

УДК 541(127+64):547(29+58)

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Коршак В. В., Сапунов В. Н., Восканян П. С.,  
Штильман М. И., Саркисян М. Б., Селиванова И. М.

Определены кинетические параметры автокатализитической реакции в среде диметилформамида полиглицидилметакрилата с рядом карбоновых кислот. Установлено решающее влияние на этот процесс энтропийных факторов. Найдены значения изокинетических температур. Предложен механизм реакции.

Ранее было показано, что взаимодействие полимерных эпоксидов с карбоновыми кислотами в среде аprotонных растворителей и в отсутствие катализаторов сопровождается автоускорением, которое объясняют появлением в системе гидроксильных групп [1–3]. При этом процесс на начальных стадиях может быть описан обычным уравнением автокатализитической реакции смешанного порядка

$$w = k_1[\mathcal{E}][\mathcal{K}] + k_2[\mathcal{E}][\mathcal{K}][\mathcal{C}],$$

где  $[\mathcal{K}]$ ,  $[\mathcal{E}]$ ,  $[\mathcal{C}]$  – текущие концентрации соответственно кислоты, эпоксида, образующегося спирта, а  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости некаталитической и каталитической реакции.

Настоящая работа посвящена выяснению механизма реакции полиглицидилметакрилата ( $\bar{M}_n=36\,000$ ) с рядом карбоновых кислот: 3-индолилуксусной, 3-индолилпропионовой, 3-индолилмасляной, фенилуксусной, 2,4-дихлорфеноксикусной, 2,4,5-трихлорфеноксикусной, 2-метил-4-хлорфеноксикусной.

Кинетику реакции исследовали титриметрическим методом [3]. Зависимость концентрации реагентов от времени для реакции полиглицидилметакрилата с названными карбоновыми кислотами в среде ДМФА находили при 358, 363, 368 и 373 К (концентрация по реагентам 0,5 моль/л). Выше 373 К начинало сказываться влияние декарбоксилирования кислот.

Для нахождения численных значений  $k_1$  и  $k_2$  использовали метод оптимизации на ЭВМ «Мир-2», с применением программы нахождения коэффициентов линейной зависимости  $y=ax+b$  методом наименьших квадратов. Программу составляли на языке «Аналитик». Во всех случаях исследуемых пар полиглицидилметакрилат – карбоновая кислота расчетные значения величин  $w/[\mathcal{K}][\mathcal{E}]$  хорошо совпадали с экспериментальными (коэффициент корреляции  $r=0,99-0,995$ ).

На ЭВМ «Мир-2» рассчитывали также предэкспоненциальный множитель  $A$  и эффективную энергию активации  $E$  уравнения Аррениуса. По полученным значениям  $E$  и величинам констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  определяли эффективные термодинамические параметры активации процесса: энталпию активации  $\Delta H^\ddagger$ , энтропию активации  $\Delta S^\ddagger$ , свободную энталпию активации  $\Delta G^\ddagger$ .

Как видно из таблицы, во всех случаях, как и ожидалось, наблюдалась более высокие значения  $E$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$  для некаталитического процесса.

Анализ кинетических параметров реакции в первую очередь показал наличие линейного соотношения между приращением энталпии и энтропии активации как в случае первой (некаталитической), так и второй (автокатализитической) реакции, что указывает на существование компенсационного эффекта (рис. 1) [4, 5]. В свою очередь его наличие свидетельствует об идентичности механизма взаимодействия полиглицидилметакрилата со всеми исследуемыми кислотами независимо от силы и строе-

Эффективные термодинамические параметры активации реакции полиглицидилметакрилата с карбоновыми кислотами в ДМФА

| Кислота                       | Тип<br>реакции * | $E \pm \Delta E$ ,<br>кДж/моль | $A_1$                | $A_2$             | $\Delta S^\neq$ (368 К),<br>Дж/моль·К | $\Delta H^\neq$ (368 К), | $\Delta G_1^\neq$ (368 К) |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
|                               |                  |                                | л/моль·с             |                   |                                       | кДж/моль                 |                           |
| 3-Индолил-уксусная            | I                | 98,99±4,49                     | $1,93 \cdot 10^{11}$ |                   | -72,87                                | 95,93                    | 122,75                    |
|                               | II               | 44,37±1,17                     |                      | $9,64 \cdot 10^4$ | -195,30                               | 41,31                    | 112,44                    |
| 3-Индолил-пропионовая         | I                | 97,85±2,20                     | $6,45 \cdot 10^{10}$ |                   | -83,68                                | 94,79                    | 125,58                    |
|                               | II               | 43,92±2,22                     |                      | $6,68 \cdot 10^4$ | -196,06                               | 40,86                    | 113,01                    |
| 3-Индолил-масляная            | I                | 101,24±6,81                    | $2,31 \cdot 10^{11}$ |                   | -71,17                                | 98,18                    | 124,37                    |
|                               | II               | 42,53±5,41                     |                      | $5,02 \cdot 10^4$ | -199,11                               | 39,47                    | 112,74                    |
| Фенилуксусная                 | I                | 94,32±5,81                     | $4,69 \cdot 10^{11}$ |                   | -84,27                                | 94,26                    | 122,27                    |
|                               | II               | 44,43±6,09                     |                      | $1,00 \cdot 10^5$ | -192,94                               | 41,37                    | 112,37                    |
| 2,4-Дихлорфеноксиуксусная     | I                | 106,23±9,61                    | $4,20 \cdot 10^{12}$ |                   | -45,28                                | 103,47                   | 119,83                    |
|                               | II               | 46,19±5,42                     |                      | $1,98 \cdot 10^5$ | -187,37                               | 43,13                    | 112,08                    |
| 2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная  | I                | 107,07±12,12                   | $6,05 \cdot 10^{12}$ |                   | -44,49                                | 104,01                   | 120,38                    |
|                               | II               | 45,04±2,74                     |                      | $1,37 \cdot 10^5$ | -190,35                               | 41,98                    | 112,03                    |
| 2-Метил-4-хлорфеноксиуксусная | I                | 105,60±9,75                    | $2,74 \cdot 10^{12}$ |                   | -50,34                                | 102,54                   | 121,07                    |
|                               | II               | 47,07±6,76                     |                      | $2,46 \cdot 10^5$ | -185,13                               | 44,01                    | 112,14                    |

\* I — некаталитическая, II — каталитическая реакции.

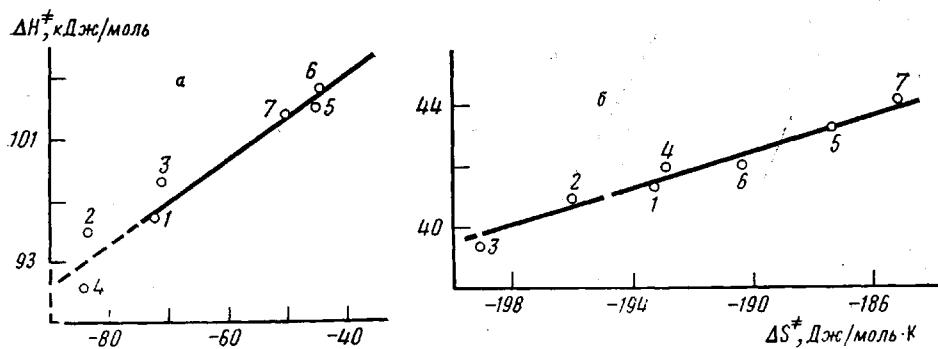


Рис. 1. Изокинетическая зависимость для некаталитической (а) и каталитической (б) полиглицидилметакрилата с карбоновыми кислотами в ДМФА: 1 – индолилуксусная, 2 – индолилпропионовая, 3 – индолилмасляная, 4 – фенилуксусная, 5 – 2,4-дихлорфеноксикусусная, 6 – 2,4,5-трихлорфеноксикусусная, 7 – 2-метил-4-хлорфеноксикусусная кислоты.  $r=0,969$  (а) и  $0,986$  (б)

ния последних. Как известно, изокинетическая температура может быть определена как тангенс угла наклона прямой в координатах  $\Delta H^\ddagger=f(\Delta S^\ddagger)$ . В рассматриваемом случае (рис. 1) изокинетические температуры оказались равны  $286\pm 31$  К для некаталитической и  $313\pm 23$  К для автокаталитической реакции.

Так как в данном случае реакции проводились при температурах выше изокинетических, можно заключить, что основное влияние на изменение реакционной способности реагентов оказывают энтропийные факторы. Этот вывод подтверждает также исследование связи между величиной  $\Delta H^\ddagger$  и значением рК, характеризующим строение используемых кислот. В случае влияния на процесс энталпийного фактора увеличение силы кислоты, приводящее к увеличению скорости реакции, должно было снижать величину  $\Delta H^\ddagger$  вследствие уменьшения энергетического барьера. Однако на зависимостях в координатах  $\Delta H^\ddagger=f(pK)$  для исследуемого процесса данная тенденция не наблюдалась (рис. 2, 3). Следует отметить, что использовавшиеся при обсуждении значения рК относятся к величинам, определенным в водных средах. Данных по значениям рК в DMAc в выбранном ряду кислот найдено не было. Тем не менее имеющиеся в литературе данные, располагающие кислоты в определенный ряд в соответствии со значениями рК, показывают, что этот ряд сохраняется и при переходе к DMAc [6, 7].

Таким образом, именно энтропийному фактору и обязано увеличение скорости при переходе от менее сильной к более сильной кислоте. Другими словами, из полученных результатов следует, что увеличение скорости реакции, по-видимому, не является результатом повышения степени диссоциации с уменьшением значения рК, сопровождающейся появлением в системе аниона в свободном виде. Этот вывод не противоречит также известным данным по весьма слабой способности карбоновых кислот к образованию изолированных анионов и катионов в среде DMAc. Известно, что в ряду растворителей вода – ацетонитрил – 95%-ный метилэтилкетон – ацетон – 90%-ный ацетон – DMAc последний является наиболее слабым с точки зрения диссоциации кислоты (значения рК<sup>25</sup> в этих случаях, например для бензойной кислоты, соответственно 4,2; 8,5; 11,6; 11,95; 9,8; 12,20). Даже такая относительно сильная кислота, как муравьиная (рК<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>25</sup> 3,75), имеет в DMAc также весьма низкую степень ионизации (рК<sub>DMAc</sub><sup>25</sup> 11,65) [7].

Следовательно, можно полагать, что в исследованном случае кислоты атакуют оксирановую группу в виде недиссоциированных молекул.

В то же время необходимо подробнее остановиться на обсуждении заметного повышения скорости реакции в исследуемом случае с увеличением силы кислоты. Если рассмотреть более подробно известные составляющие энтропийного фактора, то можно, основываясь на принципе полилинейности свободных энергий, представить полученную энтропию акти-

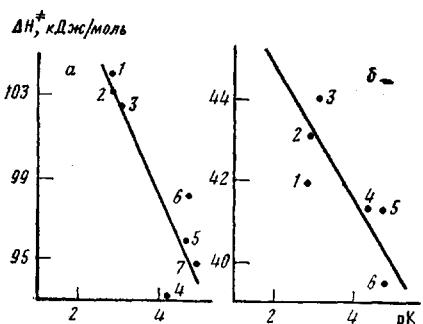


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость в координатах  $\Delta H^\ddagger$  – рН для некаталитической (а) и катализаторской реакций (б) полиглицидилметакрилата с карбоновыми кислотами в ДМФА. Здесь и на рис. 3 1 – 2,4,5-трихлорфеноксикусная, 2 – 2,4-дихлорфеноксикусная, 3 – 2-метил-4-хлорфеноксикусная, 4 – фенилоксикусная, 5 – 3-индолилоксикусная, 6 – 3-индолилимасляная, 7 – индолилпропионовая кислоты

Рис. 3. Зависимость в координатах  $k_1 \cdot k_2$  для реакции полиглицидилметакрилата с карбоновыми кислотами в ДМФА при 373 (I) и 368 К (II).  $r=0,948$  (I) и  $0,923$  (II)

вации как величину, складывающуюся аддитивно из следующих отдельных слагаемых [5, 8]:

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta S_0^\ddagger) + (\Delta S_s^\ddagger) + (\Delta S_R^\ddagger), \quad (1)$$

где  $\Delta S_0^\ddagger$  – энтропия активации, определяющая степень упорядочения системы;  $\Delta S_s^\ddagger$  – энтропия активации, обусловленная эффектом сольватации, определяемой типом применяемого растворителя;  $\Delta S_R^\ddagger$  – энтропия активации, зависящая от химического строения реагента.

Анализ выражения (1) применительно к исследуемому процессу позволяет сделать вывод, что определяющим для данного случая слагаемым энтропийного фактора является  $\Delta S_R^\ddagger$ , обусловленная эффектом заместителей в кислотном реагенте, и в частности особенностями специфической сольватации реагирующих молекул растворителем, сопровождающейся образованием достаточно плотных структур (так называемое явление электрострикции). Применительно к настоящему процессу, в котором участвуют один из реагентов с неизменным химическим строением (полиэпоксид), а второй реагент с изменяющимся радикалом при реагирующей карбоксильной группе, можно предположить, что общий вклад энтропийного фактора и определяется различной специфической сольватацией молекулами растворителя карбоновых кислот, имеющих различные радикалы. Указанная сольватация приводит к увеличению объема кислотного радикала. Это явление в свою очередь усиливает разницу в стерическом влиянии радикалов кислот различного строения при атаке эпоксидного кольца. Особенно эффект стрикции повышается в полярных растворителях типа ДМФА.

Рассматривая два других составляющих уравнения (1), можно заключить, что первый член  $\Delta S_0^\ddagger$  является одинаковым для всех серий реакций, так как кинетические исследования взаимодействия полиглицидилметакрилата со всеми семью карбоновыми кислотами были проведены в идентичных экспериментальных условиях, т. е. с одними и теми же варьируемыми параметрами (температура, концентрация и т. д.). То же можно сказать и о втором члене  $\Delta S_s^\ddagger$ , поскольку средой во всех опытах служил ДМФА.

Подтверждает вывод о превалирующей роли энтропийного фактора  $\Delta S^\ddagger$  и характер взаимосвязи между константой скорости некаталитической слагаемой процесса  $k_1$  и константой скорости автокаталитической слагаемой  $k_2$ . В ряду выбранных кислот изменение значения  $k_1$  происходит в значительно большей степени, чем изменение значения  $k_2$ . По-видимому, рассмотренное выше явление сольватации различных радикалов кислот больше сказывается на некаталитической слагаемой процесса, когда в образовании переходного комплекса участвуют две реагирующие группы

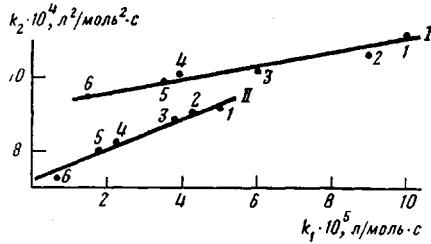


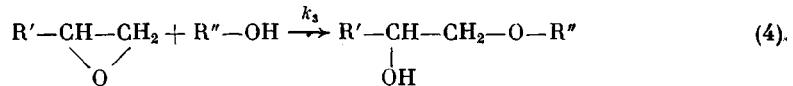
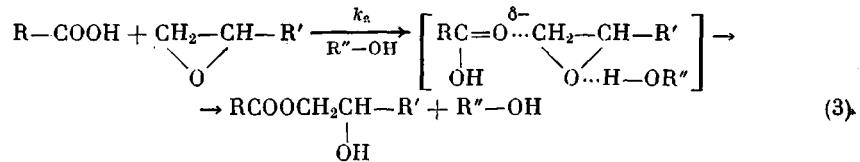
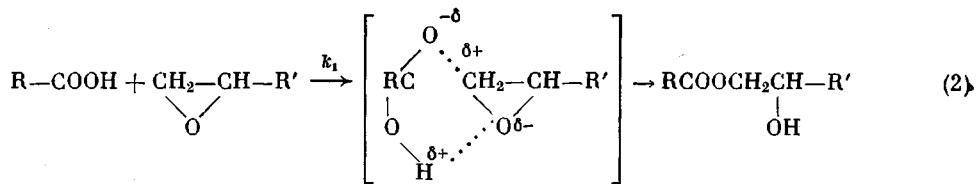
Рис. 3

(эпоксид и кислота), чем на автокатализитической слагаемой, когда в образовании более упорядоченного переходного комплекса участвуют три реагирующие группы (эпоксид, кислота и спирт).

Действительно, полученные значения эффективной энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  показывают, что для второй автокатализитической слагаемой реакции численные значения  $\Delta S^\ddagger$  более отрицательны. Так, в случае реакции полиглицидилметакрилата с 3-индолилуксусной кислотой  $\Delta S^\ddagger = -193,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  для второй слагаемой против  $\Delta S^\ddagger = -72,87 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  для первой. Этот факт подтверждает большую степень упорядоченности переходного состояния по сравнению с исходной системой в случае второй слагаемой процесса. Возвращаясь еще раз к эффективной энтропии активации, необходимо отметить, что при некатализитической реакции процесса значения  $\Delta S^\ddagger$  изменяются для разных кислот в пределах  $-44 \div -85 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ , в случае же катализитической реакции значения  $\Delta S^\ddagger$  изменяются в пределах  $-185 \div -199 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ , что также свидетельствует о правильности оценки общего вклада энтропийного фактора.

Весьма существенно, что в ряде случаев, в частности с введением в реакцию относительно сильной кислоты, может протекать побочная реакция между эпоксидной и образующейся гидроксильной группами. Это проявляется в более быстром расходовании эпоксидных групп по сравнению с карбоксильными, что на глубоких стадиях процесса может привести к структурированию системы.

Таким образом, в общем случае рассматриваемый процесс может быть представлен как цепь последовательно-параллельных реакций с участием как исходных эпоксидной и карбоксильной, так и образовавшейся гидроксильной групп.



Предложенный для автокатализитической слагаемой процесса синхронный (пуш-пульный) механизм реакции, рассматривающий одновременную электрофильную атаку кислорода  $\alpha$ -окисного кольца гидроксильной группой и нуклеофильную атаку метиленовой группы того же кольца карбоксильной группой подтверждается в исследуемом случае приведенными выше данными о порядках реакций по реагентам и образующемуся спирту и повышением скорости реакции с увеличением силы кислоты, т. е. с увеличением нуклеофильности соответствующего атома карбоксильной группы. Что же касается некатализитической реакции, то первые порядки по реагентам позволяют судить об образовании в данном случае переходного комплекса эпоксид — карбоновая кислота состава 1 : 1. Рассматриваемый на схеме шестичленный переходный комплекс представляется более вероятным, чем рассматриваемый в ряде цитированных выше работ четырехчленный комплекс, ввиду большей нуклеофильности карбонильного кислорода карбоксильной группы, чем гидроксильного кислорода этой же группы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Штильман М. И., Мехтиев А. Х., Восканян П. С. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, № 4, с. 479.
2. Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян П. С., Денисова Л. А., Зарезова Г. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 367.
3. Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян П. С., Денисова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2633.
4. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978, с. 367.
5. Shimid R., Sapunov V. N. Non-formal kinetics: Verlag Chemie, 1982, p. 199.
6. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977, с. 658.
7. Петров С. М., Уманский Ю. И. Журн. физ. химии, 1967, т. 41, № 6, с. 1374.
8. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швед В. Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975, с. 478.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
28.VI.1984

## ON MECHANISM OF THE REACTION OF POLYGLYCIDYL METHACRYLATE WITH CARBOXYLIC ACIDS

Korshak V. V., Sapunov V. N., Voskanyan P. S., Shtil'man M. I.,  
Sarkisyan M. B., Selivanova I. M.

### S u m m a r y

The kinetic parameters of the autocatalytic reaction of polyglycidyl methacrylate with some carboxylic acids in DMFA medium have been determined. The predominant effect of the entropy factors on this process was shown. The values of the isokinetic temperatures were found. The mechanism of the reaction was proposed.