение реакционной способности *n*-анизидина и катализической активности *n*-метоксифенола по сравнению с той, которую следовало бы ожидать, исходя из полученных корреляционных уравнений.

Рассмотрим теперь, как согласуются полученные нами закономерности с механизмом реакции аминов с эпоксидами. Наиболее распространенной в настоящее время является схема, предложенная Смитом [11] и Шехтером [12] и предполагающая образование промежуточного переходного комплекса амин — эпоксикислота — катализатор



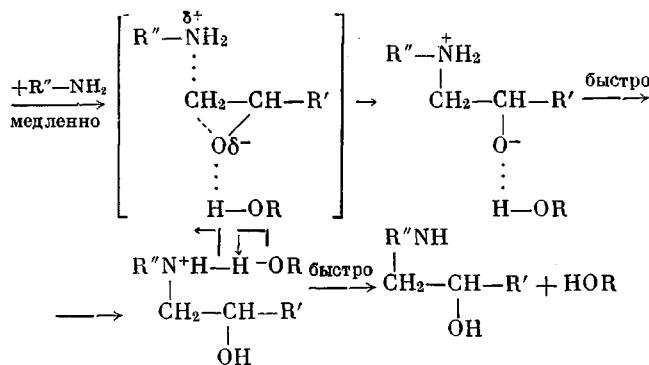


Схема II

Эта схема в достаточной степени подтверждена экспериментальными результатами, и тем не менее, ссылаясь на нее, различные авторы делают иногда совершенно противоположные выводы. Исходя из этого механизма, Шехтер [12] объясняет меньшую реакционноспособность ароматических аминов по сравнению с алифатическими их пониженной основностью, что затрудняет образование C—N-связи в переходном комплексе. Наоборот, авторы работы [13], принимая, что определяющим фактором реакционноспособности аминов является легкость отрыва протона от аминогруппы на стадии разделения зарядов, объясняют уменьшение реакционноспособности в ряду N,N'-диалкилзамещенных 4,4'-диаминодифенилметана (*изо*-C₃H₇ < < C₄H₉ < C₃H₇ < C₂H₅ < CH₃) именно повышением основности аминогруппы с увеличением длины алкильного заместителя от CH₃ к C₄H₉. Эти противоречия объясняются различиями в определении самой медленной стадии реакции.

В соответствии с вышеприведенной схемой II, самой медленной стадией реакции аминов с эпоксидами является образование переходного комплекса, и скорость реакции определяется следующими факторами: 1) легкостью разрыва связи C—O в эпоксидном цикле; этот фактор в настоящей работе не обсуждается; 2) легкостью образования водородной связи между эпоксидным кислородом и атомом водорода OH-группы катализатора и последующего гетеролитического разрыва связи O—H, 3) легкостью нуклеофильной атаки атома углерода эпоксидной группы амином с образованием связи C—N; 4) легкостью разделения зарядов в переходном состоянии.

Легкость гетеролитического разрыва связи O—H в фенолах определяется степенью их кислотности, поэтому заместители, повышающие кислотность фенолов (т. е. обладающие общим электроноакцепторным влиянием), должны способствовать данной реакции. Этот вывод находит экспериментальное подтверждение в положительном значении ρ выведенного нами корреляционного уравнения (5) для ряда фенолов ($\rho = +1,4$). Легкость образования связи C—N зависит от нуклеофильности аминогруппы, влияние заместителей в этом случае будет обратным: чем больше электронодонорные свойства заместителя (чем выше основность амина), тем реакционноспособнее ароматический амин. Этот вывод находится в полном соответствии с отрицательным знаком ρ в корреляционном уравнении (1) для ряда замещенных ароматических аминов ($\rho = -2,12$) и не согласуется с выводами, сделанными в работе [13], о том, что повышение основности аминогруппы должно иметь следствием уменьшение ее реакционноспособности в данной реакции. Очевидно, что отрыв протона от аминогруппы не является стадией, определяющей скорость реакции. Во всяком случае, для вторичных жирноароматических аминов помимо их основности следует учитывать еще и стерические факторы, которые могут сильно влиять как на вероятность образования переходного комплекса, так и на вероятность отрыва протона от аминогруппы анионом катализатора. Кстати, стериче-

ские факторы привлекаются даже для объяснения повышенной основности N-алкилзамещенных ароматических аминов по сравнению с незамещенными основаниями [14], и авторы работы [13] их недооценили.

Что касается легкости разделения зарядов в переходном состоянии, то помимо роли растворителя (чем полярнее растворитель, тем легче осуществляется эта стадия) большое значение имеет также степень ионности переходного комплекса. Чем больше положительный дробный заряд на атоме азота и отрицательный дробный заряд на атоме кислорода эпоксигруппы, тем легче происходит разрыв окисного цикла, тем больше смещается равновесие в сторону протекания реакции. Величины же этих зарядов зависят от основности аминогруппы и кислотности катализатора, поэтому основные выводы о влиянии данных факторов на скорость реакции справедливы и для этого случая.

Еще один важный вывод, подтверждающий схему Шехтера и Смита, можно сделать из сравнения абсолютных величин ρ в корреляционных уравнениях для рядов анилина и фенола. Абсолютная величина ρ является показателем чувствительности данной реакции к изменению полярности заместителя и зависит от степени ионности реагента в переходном состоянии. Большая абсолютная величина ρ для ряда анилинов ($|\rho| = 2,12$) по сравнению с фенолами ($|\rho| = 1,4$) свидетельствует о большой степени ионности аминогруппы в переходном состоянии по сравнению с фенольными группами. Действительно, как видно из схемы, аминогруппа в переходном комплексе в конечном счете приобретает полный положительный заряд, тогда как образование феноксильных анионов происходит уже вне стадии, определяющей скорость реакции.

Таким образом, выведенные нами корреляционные уравнения позволяют глубже понять механизм реакции эпоксиоединений с аминами. Они позволяют также заранее предсказывать оптимальные условия реакции эпоксидированных полимеров с еще не изученными ароматическими аминами и фенольными катализаторами с известными σ -константами заместителей, или же наоборот, служить еще одним способом установления или уточнения σ -констант заместителей по найденным константам скоростей в данной реакционной серии.

Выводы

1. Установлено, что катализическая активность *пара*- и *мета*-замещенных фенолов в реакции *n*-толуидина с эпоксидированным цик-1,4-полибутадиеном линейно зависит от их кислотности и σ -констант Гамметта заместителей; эта зависимость выражается соответственно уравнениями $\lg k_{\kappa} = -1,85 - 0,63 \rho K_a$ и $\lg k_{\kappa} = -4,40 + 1,4\sigma$.

2. Высказано предположение, что причиной отклонений от корреляционных зависимостей для *n*-метоксизамещенных фенола и анилина является участие *n*-метоксигруппы в образовании водородных связей, что имеет следствием уменьшение ее $+R$ -эффекта.

3. Установленные корреляционные зависимости являются экспериментальным подтверждением рассмотренного механизма реакции аминов с эпоксидными соединениями.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
7 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим., 22, 141, 1967.
2. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Г. Н. Маглыш, Высокомолек. соед., А10, 2347, 1968.
3. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед. А11, 2293, 1969.
4. В. П. Кирпичев, Конференция молодых химиков, посвященная 50-летию Советской власти, ВХО им. Д. И. Менделеева, Ленинград, 1967, стр. 66, 70.

5. M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1306, 1963.
 6. Б. Лятушек, Т. К. Соловьева, К. А. Макаров, Реакционная способность органических соединений, 4, 755, 1967.
 7. Б. А. Зайцев, Высокомолек. соед., A10, 1852, 1968.
 8. M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishagaki, Makromolek. Chem., 94, 238, 1966.
 9. А. М. Щедринский, В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Тезисы XI научно-технической конференции СЭПИ, Ленинград, 1970, стр. 184.
 10. Дж. Б. Барлин, Д. Д. Перрен, Успехи химии, 37, 1303, 1968.
 11. J. T. Smith, Polymer, 2, 95, 1961.
 12. L. Schechter, J. Wynstra, R. P. Kurskjy, Industr. and Engng Chem., 48, 94, 1956.
 13. В. В. Громов, Р. К. Гавурина, Реакционная способность органических соединений, 3, 10, 1966.
 14. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 139.
-

**ON THE CORRELATION DEPENDENCE OF THE CATALYTIC ACTIVITY
OF SUBSTITUTED PHENOLS ON THE σ -CONSTANTS
OF *p*- AND *m*-SUBSTITUENTS IN THE REACTION OF EPOXIDIZED
cis-1,4-POLYBUTADIENE WITH *p*-TOLUIDINE**

V. P. Kirpichev, A. M. Shchedrinetskii, A. I. Yakubchik

Summary

A study has been made of the catalytic activity of some *p*- and *m*-substituted phenols (RC_6H_4OH (I), where $R = p\text{-CH}_3O$, $p\text{-CH}_3$, H, $p\text{-Cl}$, $m\text{-Cl}$, $p\text{-COOC}_2N_5$, etc.) in the reaction of epoxidized *cis*-1,4-polybutadiene with *p*-toluidine at 160°. It has been found that the catalytic activity of I in this reaction depends linearly on the σ Hammett constants of the substituents and their acidity, and is described by the equations $\lg k_k = -4,40 + 1,4\sigma$ and $\lg k_k = 1,85 - 0,63 pK_a$, respectively. The correlation dependences obtained support the S_N2 mechanism of the reaction of amines with epoxides.