

УДК 541.64:547(416+551)

**О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
С АМИНАМИ**

*Владимиров Л. В., Артеменко С. А., Иванов В. В.,
Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф., Саламатина О. Б.*

Изучен вопрос о влиянии водородных связей на реакцию образования сетчатых полимеров из диэпоксидов и ароматических диаминов. Предложен механизм, объясняющий совпадение экспериментальных данных с принятым в литературе кинетическим описанием таких реакций как реакций третьего порядка.

В ряде работ [1–3], выполненных в последние годы, показано, что принятый механизм реакций диэпоксидов с диаминами [4], согласно которому амин реагирует с комплексом, образующимся между эпоксидной и гидроксильной группами, является упрощенным. Этот механизм не учитывает других комплексов с водородными связями (Н-комpleксы, Н-связи), влияющих на реакционную способность реагирующих функциональных групп.

В настоящей работе на примере реакций типа фенилглицидилового эфира с анилином проведен анализ количественного содержания Н-комплексов, образующихся в ходе реакций эпоксидов с ароматическими аминами. Рассмотрено влияние комплексообразования на кинетику этих реакций.

Методики приготовления и контроля чистоты фенилглицидилового эфира (ФГЭ), диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР), *m*-фенилендиамина (МФДА), 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДФС), анилина, N-этиланилина и N,N-диэтиланилина приведены в работах [1, 3].

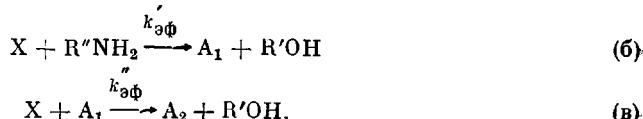
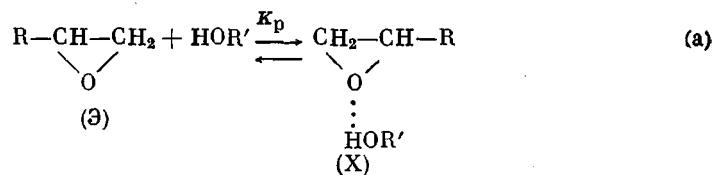
Изопропанол, анизол и CCl₄ абсолютизировали по стандартным методикам [5].

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном микрокалориметре типа ДАК-1-1. Соединение компонентов реакции производили непосредственно в калориметре. Экспериментальные кривые «тепловыделение – время» обрабатывали по методике [6]. Значения эффективных констант скоростей исследованных реакций рассчитывали при степенях конверсии реагентов $p=15$ и 50%.

Информацию о водородных связях получали из ИК-спектров в области валентных колебаний OH-групп. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 (призма LiF) в кюветах из LiF (1,0–20 м.м) при температуре 25°. Константы равновесия образования Н-комплексов OH...B_i определяли по спектрам тройных смесей изопропанол: B_i : CCl₄ при концентрациях изопропанола 5·10⁻⁴–5·10⁻³ моль/л, исключающих автоассоциацию. Значения ΔH Н-комплексов рассчитывали по сдвигам $\Delta\nu_{\text{ОН}}=\nu_{(\text{ОН})\text{своб}}-\nu_{\text{ОН...B}_i}$ по эмпирической зависимости [7].

В настоящее время не вызывает сомнений, что механизм реакций эпоксидов с аминами заключается в присоединении аминогруппы к эпоксидной группе, активированной Н-связью с гидроксильной группой. Этот

механизм был предложен Смитом [4] и может быть представлен схемой



в которой $A_1=R''NHCH_2CH(OH)R$ и $A_2=R''N(CH_2CH(OH)R)_2$ — продукты первого и второго присоединения соответственно, K_p — константа равновесия образования комплекса X ; $R'OH=A_1$ или A_2 .

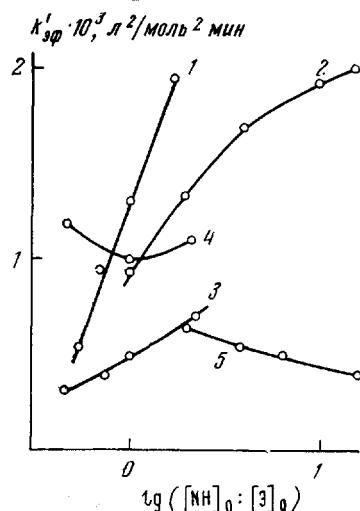


Рис. 1

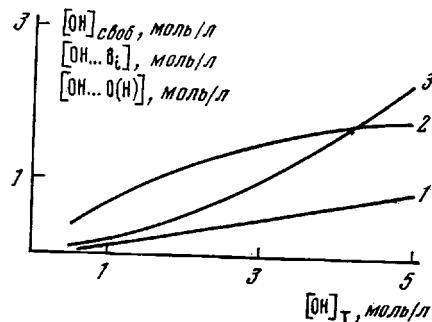


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $k_{\text{аф}}'$ от $\lg([{\text{NH}}]_0/[{\text{Э}}]_0)$

Рис. 2. Зависимость от $[\text{OH}]_t$, $[\text{OH}]_{\text{своб}}$ (1), $[\text{ОН-...В}_1]$ (2) и $[\text{ОН-...O(H)}]$ (3) приreakции ФГЭ+анилин, $[\text{A}]_0 = [\text{E}]_0 = 0.5$; 70°

В связи с тем, что OH-группы накапливаются в процессе реакции эпоксидов с аминами, кинетические кривые имеют автокаталитический характер. Протекание некатализитической реакции также возможно [1], однако ее вклад в общую скорость реакции значительно меньше, чем вклад реакции, катализируемой OH-группами.

Скорость таких реакций обычно выражают формулой

$$w_{\text{кат}} = [\Theta]_T [OH]_T \{ k_{\Theta\Phi}' [A]_T + k_{\Theta\Phi}'' [A_t]_T \}, \quad (1)$$

где $k_{\text{еф}}'$ и $k_{\text{еф}}''$ — эффективные константы скоростей реакций (б) и (в); индекс «т» означает полную (текущую) концентрацию соответствующей функциональной группы.

Известны системы, для которых уравнение (1) с хорошим приближением описывает кинетику исследуемых реакций. В качестве примера на рис. 1 приведены значения $k_{\text{оф}}'$ в зависимости от соотношения концентраций исходных реагентов. Хотя в общем случае $k_{\text{оф}}'$ зависят от

$[A]_0 : [\Theta]_0$ (рис. 1, кривые 1, 2), для некоторых систем (кривые 3–5) $k_{\text{эф}}'$ остаются практически неизменными в широком интервале значений $[A]_0 : [\Theta]_0$. Изменения $k_{\text{эф}}'$ и $k_{\text{эф}}''$ в ходе реакций для подобных систем тоже незначительны вплоть до глубоких степеней конверсии [3].

Наблюдаемое соответствие уравнения (1) экспериментальным данным (рис. 1, кривые 3–5), неочевидно, поскольку известно, что в эпоксиаминных системах кроме комплекса X (механизм (а)–(в)) возможно образование других, в том числе более прочных H-комплексов, в которых могут участвовать все функциональные группы системы. О такой возможности свидетельствуют многочисленные лит. данные по комплексообразованию в бинарных смесях OH-(NH)-содержащих соединений с различными акцепторами протонов [8], имеющимися и в эпоксиаминных системах (табл. 1).

Таблица 1
Термодинамические параметры модельных H-комплексов ($T=25^\circ$)

Система	Тип H-связи	Константа равновесия, л./моль	$-\Delta H$, ккал/моль	Литература
Изопропанол *	OH...OH...	2,45 ***	4,0	[8]
Изопропанол – ФГЭ *	OH...O $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}- \end{array}$ + OH...OC ₆ H ₅	1,08	–	
Изопропанол – анизол *	OH...OC ₆ H ₅	0,33	2,3	
То же (по разности)	OH...O $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}- \end{array}$	0,75	3,0	
Изопропанол – N,N-диэтиланилин *	OH...>NC ₆ H ₅	0,38	2,2	
N-метиланилин **	NH...NH...	0,45	1,8	[9]
N-метиланилин – анизол **	NH...OC ₆ H ₅	0,36	1,8	[9]
N-метиланилин – ди-n-пропиловый эфир **	NH...O(Alk)	0,29	3,1	[9]

* Растворитель CCl₄.

** Растворитель циклогексан.

*** Рассчитано по данным работы [10].

Рассмотрим сначала вопрос о роли H-комплексов с участием эпоксидных и гидроксильных групп; роль H-комплексов, в которых участвуют NH-группы как доноры протонов, будет рассмотрена ниже.

Учитывая образование H-комплексов, из механизма (а)–(в) следует не уравнение (1), а формула

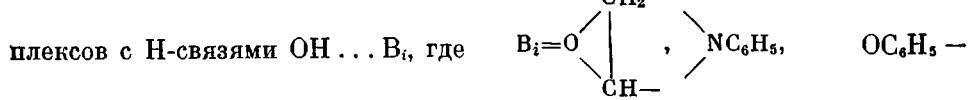
$$w_{\text{кат}} = [X] \{ k_{\text{ист}}[A] + k_{\text{ист}}'[A_1] \} = K_p[\Theta][\text{OH}] \{ k'_{\text{ист}}[A] + k''_{\text{ист}}[A_1] \}, \quad (2)$$

в которую входят концентрации свободных эпоксидных и гидроксильных функциональных групп, а не полные концентрации указанных групп в системе.

Формулы (2) и (1) могут совпадать при следующих условиях: 1) все H-связи слабые, т. е. $[\text{OH}]_{\text{своб}} \approx [\text{OH}]_t$ и $[X] \ll [\Theta]_t$. Это условие, однако, явно не выполняется (табл. 1); 2) в реакционной системе реализуются сильные взаимодействия по H-связям, но конкуренция между различными типами H-комплексов в результате сложного компенсационного механизма приводит к пропорциональной зависимости $[\text{OH}]_{\text{своб}} \sim [\text{OH}]_t$ и $[\Theta]_{\text{своб}} \sim [\Theta]_t$.

Рассмотрим, как реализуется механизм компенсации $[\text{OH}]_{\text{своб}} = f[\text{OH}]_t$ по ходу реакции в реальной системе: ФГЭ+анилин ($[A]_0 : [\Theta]_0 = 0,5$;

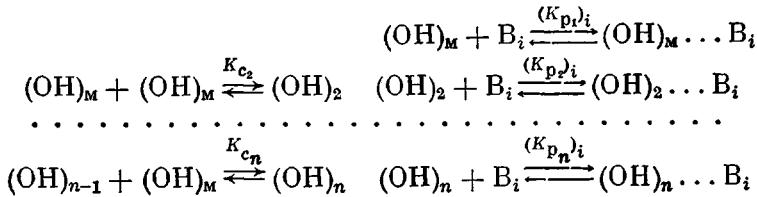
70°). Вторичные гидроксильные группы продуктов этой реакции N-(2-окси-3-феноксипропил)анилина (A_1) и N,N-ди-(2-окси-3-феноксипропил)анилина (A_2) участвуют в образовании автоассоциатов $(OH)_n$ и компонентов C_6H_6 .



другие акцепторы протонов [11]. При этом в комплексообразовании могут участвовать не только гидроксильные группы $(OH)_m$ неассоциированных молекул A_1 и A_2 , но и концевые группы $(OH)_n$ полимерных автоассоциатов $(OH)_n$ ($n > 1$), т. е.

$$[\text{OH}]_{\text{своб}} = [\text{OH}]_{\text{м}} + [\text{OH}]_{\text{к}} \quad (3)$$

Образование комплексов $(OH)_n \dots B_i$ можно представить следующей схемой:



В отсутствие B_4 автоассоциация ОН-групп спиртов в инертных растворителях (левая часть схемы) описывается уравнениями

$$[\text{OH}]_{\tau} = \sum_{n=1} n K_{c_2}^{n-1} [\text{OH}]_{\infty}^n = \frac{[\text{OH}]_{\infty}}{(1 - K_{c_2} [\text{OH}]_{\infty})^2} \quad (4)$$

$$[\text{OH}]_r = \frac{[\text{OH}]_{\text{своб}}}{1 - K_{c2} [\text{OH}]_m}, \quad (5)$$

выведенными в предположении $K_{cn} = K_c \neq f(n)$ [12]. При замене инертного растворителя средой, содержащей набор акцепторов протонов B_i , принимая по аналогии с работой [12] $K_{pn} = K_p \neq f(n)$, получим

$$[\text{OH}]_t = \sum_{n=1}^{\infty} n K_{c_2}^{n-1} [\text{OH}]_M^n + \sum_i (K_{p_i})_i [\text{B}_i] \sum_{n=1}^{\infty} n K_{c_2}^{n-1} [\text{OH}]_M^n = \\ = \left(1 + \sum_i (K_{p_i})_i [\text{B}_i] \right) \cdot \frac{[\text{OH}]_M}{(1 - K_{c_2} [\text{OH}]_M)^2} \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) описывают систему равновесий между всеми Н-комплексами, содержащимися в эпоксиаминной системе.

Непосредственное измерение параметров Н-комплексов продукта A_1 (A_2) с акцепторами протонов B_i затруднено за счет внутримолекулярной ассоциации в растворах этих соединений. Поэтому для определения параметров комплексообразования в качестве модельного вторичного спирта, не образующего внутримолекулярных Н-связей, мы использовали изопропанол. Значения констант равновесия образования Н-комплексов (табл. 1) пересчитаны на температуру реакции (70°). Изменение прочности Н-связей $\text{OH} \dots > \text{NC}_6\text{H}_5$ в ходе реакции $A \rightarrow A_1 \rightarrow A_2$, не учитывали. Согласно работе [13], в таком ряду комплексов прочность Н-связей меняется незначительно.

Результаты расчета изменения $[\text{OH}]_{\text{своб}}$ в ходе анализируемой реакции (уравнения (5), (6)) приведены на рис. 2. В широком интервале концентраций OH-групп (0,5–5,5 моль/л) зависимость между $[\text{OH}]_{\text{своб}}$ и $[\text{OH}]$,

оказалась близка к прямой пропорциональности (кривая 1). Таким образом, суммарное количество Н-связей ОН-групп, соответствующее обоим типам взаимодействий — ОН...В_i (кривая 2) и ОН...ОН (кривая 3), — также прямопропорционально [ОН]_т. Поскольку в системе изопропанол — ССl₄ зависимость между [ОН]_{своб} и [ОН]_т нелинейна (это следует из уравнений (4) и (5)), то можно заключить, что полученная для рассматриваемой системы прямая пропорциональная зависимость между этими величинами реализуется только в присутствии акцепторов протонов В_i.

В рассматриваемых реакциях аминогруппа — нуклеофил, активность которого понижается при образовании Н-комплексов с протонодонорными агентами и повышается при участии первичных и вторичных аминогрупп в Н-связях в качестве протонодоноров [14].

Н-комpleксы аминогрупп рассмотрены по лит. данным на примере N-метиланилина (табл. 1), моделирующего NH-содержащие реагенты. Поскольку при сравнении влияния различного типа Н-связей нас интересуют их относительные прочности, эти данные достаточны для анализа.

Степень автоассоциации у ароматических аминов меньше, чем у спиртов, поэтому для интересующей области концентраций ограничимся учетом низших членов ряда (NH)_n (n=1, 2) [9]. При этом условии уравнение баланса по NH-группам запишется в виде

$$[NH]_t = [NH]_m + 2K_2[NH]_m^2 + ([NH]_m + K_2[NH]_m^2) \sum_j (K_p)_j [B_j], \quad (7)$$

где K_2 — константа равновесия при образовании димеров NH...N(H), B_j=B_i, OH. В табл. 2 приведены результаты расчета распределения ами-

Таблица 2

Н-комплексы NH-групп при $p=50\%$ в реакции
ФГЭ + анилин
([A]₀ : [Э]₀ = 0,5; 70°)

Обозначение комплекса	Тип Н-связи	Содержание Н-комплекса, % от [NH] _т
I	NH...O(H)	12
II	NH...O <chem>CC(=O)N</chem>	12
III	NH...OC ₆ H ₅	38
IV	NH...N(H)	9
[NH] _{своб}	—	29

ногрупп по Н-комплексам при [NH]_т и [B_j], соответствующих степени конверсии реагентов $p=50\%$. По сравнению с неассоциированными молекулами амина в комплексах I—III активность амина возрастает; в комплексе IV эффекты комплексообразования компенсируются. Поскольку в ходе реакции комплекс II переходит в I, а относительное содержание комплексов III и IV меняется мало, то для исследуемых аминов (слабых кислот) активность не должна существенно меняться, т. е. все или почти все аминогруппы принимают участие в реакции и, следовательно, значения концентраций NH-содержащих реагентов в уравнениях (1) и (2), можно принять равными [NH]_т.

Относительное содержание комплексов OH и NH-групп с эпоксидной группой при $p=50\%$ составляет соответственно 18 и 12% от [Э]_т. Это означает, что условие [Э]_{своб} ≈ [Э]_т, хотя и приближенно, но выполняется.

Таким образом, на примере анализа количественного содержания Н-комплексов в системе ФГЭ+анилин показано, что в реакциях эпоксидов с ароматическими аминами концентрации реакционноспособных

амино- и эпоксидных групп могут быть близки к их текущим концентрациям, а концентрация реакционноспособных гидроксильных групп — пропорциональна их текущей концентрации. В соответствии с этим связь между $k'_{\text{ист}}(k''_{\text{ист}})$ (уравнение (2)) и $k_{\text{эф}}'(k_{\text{эф}}'')$ (уравнение (1)) приближенно устанавливается формулой

$$k_{\text{ист}} \simeq k_{\text{эф}} \frac{[\text{OH}]_{\tau}}{K_p [\text{OH}]_{\text{своб}}} \quad (8)$$

Поскольку для реакционных систем типа ФГЭ с анилином отношение $[\text{OH}]_{\tau} : [\text{OH}]_{\text{своб}} = \text{const}$, $k_{\text{эф}}$ пропорционально $k_{\text{ист}}$. Это объясняет применимость формулы (1) для кинетического описания подобных реакций.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов, А. Н. Зеленецкий, Г. В. Ракова, Л. А. Плохоцкая, А. Т. Пономаренко, В. Г. Шевченко, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1956.
2. Х. А. Арутюнян, Э. А. Джавадян, А. О. Тоноян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии, 50, 2016, 1976.
3. Н. С. Когарко, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1976.
4. J. T. Smith, Polymer, 2, 95, 1961.
5. А. Вайсбергер, Э. Прокскуэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. А. В. Йогансен, Г. А. Куркчи, Б. В. Рассадин, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 1054, 1969.
8. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 303.
9. H. Lady, K. Whetsel, J. Phys. Chem., 71, 1421, 1967.
10. E. G. Hoffmann, Z. Phys. Chem., 53, 179, 1943.
11. Л. В. Владимиров, А. Н. Зеленецкий, Э. Ф. Олейник, Высокомолек. соед., A19, 2104, 1977.
12. W. A. P. Luck, Water a comprehensive treatise, v. 2, New York — London, 1973, p. 235.
13. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, Сб. Молекулярная спектроскопия ЛГУ, 1973, вып. 2, стр. 30.
14. Р. П. Тигер, Сб. Механизмы гетеролитических реакций, «Наука», 1976, стр. 177.

ON THE MECHANISM OF EPOXIDES REACTIONS WITH AMINES

*Vladimirov L. V., Artemenko S. A., Ivanov V. V., Zelenetskii A. N.,
Oleynik Ye. F., Salamatina O. B.*

Summary

The effect of hydrogenic bonds on the formation reaction of network polymers from diepoxides and aromatic diamines has been studied. A mechanism is proposed that explains the coincidence of experimental data with the wide-spread kinetic description of such reactions as the third order one.