

УДК 541.64:536.7:547(539+292)

**ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД КАК КАТАЛИЗАТОР ФАЗОВОГО ПЕРЕНОСА
В РЕАКЦИИ МЕЖДУ БЕНЗИЛХЛОРИДОМ И АЦЕТАТОМ КАЛИЯ**

**Филиппова О. Е., Топчева И. Н., Луценко В. В.,
Зубов В. П.**

Методом ИК-спектроскопии проведено детальное кинетическое исследование реакции между бензилхлоридом и ацетатом калия в присутствии полиэтиленоксида различных ММ в двух растворителях — толуоле и бутаноле. Показано, что стадией, лимитирующей скорость реакции в малополярном растворителе (толуоле), является сольбилизация нерастворимого реагента. Обнаружено явление отравления полиэтиленоксида в толуоле и высказаны соображения о специфике этого процесса в применении к полимерным катализаторам фазового переноса. Сопоставлено действие полиэтиленоксида и краун-эфиров как катализаторов фазового переноса и показано, что в малополярном растворителе более эффективными катализаторами являются олигоэтиленоксиды, а в полярном растворителе (бутаноле) эффективности полиэтиленоксида и краун-эфиров как катализаторов фазового переноса одинаковы.

Известно, что синтетический линейный полимер — полиэтиленоксид (ПЭО) наряду с макроциклическими краун-эфирами способен образовывать комплексы с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов [1]. Благодаря этому олиго- и полиэтиленоксиды широко используют в органических гетерогенных реакциях, протекающих с участием солей металлов, где они выступают в роли катализаторов фазового переноса (КФП) [2, 3].

В литературе часто сравнивают действие ПЭО и краун-эфиров как комплексообразующих агентов и КФП. Это обусловлено, в первую очередь, общностью их химического строения, а также конформационными особенностями ПЭО. Конформация ПЭО [4] — спираль, представляющая собой комбинацию двух *транс*- и одной *гош*-формы, обеспечивает одновременное участие двух и более соседних электронодонорных групп во взаимодействии с катионом металла [5]. Показано, что ПЭО подобно макроциклическим полиэфирам образуют в растворе комплексы определенной стехиометрии с катионами щелочных металлов [1, 6, 7].

Таким образом, комплексы краун-эфиров с катионами можно рассматривать как мономерные аналоги комплексов линейного ПЭО. При этом необходимо иметь в виду, что в отличие от краун-эфиров, каждая молекула которых способна эффективно связывать ионы щелочных металлов, в случае ПЭО во взаимодействие с катионами вовлечены лишь небольшие участки макромолекулы, связанные между собой свободными отрезками полиэфирной цепи.

Сопоставление катализитической эффективности мономерного (краун-эфир) и полимерного (ПЭО) катализаторов показало [3], что в ряде реакций катализитическая эффективность ПЭО сравнима с эффективностью дibenzo-18-краун-6 (ДБК). В то же время несомненными достоинствами использования ПЭО в качестве КФП являются его большая доступность, нетоксичность, а также возможность регенерации путем переосаждения в диэтиловый эфир [6].

Анализ литературных данных позволяет составить лишь самое общее представление о поведении ПЭО как КФП. Поэтому цель настоящей работы — детальное изучение механизма действия ПЭО и сопоставление его

с действием циклических аналогов — краун-эфиров в типичной реакции нуклеофильного замещения — реакции взаимодействия ацетата калия с бензилхлоридом



Исходные вещества. В работе использовали бензилхлорид, предварительно перегнанный в вакууме, т. кип. 63° (8 мм рт. ст.). Ацетат калия марки х.ч., полиэтиленоксид с $M=300, 400, 3\,000, 6\,000, 40\,000$ фирмы «Мерск» и ПЭО с $M=100\,000$ фирмы «Union Carbide» использовали без последующей очистки. 18-Краун-6 и ДБК были синтезированы в Физико-химическом институте АН УССР. Бензилацетат был получен взаимодействием бензилового спирта и ацетилхлорида. Использовали продукт с т. кип. 212–213°.

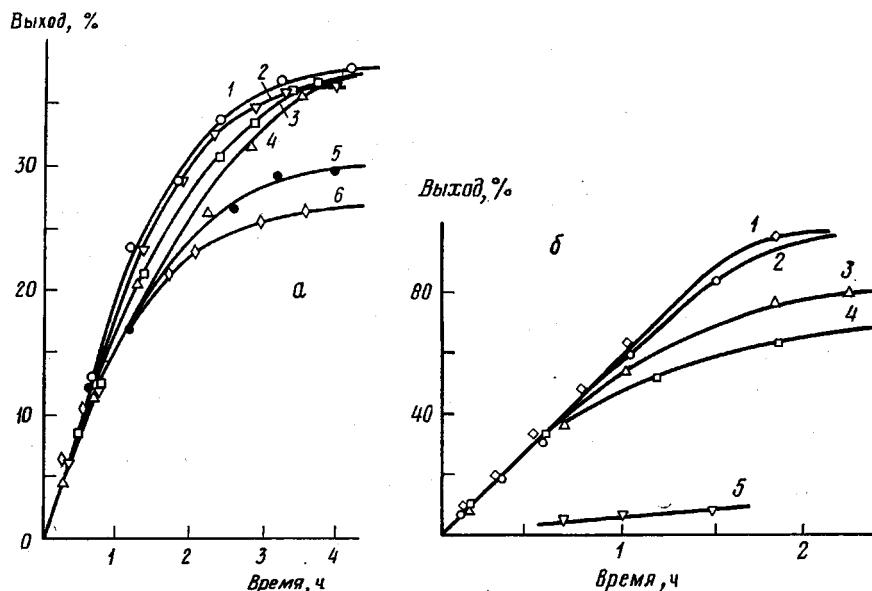


Рис. 1. Кинетические кривые накопления бензилацетата в реакции (1) в присутствии ПЭО различных ММ в толуоле (а) и в бутаноле (б); общий объем реакционной смеси 30 мл. а: концентрация бензилхлорида 0,7 моль/л; 0,415 осново-моль/л ПЭО, $3,15 \cdot 10^{-2}$ моля ацетата калия. $M_{\text{ПЭО}}$: 1 – 100 000, 2 – 40 000, 3 – 6000, 4 – 3000, 5 – 600, 6 – 400. б: концентрация бензилхлорида 1,4 моль/л; $8,3 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л ПЭО, $6,3 \cdot 10^{-2}$ моля ацетата калия. $M_{\text{ПЭО}}$: 1 – 100 000, 2 – 40 000, 3 – 400, 4 – 300, 5 – в отсутствие ПЭО

Продукт конденсации ДБК с хлоралем (поли-ДБК-хлораль) был получен по методике работы [8]. Его характеристическая вязкость в хлороформе составляет 0,17 дL/г.

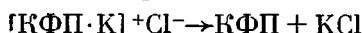
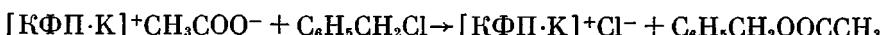
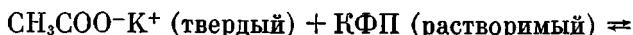
Растворители (толуол и бутанол) предварительно абсолютировали.

Методика проведения реакции и кинетических измерений. Реакцию проводили при соотношении реагентов бензилхлорид: ацетат калия = 1 : 1,5. Исходная концентрация бензилхлорида 0,7 моль/л при проведении реакций в толуоле и 1,4 моль/л в бутаноле. Предварительно измельченный ацетат калия добавляли к раствору катализатора в 30 мл абсолютного растворителя, помещенного в двухгорлую колбу, снаженную мешалкой и обратным холодильником. Реакцию проводили при 110°. Бензилхлорид вносили в колбу после 30-минутного нагревания и перемешивания реакционной смеси. С этого момента отсчитывалось время протекания реакции.

Кинетику реакции изучали методом ИК-спектроскопии по убыли концентрации бензилхлорида (полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям группы C—Cl при 815 cm^{-1}) и по увеличению концентрации бензилацетата (полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям группы $-\text{C}=\text{O}$ при 1750 cm^{-1}). Запись спектров проводили на спектрофотометре ИКС-22 при комнатной температуре, для чего из реакционной смеси через определенные промежутки времени отбирали пробы. Профильтрованный раствор заливали в кюветы из NaCl толщиной 40 мкм.

Согласно современным представлениям, КФП играют двоякую роль [9]: переводят нерастворимую в органической среде соль в раствор (солюбилизирующая функция) и повышают нуклеофильность аниона (кatalитическая функция).

Схему межфазного катализа можно представить следующим образом:



Основные кинетические закономерности реакции этерификации, катализируемой ПЭО. Кинетические кривые реакции (1), катализируемой ПЭО с ММ от 300 до 100 000 в двух растворителях различной полярности — толуоле и бутаноле, представлены на рис. 1. Показано, что в толуоле выход продукта для олигомеров повышается с увеличением ММ, а для полимеров, начиная с $M=3000$ предельные значения выхода перестают зависеть от ММ, оказываясь существенно ниже количественного. Эти же закономер-

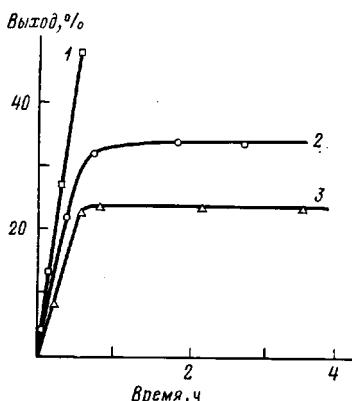


Рис. 2

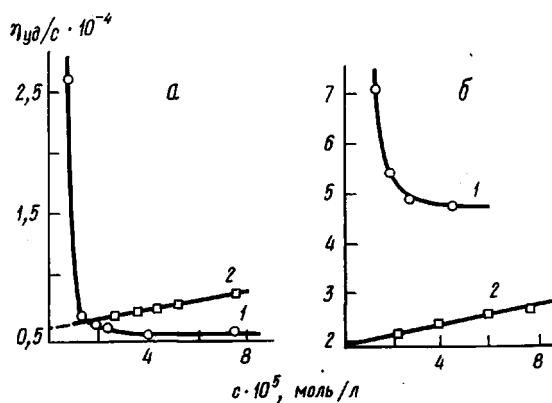


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые накопления бензилацетата в реакции бензилхлорида с растворимым комплексом ПЭО ($M=100 000$) с ацетатом калия. Растворитель — толуол. Концентрация бензилхлорида 0,2 моль/л, общий объем реакционной смеси 10 мл. Количество комплекса: 1 — 0,825, 2 — 0,618, 3 — 0,413 г

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ПЭО в толуоле (а) и бутаноле (б) в присутствии ацетата калия (1) и без него (2)

ности сохраняются и в бутаноле, однако предельные значения выхода продукта существенно повышаются, приближаясь к 100% для высокомолекулярной фракции.

Таким образом, можно отметить две особенности в поведении ПЭО как КФП: различия в кинетическом поведении олигомерных и высокомолекулярных ПЭО и различия в поведении ПЭО в растворителях различной полярности.

Для сопоставления эффективности ПЭО различных ММ были определены порядки реакции по концентрации реагентов. В бутаноле, где реакция (1) протекает в гомогенных условиях, как для олигомерных, так и для высокомолекулярных ПЭО наблюдается первый порядок скорости по концентрации ПЭО, что характерно для катализитических процессов. В толуоле первый порядок по концентрации КФП соблюдается лишь для олигомерных ПЭО. Для ПЭО с $M=100 000$ он понижается до 0,33.

Можно думать, что при протекании гетерогенной реакции существенное влияние на кинетические характеристики процесса должна оказывать скорость солюбилизации нерастворимого реагента $-\text{CH}_3\text{COOK}$. Вероятно, при использовании высокомолекулярных ПЭО она меньше, чем для олигомерных. Для проверки этого предположения было проведено исследование кинетики реакции (1) в присутствии высокомолекулярного ПЭО в гомогенных условиях. С этой целью был предварительно получен комплекс ПЭО с CH_3COOK (1 молекула CH_3COOK на 7 звеньев ПЭО) путем совмещения компонентов в общем растворителе — метаноле и последующего

удаления растворителя. Образующийся комплекс легко растворяется в толуоле. Результаты изучения кинетики реакции в присутствии растворимого комплекса приведены на рис. 2. Порядок реакции по катализатору оказался равен 1.

Таким образом, кажущиеся аномалии в поведении высокомолекулярных ПЭО по сравнению с олигомерными в неполярных растворителях обусловлены наложением медленной скорости стадии солюбилизации на измеряемую скорость реакции.

Представляет интерес сравнить скорости реакций, катализируемой высокомолекулярными ПЭО, в полярном и неполярном растворителях. Чтобы такое сравнение было корректным, рассмотрим две гомогенные реакции, катализируемые комплексом ПЭО с $M=100\,000$ с ацетатом калия.

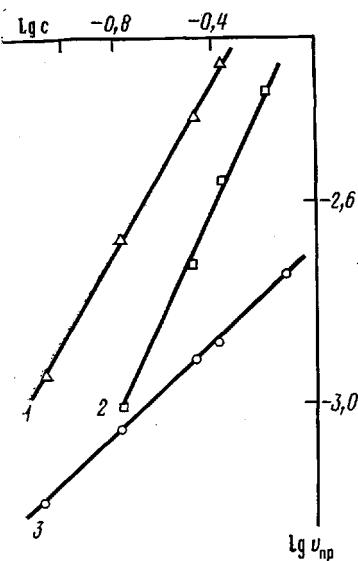


Рис. 4

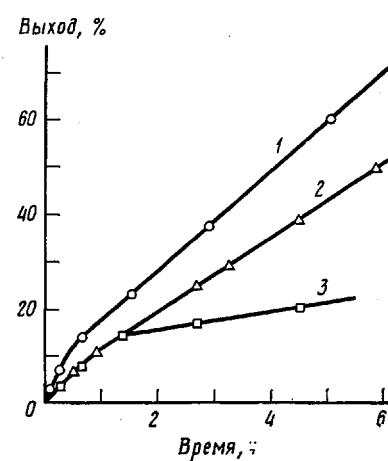


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости реакции, приведенной к концентрации бензилхлорида, от концентрации КФП в толуоле в логарифмических координатах: 1 – ДБК, 2 – ПЭО с $M=600$, 3 – ПЭО с $M=100\,000$. Концентрация бензилхлорида 0,7 моль/л

Рис. 5. Кинетические кривые накопления бензилацетата в реакции (1) в присутствии 18-крауна-6 (1), ДБК (2) и поли-ДБК-хлорида (3). Концентрация бензилхлорида 0,7 моль/л, концентрация краун-эфира 0,166 моль/л; $3,15 \cdot 10^{-2}$ моля ацетата калия; общий объем реакционной смеси 30 мл

Значения приведенных скоростей реакций, измеренных при одинаковых концентрациях растворимого комплекса и отнесенных к концентрации бензилхлорида, составляют $1,35 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин для реакции в толуоле и $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л·мин для реакции, протекающей в бутаноле. Для сопоставления каталитической эффективности ПЭО в различных растворителях необходимо оценить концентрацию реагирующих анионов. Сравнение предельных значений выхода продукта реакции в толуоле и в бутаноле показывает, что концентрация ацетат-ионов в толуоле в ~ 2 раза ниже, чем в бутаноле. Учитывая этот факт, получаем, что ПЭО в толуоле является в ~ 3 раза более эффективным катализатором, чем в бутаноле. Существенно другой вывод о влиянии природы растворителя на скорость реакции (1) в присутствии ПЭО с $M=33\,000$ был сделан в работе [3]; это, по-видимому, связано с тем, что сравнивали между собой скорости реакций, описываемые различными порядками по концентрации полимера. Полученный нами результат указывает на более высокую нуклеофильность CH_3COO^- в неполярной среде, что согласуется с общими представлениями о реакционной способности анионов.

Отметим, что различие в скоростях аналогичных реакций, катализируе-

мых краун-эфирами в растворителях различной полярности, достигает величины нескольких порядков [10]. Возможно, это связано с различным состоянием CH_3COO^- , выполняющего роль противоиона заряженного комплекса краун-эфира и ПЭО. Действительно, в результате связывания ионов калия ПЭО приобретает свойства полиэлектролита, что проявляется в наличии эффекта полиэлектролитного набухания и способности к специальному связыванию противоионов (рис. 3). Предположение о наличии специфического связывания полимерной цепочкой ацетат-ионов в толуоле в отличие от бутанола сделано на основании того, что в первом растворителе в интервале концентраций ПЭО, используемом в катализитических системах, вязкость раствора ПЭО в присутствии соли калия меньше, чем в ее отсутствие; а в бутаноле добавление ацетата калия к раствору ПЭО приводит к возрастанию вязкости системы, хотя в обоих случаях наблюдается полиэлектролитное набухание. Следовательно, можно предположить, что в толуоле часть ионов оказывается связанный с полимерной цепочкой и находится в виде ионных пар из-за малой диэлектрической постоянной растворителя. По мере протекания реакции связанные ацетат-ионы постепенно переходят в объем раствора, где и происходит взаимодействие с субстратом. Такое явление отсутствует при использовании «низкомолекулярных» краун-эфиров, где все ацетат-ионы — однотипные высокореакционноспособные нуклеофилы.

Сравнение катализитических свойств олигомерных и высокомолекулярных ПЭО на начальных участках кинетических кривых показывает, что олигомерные ПЭО — более эффективные КФП, чем высокомолекулярные (рис. 4). Можно полагать, что эффективность КФП должна определяться комплексующей способностью ПЭО по отношению к иону калия. С целью проверки этого предположения были проанализированы литературные данные по комплексообразующей способности ПЭО различных молекулярных масс, а также краун-эфиров. В работе [11] показано, что, во-первых, при переходе от олигомерных к полимерным ПЭО константа комплексообразования растет, приближаясь к предельному значению при $M=6\,000-20\,000$, и во-вторых, константы комплексообразования высокомолекулярных ПЭО и 18-краун-6 сравнимы. Сопоставление этих данных с кинетическими показывает, что эффективность КФП в данной системе определяется не комплексующей способностью ПЭО, а другими факторами. Возможно, что такой фактор в данной системе — замедляющий эффект специфического связывания ацетат-иона в случае высокомолекулярных ПЭО.

Вторая кинетическая особенность реакции — неполное протекание реакции в неполярном растворителе и зависимость предельного значения выхода от ММ полимера. Одна из возможных причин, объясняющих это явление, — отравление катализатора продуктом реакции [9]. Это предположение подтверждается следующим опытом. После завершения реакции в реакционную смесь, содержащую в качестве КФП полиэтиленоксид с $M=100\,000$, была внесена новая порция ПЭО, и выход увеличился.

Для выяснения вопроса о том, какой из продуктов реакции вызывает отравление катализатора, было изучено влияние предварительного введения продуктов реакции на ее кинетику. Предварительное введение бензилацетата не влияет на кинетику реакции. Растворимость KCl в толуоле настолько мала, что трудно рассчитывать на его значительную солюбилизацию при внесении в реакционную смесь. В то же время можно допустить, что образующийся в процессе реакции KCl связывается с ПЭО и выпадает в виде комплекса из раствора, что и приводит к удалению катализатора из зоны реакции. Легкость отравления ПЭО неорганическими солями замечена также в реакции окисления стильбена перманганатом калия в бензоле в присутствии ПЭО [3]. Таким образом, предположение о том, что KCl вызывает отравление катализатора, весьма вероятно.

Более низкие значения предельных выходов при использовании олигомерных ПЭО по сравнению с высокомолекулярными обусловлены, по-видимому, меньшей липофильностью олигомеров ПЭО [1].

Сравнение действия ПЭО и краун-эфиров в качестве КФП. Представляло интерес сравнить кинетические особенности реакции, катализируемой

ПЭО и краун-эфирами. На рис. 5 представлены типичные кинетические кривые реакции, катализируемой ДБК и 18-краун-6, являющимися циклическими аналогами ПЭО. В соответствии с литературными данными [12] и результатами, полученными в настоящей работе, уравнение скорости реакции, катализируемой краун-эфирами в толуоле, имеет следующий вид:

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}]}{dt} = k'[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}]^{1,0}[\text{CH}_3\text{COOK}]^0 \text{[краун-эфир]}^{1,0}$$

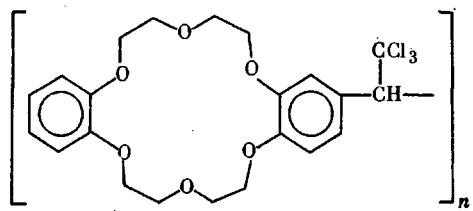
Предельные значения выхода продукта реакции не зависят от концентрации катализатора и приближаются к 100%.

Сопоставление эффективности ДБК и ПЭО показывает, что эффективность краун-эфиров в толуоле является промежуточной между эффективностью ПЭО с $M=600$ и 100 000 (рис. 4), а в бутаноле эффективность этих КФП практически одинакова (константы скорости реакции (1), катализируемой ДБК и ПЭО с $M=100\ 000$, составляют соответственно $4 \cdot 10^{-2}$ и $2,6 \cdot 10^{-2}\ \text{l}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$).

При рассмотрении кинетических кривых реакции (1), катализируемой краун-эфирами (рис. 5), обращает на себя внимание тот факт, что кривые состоят из двух участков: начального, характеризующегося крутым наклоном, и более пологого.

Рассуждая так же, как и при описании кинетических кривых реакции, катализируемой ПЭО, можно предположить, что излом на кинетических кривых связан с отравлением краун-эфира, происходящим в результате малой растворимости комплекса краун-эфира с KCl [9]. Заметим, что в случае краун-эфиров отравление катализатора не приводит к снижению выхода продукта реакции, а кинетически проявляется лишь в уменьшении скорости реакции. Очевидно, что при переходе от «мономерных» КФП к их полимерным производным процесс связывания Cl^- приобретает более резкий кооперативный характер.

Еще одно подтверждение правильности высказанного предположения было получено при сравнительном изучении кинетики реакции (1), катализируемой ДБК и его полимерным аналогом поли-ДБК-хлоралем



результаты которого представлены на рис. 5. Из рисунка отчетливо видно, что при одинаковых концентрациях ДБК и его полимерного производного (в расчете на одно звено) начальные участки кинетических кривых полностью совпадают, а излом гораздо резче при переходе от мономерного краун-эфира к его полимерному производному.

На основании полученных экспериментальных и литературных данных можно высказать общие соображения относительно использования ПЭО в качестве КФП в обменных реакциях синтеза сложных эфиров. При проведении реакции в неполярных средах олигомерные ПЭО обеспечивают более высокие по сравнению с высокомолекулярными начальные скорости процесса, превосходя при этом действие ДБК. Главным недостатком ПЭО как КФП по сравнению с краун-эфирами является гораздо более ярко выраженная склонность к отравлению катализатора галоидоводородной солью калия. Поэтому достижение высоких выходов реакции возможно только при использовании концентраций ПЭО, значительно превышающих каталитические. Эта особенность полимерного катализатора, по-видимому, должна проявляться в любой реакции обмена, сопровождающейся заменой более липофильного аниона менее липофильным. Поэтому более перспективно использование ПЭО в реакциях присоединения, анионной полимеризации и т. д.

При проведении реакции этерификации в полярных растворителях кинетическое поведение и каталитическая эффективность полимерных катализаторов и краун-эфиров сравнимы между собой.

Авторы благодарят К. С. Казанского за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yanagida S., Takahashi K., Okahara M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, № 6, p. 1386.
2. Balasubramanian D. Tetrahedron Letters, 1974, № 37, p. 3543.
3. Hirao A., Nakahama S., Takahashi M., Yamazaki N. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, p. 915.
4. Дащевский В. Г. Конформация органических молекул. М.: Химия, 1974, с. 346.
5. Медведь З. Н., Старикова Н. А., Тараканов О. Г., Жигинкина А. К. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 76.
6. Harris J. M., Hundly N. H., Shannon T. G., Struck E. C. Polymer preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 193.
7. Dimov D. K., Panayotov I. M., Lazarov V. N., Tsvetanov C. B. J. Polymer Sci., 1982, v. 20, № 6, p. 1389.
8. Takekoshi T., Webb J. L. Пат. 3824215 (США), 1974.
9. Вебер Б., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980, с. 24, 116.
10. Liotta C. L., Harris H. P., McDermott M., Gonzalez T., Smith K. Tetrahedron Letters, 1974, № 28, p. 2417.
11. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1653.
12. MacKenzie W. M., Sherrington D. C. Polymer, 1980, v. 21, № 7, p. 791.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6.VIII.1982

POLYETHYLENEOXIDE AS A PHASE TRANSFER CATALYST IN THE REACTION BETWEEN BENZYLCHLORIDE AND POTASSIUM ACETATE

*Filippova O. Ye., Topchieva I. N., Lutzenko V. V.,
Zubov V. P.*

Summary

A detailed kinetic study of the reaction between benzylchloride and potassium acetate in the presence of polyethyleneoxide of various MM in toluene and in butanol was performed by means of IR-spectroscopy. It was shown that solubilization of the insoluble reagent was the rate-limiting step for the reaction in a solvent of low polarity (toluene). The phenomenon of polyethyleneoxide «poisoning» was observed in toluene; some considerations concerning the specific ness of this process, as applied to polymeric phase transfer catalysts, were discussed. As a phase transfer catalyst polyethyleneoxide was compared to the crown-ethers: oligoethyleneoxides were shown to be more effective in a lowly polar solvent, while in the polar one (butanol) polyethyleneoxide and the crown-ethers were equally effective.