

УДК 541.64:542.952

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ
МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

*Ключников В. Н., Слоним И. Я., Урман Я. Г.,
Филиппенко Д.-М. Я., Булаг А. Х.*

Методом ПМР изучены побочные реакции при *цис-транс*-изомеризации ненасыщенного полиэфира на основе окиси пропилена и малеинового ангидрида в присутствии пиперидина. На модельных системах пиперидин — малеиновый ангидрид и пиперидин — монометилмалеинат показано, что помимо реакции изомеризации происходит образование N-ацильного производного из пиперидина и малеинового ангидрида и ионных пар пиперидина с карбоксильными группами, а также присоединение пиперидина по двойным связям. Составлена система уравнений, описывающая кинетику изомеризации с учетом расходования пиперидина в побочных реакциях и определены значения кинетических параметров.

Ненасыщенные полиэфиры изомеризуются в растворе при комнатной температуре в присутствии аминов [1]. Как было показано в работе [2] на примере изомеризации полиэфира в присутствии пиперидина, только начальные стадии процесса могут быть описаны уравнением кинетики первого порядка по полиэфиру и катализатору; скорость и предельно достигаемое значение степени изомеризации сильно зависят от содержания малеинового ангидрида и кислотного числа полиэфира. Это объясняется побочными реакциями, приводящими к расходованию пиперидина.

В данной работе побочные реакции изучены методом ПМР на модельных системах. В результате оказалось возможным составить математическую модель процесса.

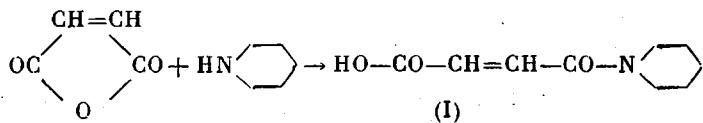
Описание синтеза ненасыщенного полиэфира на основе окиси пропилена и малеинового ангидрида, а также характеристика использованных веществ — пиперидина, малеинового ангидрида, растворителей — были приведены ранее [2]. Монометиловый эфир малеиновой кислоты (ММЭ) получали взаимодействием 1 моля малеинового ангидрида с 1,1 моля абсолютизированного метанола при 60°. После достижения кислотного числа, близкого к теоретическому и не изменявшегося в течение 1 час, отгоняли избыток метанола при пониженном давлении. Полученный препарат содержал ~5% свободного малеинового ангидрида, который не удавалось отогнать в вакууме из-за разложения эфира.

Спектры ПМР снимали на ЯМР-спектрометрах «C-60HL» фирмы «Джеол» и «WH-90» фирмы «Брукнер» с внутренним стандартом — гексаметилдисилоксаном. Хим. сдвиги пересчитаны относительно тетраметилсилана. Метод автоматизированного изучения кинетики изомеризации с помощью комплекса ЯМР-спектрометр — мини-ЭВМ описан в работе [2].

Изучение методом ПМР побочных реакций, приводящих к расходованию пиперидина. Система пиперидин — малеиновый ангидрид. Спектр малеинового ангидрида (рис. 1, а) представляет собой синглет олефиновых протонов с хим. сдвигом 7,10 м.д. В спектре раствора пиперидина (рис. 1, б) видны сигналы протонов CH₂-групп в α -положении (при 2,8 м.д.) и в β , γ -положениях к атому азота (1,54 м.д.). Кроме того,

при 2,5 м.д наблюдается сигнал NH-протона (положение этого сигнала зависит от температуры и концентрации раствора).

При смешении малеинового ангидрида и пиперидина в мольном отношении 1:1 вид спектра существенно изменяется (рис. 1, в). Положение, форма и интенсивность сигналов свидетельствует об образовании N-ацильного производного пиперидина I [3]



Олефиновые протоны I неэквивалентны и дают квадруплет типа AB с константой спин-спинового взаимодействия $J_{AB}=12$ Гц и хим. сдвигами

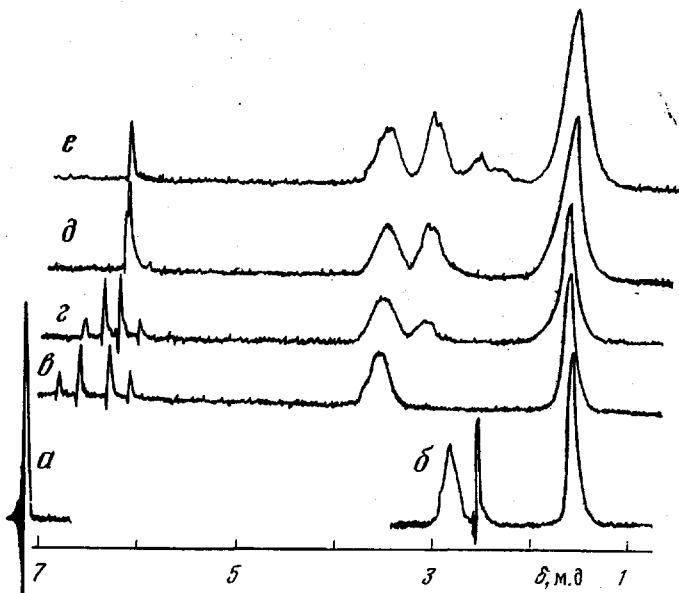
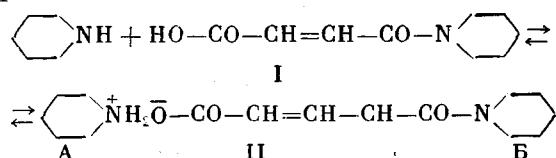


Рис. 1. Спектры ПМР (частота 60 Мгц; комната температура; растворы в хлороформе; сигнал растворителя не показан) смесей пиперидина с малеиновым ангидридом. Отношение пиперидин : малеиновый ангидрид = 0:1 (a), 1:0 (b), 1:1 (c), 1,5:1 (e), 2:1 (d) и 3:1 (e)

$\delta_A=6,7$ и $\delta_B=6,2$ м.д. Сигналы метиленовых протонов α - и β , γ - CH_2 -групп пиперидинового цикла смещаются в сторону слабого поля до 3,6 и 1,6 м.д соответственно. Сигнал протонов карбоксильной группы (12 м.д) на рисунке не показан.

Если мольное отношение пиперидин : малеиновый ангидрид в смеси больше, чем 1:1, то карбоксильные группы I образуют с пиперидином ионную пару II



Олефиновые протоны II имеют близкие значения хим. сдвигов и дают в спектре, снятому при соотношении пиперидина и малеинового ангидрида 2:1 (рис. 1, д), несколько уширенный одиничный пик при 6,1 м.д. Протоны α - CH_2 -групп пиперидиновых циклов в соединении II дают два сигнала равной интенсивности: при 3,0 м.д. (цикл А с кватернизированным атомом

азота) и при 3,5 м.д (цикл Б, как у соединения I). При промежуточном значении отношения пиперидина и малеинового ангидрида, равном 1,5:1 в реакционной смеси имеется равное количество соединений I и II. Можно было бы ожидать, что спектр олефиновых протонов будет представлять собой суперпозицию квадруплета от соединения I (как на рис. 1, e) и усиленного сигнала от соединения II (как на рис. 1, d). Однако фактически наблюдается квадруплетный сигнал типа AB (рис. 1, g) с такой же, как у соединения I константой $J_{AB}=12$ Гц, но с меньшей разницей в хим. сдвигах ($\delta_A=6,4$ и $\delta_B=6,1$ м.д). Это доказывает наличие быстрого (в шкале времени ЯМР) обмена между соединениями I и II в данной системе. Протоны α -CH₂-групп пиперидиновых циклов типа А и типа Б дают сигналы при 3,0 и 3,5 м.д, площади которых в согласии с составом смеси относятся как 1:2.

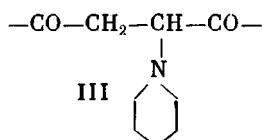
По величине наблюдаемой разности хим. сдвигов $\delta_A-\delta_B$ в системе пиперидин: малеиновый ангидрид = 1,5:1 можно приближенно оценить скорость обмена, если допустить, что время жизни соединений I и II равны. Так как ширина сигналов в отсутствие обмена мала по сравнению с расстоянием между ними, то, согласно [4],

$$\tau = (1/\pi\sqrt{2}) [(\nu_A - \nu_B)_0^2 - (\nu_A - \nu_B)^2]^{-1/2}, \quad (1)$$

где τ — среднее время жизни, с; $(\nu_A - \nu_B)_0$ — разность хим. сдвигов в отсутствие обмена, Гц; $(\nu_A - \nu_B)$ — то же при наличии обмена.

При температуре 24° разность $(\nu_A - \nu_B)_0$ в растворе пиперидин: малеиновый ангидрид = 1:1 составляет 27,5 Гц, а в растворе пиперидин: малеиновый ангидрид = 1,5:1 разность $(\nu_A - \nu_B)=17,5$ Гц. Подстановка в выражение (1) дает среднее время жизни $\tau=0,02$ с. Следовательно, установление равновесия между соединениями I и II происходит очень быстро по сравнению с длительностью процесса изомеризации.

При отношениях пиперидин: малеиновый ангидрид > 2:1 становится заметным еще одно направление, по которому может расходоваться пиперидин. Так, например, в спектре исследуемой смеси с отношением компонентов 3:1 (рис. 1, e) синглетный сигнал олефиновых протонов при 6,1 м.д имеет вдвое меньшую интенсивность, чем следует ожидать из указанного состава реагентов. В то же время в спектре появляются дополнительные сигналы в области 2,5 м.д. Эти наблюдения можно объяснить присоединением пиперидина по двойной связи с образованием фрагментов

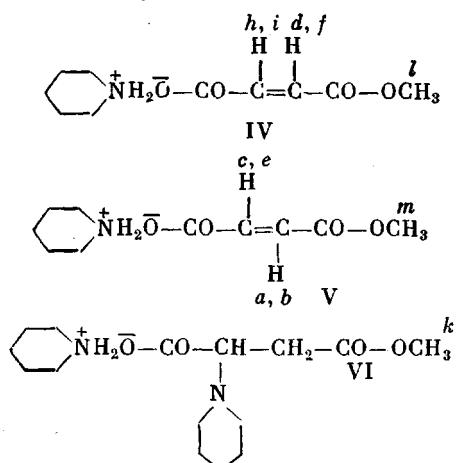


При соотношении пиперидин: малеиновый ангидрид = 4:1 сигнал олефиновых протонов совсем исчезает, а интенсивность сигналов в области 2,5 м.д возрастает.

Таким образом, при взаимодействии с малеиновым ангидридом пиперидин расходуется на образование N-ацильного производного и затем ионной пары с карбоксильной группой, а также на присоединение по двойной связи.

Система пиперидин — ММЭ. Карбоксильная группа ММЭ моделирует концевые карбоксильные группы полизэфира. Систему пиперидин — ММЭ изучали по спектрам ПМР в дейтероацетоне. В спектре ПМР раствора пиперидина наблюдаются неразрешенные мультиплетные сигналы α -CH₂-групп при 2,68 и β, γ -CH₂-групп при 1,67 м.д. ММЭ дает синглетные сигналы при 6,33 (*цик*-CH-CH) и 3,71 м.д (OCH₃). При прибавлении пиперидина к раствору ММЭ спектр сильно усложняется вследствие протекания трех реакций: 1) кватернизации пиперидина, 2) *цик*-*транс*-изомеризации и 3) присоединения пиперидина по двойной связи.

В результате первой и второй реакций образуются ионные пары IV и V, по третьей реакции — аддукт VI



На рис. 2 приведена область сигналов олефиновых и метоксильных протонов смеси пиперидин: ММЭ = 1,35 : 1 (буквы у пиков указывают отнесение). Олефиновые протоны дают два квадруплета типа *AB*. Квадруплет в слабом поле (пики *a*, *b*, *c*, *e*) с $J_{AB}=15,6 \text{ Гц}$, $\delta_a=6,82$ и $\delta_b=-6,53 \text{ м.д}$ отвечает *транс*-конформации V, квадруплет в сильном поле (*d*, *f*, *h*, *i*) с $J_{AB}=12,2 \text{ Гц}$, $\delta_a=6,32$ и $\delta_b=5,90 \text{ м.д}$ — *цис*-конформации IV. Пик при 6,10 м.д связан с образованием ионных пар типа II за счет имевшейся в образце ММЭ примеси малеинового ангидрида. Наблюдаются три сигнала метоксильных протонов при 3,71 (*k*, аддукт VI); 3,65 (*l*, IV) и 3,61 м.д (*m*, V). В области 1—3,5 м.д, не показанной на рисунке, α - CH_2 -группы пиперидина дают два мультиплета: при 3,1 (кватернизованный пиперидин в соединениях IV, V и VI) и 2,7 м.д (присоединившийся пиперидин в соединении VI); β , γ - CH_2 -группы при 1,6 и 1,4 м.д соответственно. В спектре аддукта VI наблюдается также сигнал CH -группы при 3,45 м.д; сигнал CH_2 -групп перекрывается сигналом α - CH_2 -группы пиперидина. Относительная интенсивность сигналов зависит от отношения пиперидин : ММЭ и меняется со временем, так что можно проследить за ходом изомеризации и образования аддукта.

Система пиперидин — уксусная кислота. Эта система выбрана в качестве модельной для оценки константы равновесия K_1 образования ионных пар пиперидина с карбоксильными группами

$$K_1 = \frac{c_{\text{ИП}}}{c_{\text{ПП}} \cdot c_{\text{RCOOH}}} , \quad (2)$$

где $c_{\text{ИП}}$ — концентрация ионных пар, $c_{\text{ПП}}$ — концентрация свободного пиперидина, c_{RCOOH} — концентрация карбоксильных групп.

Величина K_1 может быть, в принципе, определена по спектрам ПМР реальных систем, но количественные измерения сильно затруднены вследствие других побочных реакций. При использовании уксусной кислоты побочные реакции отсутствуют. Кроме того, имеется еще одно преимущество: концентрацию кислоты можно контролировать по интенсивности сигнала метильных групп в спектре.

При условии быстрого (в шкале времени ЯМР) обмена наблюдаемое значение хим. сдвига δ является средневзвешенным из значений хим. сдвига пиперидина в ионной паре $\delta_{\text{ИП}}$ и свободного пиперидина $\delta_{\text{ПП}}$

$$\delta = \frac{c_{\text{ИП}}\delta_{\text{ИП}} + c_{\text{ПП}}\delta_{\text{ПП}}}{c_{\text{ПП}} + c_{\text{ИП}}} \quad (3)$$

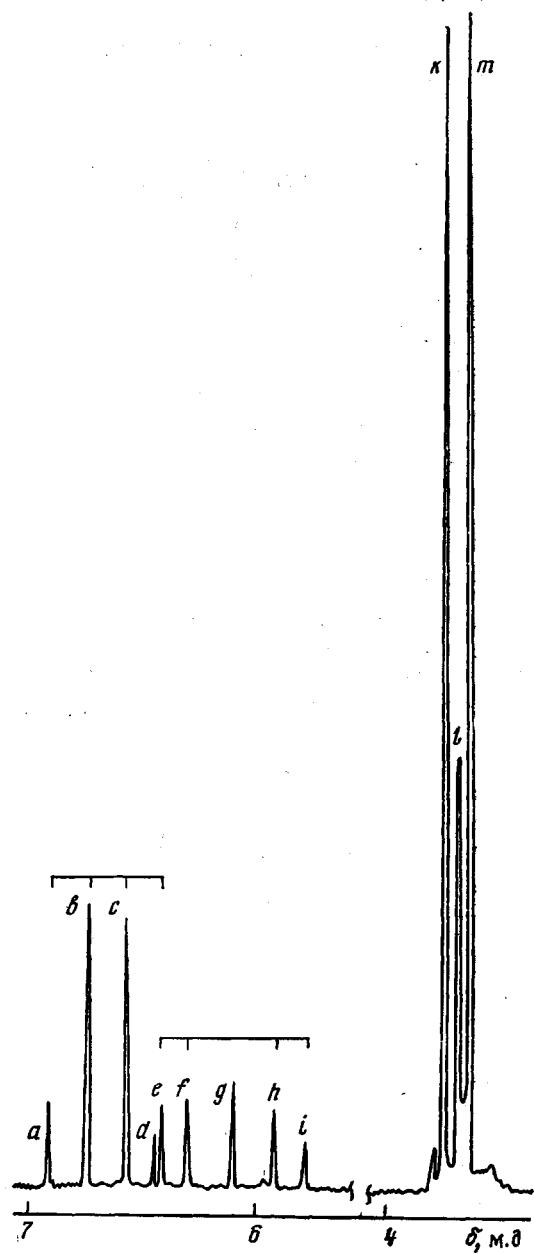


Рис. 2. Область сигналов олефиновых и метоксильных протонов в спектре ПМР (частота 90 Мгц, температура 60°) раствора смеси пиперидина (0,19 моль/л) и ММЭ (0,14 моль/л) в дейтероакетоне. Спектр снят через 30 мин после смешения реагентов

Уравнения баланса пиперидина и карбоксильных групп

$$c_{\text{пп}}^0 = c_{\text{пп}} + c_{\text{ип}} \quad (4)$$

$$c_{\text{RCOOH}}^0 = c_{\text{RCOOH}} + c_{\text{ип}}, \quad (5)$$

где $c_{\text{пп}}^0$ и c_{RCOOH}^0 – исходные концентрации. Из выражений (2)–(5) получаем формулу для константы равновесия

$$K_1 = \frac{(\delta - \delta_{\text{пп}})(\delta_{\text{ип}} - \delta_{\text{пп}})}{c_{\text{RCOOH}}^0 (\delta_{\text{ип}} - \delta)(\delta_{\text{ип}} - \delta_{\text{пп}}) - c_{\text{пп}}^0 (\delta_{\text{ип}} - \delta)(\delta - \delta_{\text{пп}})} \quad (6)$$

Результаты опыта — химические сдвиги в спектрах ПМР — приведены ниже (частота 90 МГц, растворы в дейтероактоне, комнатная температура).

Состав	0,032 моль/л ПП	0,032 моль/л ПП + + 0,026 моль/л RCOOH	0,032 моль/л ПП + + избыток RCOOH
Хим. сдвиг:			
α -CH ₂ -группа	2,63	2,85	2,93
β , γ -CH ₂ -группа	1,48	1,57	1,63

Кватернизация сильнее сказывается на хим. сдвиге α -CH₂-группы. Расчет по формуле (6) дает $K_1 \approx 7 \cdot 10^2$ л/моль. Это значение K_1 является неточным, так как за хим. сдвиги сигналов было принято положение не-разрешенных мультиплетов, форма которых несколько изменяется при кватернизации. Кроме того, карбоксильная группа в уксусной кислоте (в водном растворе рН 4,75) отличается от карбоксильных групп малеиновой (рН 1,85 и 6,07) и фумаровой (рН 3,03 и 4,44) кислот. Тем не менее полученная величина K_1 может быть использована как нулевое приближение в кинетических расчетах. Она свидетельствует о том, что в ионных парах может быть связана значительная доля пиперидина.

Изучение изомеризации и побочных реакций показывает, что все процессы, проходящие в системе полизэфир — пиперидин, можно условно разделить на «быстрые» и «медленные». К первым относится необратимое взаимодействие пиперидина с малеиновым ангидридом с образованием N-ацильного производного и установление равновесия образования ионных пар, ко вторым — изомеризация полизэфира и образование аддукта пиперидина по двойным связям. После прибавления пиперидина к раствору полизэфира часть его сразу связывается с малеиновым ангидридом и карбоксильными группами и лишь оставшийся свободный пиперидин катализирует изомеризацию. Этим объясняется зависимость начальной скорости изомеризации от концентрации полизэфира и его кислотного числа и от содержания малеинового ангидрида. Медленный расход пиперидина на присоединение по двойным связям (частично компенсируемый диссоциацией ионных пар) объясняет отклонение от кинетики первого порядка на более поздних стадиях процесса.

Математическая модель. Процесс каталитической изомеризации может быть описан уравнением

$$dc_{\phi}/dt = k_i c_m c_{\text{пп}}, \quad (7)$$

где k_i — константа скорости изомеризации, c_{ϕ} и c_m — концентрация фумаратных и малеинатных звеньев полизэфира, t — время. Это уравнение можно преобразовать к виду

$$di/dt = k_i c_{\text{пп}} (1 - i), \quad (8)$$

где $i = c_{\phi}/(c_{\phi} + c_m)$ — степень изомеризации. Интегрирование выражения (8) приводит к уравнению

$$i = 1 - (1 - i_0) \exp \left(-k_i \int_0^t c_{\text{пп}} dt \right), \quad (9)$$

где i_0 — степень изомеризации полизэфира до введения катализатора. Из уравнения (9) видно, что степень изомеризации, достигнутая к данному моменту времени, зависит от суммарного действия всех побочных реакций за время процесса.

Рассмотрим влияние этих реакций на концентрацию пиперидина.

1. Реакция с малеиновым ангидридом с раскрытием цикла приводит к необратимому уменьшению концентрации пиперидина на величину, равную начальной концентрации малеинового ангидрида $c_{\text{МА}}^0$.

2. Реакция образования ионных пар с концевыми карбоксильными группами и с карбоксильной группой, возникающей при раскрытии цикла малеинового ангидрида, приводит к уменьшению концентрации свободного

пиперидина на величину, равную концентрации ионных пар. Используя выражения (2) и (5), получаем для этой величины

$$c_{\text{пп}} = (c_{\text{RCOOH}}^0 + c_{\text{МА}}^0) \frac{K_1 c_{\text{пп}}}{1 + K_1 c_{\text{пп}}} \quad (10)$$

3. Реакция образования аддукта пиперидина по двойным связям, которую можно описать уравнением

$$\frac{dc_{\text{ад}}}{dt} = k_2(c_m + c_\phi)c_{\text{пп}}, \quad (11)$$

где k_2 — константа скорости реакции, $c_{\text{ад}}$ — концентрация аддукта, приводит к необратимому расходу пиперидина, который равен $c_{\text{ад}}$.

Совокупность уравнений (8)–(11) совместно с уравнением баланса катализатора

$$c_{\text{пп}}^0 = c_{\text{МА}}^0 + c_{\text{пп}} + c_{\text{ад}} + c_{\text{пп}} \quad (12)$$

представляют собой математическую модель процесса. Из этих уравнений нельзя получить аналитическое выражение для степени изомеризации. Поэтому все расчеты вели численными методами с использованием алгоритма Рунге — Кутта для интегрирования уравнений (8) и (11).

Определение констант k_i , K_1 , k_2 проводили путем подбора с использованием квадратичного критерия (σ) близости расчетных кривых к экспериментальным данным

$$\sigma = \left[\sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^{N_m} (i_{mn}^{\text{эксп}} - i_{mn}^{\text{расч}})^2 / \left(\sum_{m=1}^M N_m - P \right) \right]^{1/2}, \quad (13)$$

где n — номер точки на кривой; m — номер кривой; N_m — число точек на кривой m ; M — общее число кривых обрабатываемого семейства; P — число определяемых параметров (констант). Расчеты проводили на ЭВМ с использованием языка FORTRAN-IV. Программа подбора констант включает блоки ввода и обработки данных, блок итерационного поиска констант, использующего на каждом шаге итерации алгоритм нелинейного метода наименьших квадратов, и блок распечатки результатов.

В результате расчета были найдены следующие значения констант: $k_i = 1 \pm 0,2$ л/моль·мин; $K_1 = 300 \pm 10$ л/моль; $k_2 = (3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин (доверительные интервалы указаны с 90%-ной вероятностью).

Рассчитанные по этим параметрам кинетические кривые хорошо описывают экспериментальные результаты: среднеквадратичное отклонение от экспериментальных точек составляет 1,2%.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
6 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Д. М. Филиппенко, Л. Н. Седов, Е. А. Хромова, Я. Г. Урман, В. Н. Ключников, И. Я. Слоним, Авт. свид. 474251, 1975; Бюлл. изобретений, № 41, 1979.
- В. Н. Ключников, Д. М. Филиппенко, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Х. Булат, Л. Д. Строкова, Л. Н. Седов, Высокомолек. соед., А22, № 10, 1980.
- Л. С. Герман, Краткая химическая энциклопедия, т. 3, 1964, стр. 1042.
- H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. Chem. Phys., 25, 1228, 1956.

SIDE REACTIONS AT THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS AND MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS

*Klyuchnikov V. N., Slonim I. Ya., Urman Ya. G.,
Filippenko D.-M. Ya., Bulat A. Kh.*

Summary

The side reactions at the *cis-trans*-isomerization of unsaturated polyester from the propylene oxide and maleic anhydride in the presence of piperidine have been studied by PMR method. For the model systems: piperidine /maleic anhydride and piperidine/ monomethylmaleinate the formation of N-acyl derivative from piperidine and maleic anhydride was observed as well as the formation of ionic pairs of piperidine with carbonyl groups and the addition of piperidine to double bonds. The system of equations describing the isomerization kinetics was proposed taking into account the expenditure of piperidine in side reactions, and the values of kinetic parameters were found.