

УДК 541(127+64)

**КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ
ПОЛИОКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ
ПФИЦНЕРА — МОФФАТА**

Топчиева И. Н., Зуев П. С., Кучанов С. И., Романова В. С.,
Зубов В. П.

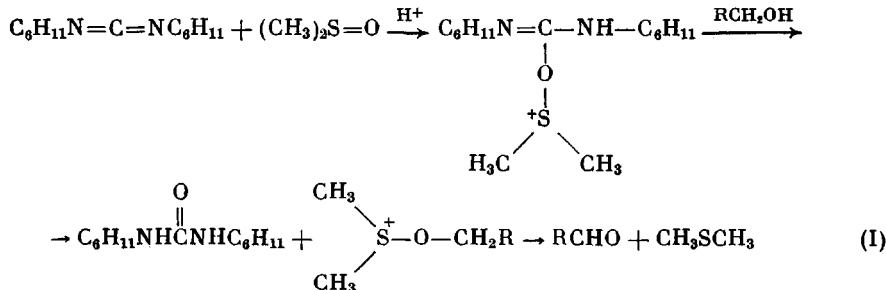
Проведено кинетическое исследование циклизации полиоксигликоля в присутствии дициклогексилкарбодиимида, диметилсульфоксида и *o*-фосфорной кислоты в CCl_4 при комнатной температуре (реакция Пфицнера — Моффата). Константы скорости этой реакции для полимеров различных молекулярных масс определены методом ИК-спектроскопии. Константа окисления низкомолекулярного монофункционального аналога (этилового спирта) определена методом ГЖХ. Оказалось, что константы во всех случаях имеют близкие значения и находятся в интервале $(4\text{--}7) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Окисление гидроксильной группы до альдегидной является стадией, лимитирующей скорость циклизации полимера.

В работах [1, 2] был описан новый способ получения производных полиоксигликолей (ПОЭ) циклической структуры (ЦПОЭ). Особенностью этой реакции являются легкость образования такой структуры независимо от ММ исходного ПОЭ в исследованной области ММ и высокие выходы ЦПОЭ. В настоящей работе предпринято кинетическое исследование окисления ПОЭ в условиях реакции Пфицнера — Моффата, необходимое для объяснения особенностей ее протекания и оптимизации синтеза ЦПОЭ.

Кинетику модельной реакции изучали на хроматографе марки ЛХМ-8МД, модель 5 (детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель азот, $v=30$ мл/мин, температура колонки 85° , испарителя -125° , жидкую фазу ПОЭ-20 000). По мере протекания реакции через каждый час из реакционной смеси проводили отбор проб и хроматографический анализ. Для прекращения реакции в пробе реакционную смесь нейтрализовали добавлением триэтиламина. Концентрацию спирта и ацетальдегида определяли с помощью калибровочных кривых в координатах концентрация вещества c — площадь пика s .

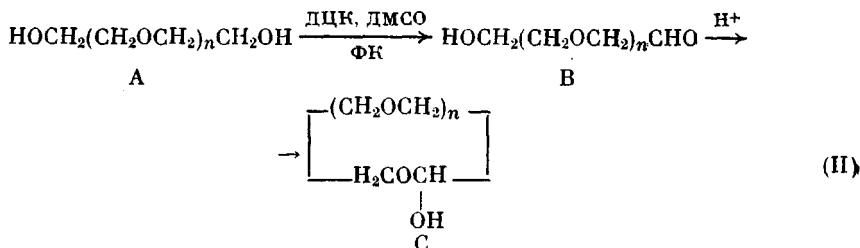
Кинетику циклизации ПЭГ исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрофотометре UR-20 (разборная кювета из NaCl , толщина слоя 3,5 мм) в абсолютном CCl_4 . Концентрацию гидроксильных групп определяли по полосе поглощения при $\lambda=3520 \text{ см}^{-1}$.

Из работы [3] известно, что окисление спиртов под действием сложного окислителя, представляющего собой смесь дициклогексилкарбодиимида (ДЦК), ДМСО и фосфорной кислоты (ФК), протекает по следующей схеме:



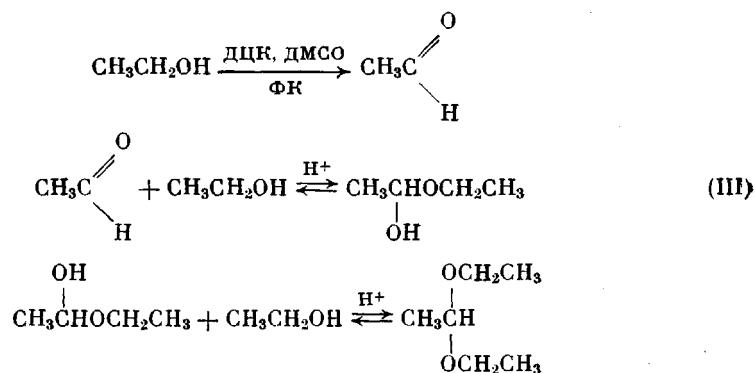
Реакционная схема (I) не учитывает возможности конденсации образующегося альдегида с не вступившим в реакцию спиртом, протекание которой вполне вероятно в присутствии ФК.

Проведен анализ продуктов окисления ПОЭ в концентрациях, выбранных таким образом, чтобы они были ниже эффективной концентрации гидроксильной группы в окрестности второй концевой группы той же макромолекулы, оценка которой приведена в работе [1]



Для выявления возможных полимерных эффектов в процессе окисления ПОЭ необходимо было сравнить кинетику этой реакции для ПОЭ различных ММ с кинетикой модельной реакции окисления этилового спирта.

Кинетика окисления этилового спирта. Полная схема реакции окисления спирта в изученных условиях, включающая три стадии: окисление гидроксильных групп до альдегидных, образование полуацетала и ацетала, представлена их системой уравнений



Для изучения кинетики этой реакции был выбран метод ГЖХ, позволяющий определять концентрации этилового спирта и ацетальдегида в ходе реакции. Концентрации полуацетала и ацетала этим методом не могли быть определены, поскольку времена выхода этих соединений велики, и они регистрируются на хроматограмме в виде широкого пика, что не дает возможности провести количественную оценку их содержания. Анализ хроматограмм позволяет сделать два важных наблюдения: уменьшение во времени высоты пика, соответствующего спирту, и отсутствие пиков, соответствующих ацетальдегиду и воде. Отсюда следует, что, во-первых, образующийся ацетальдегид не накапливается в системе, а вступает в дальнейшую конденсацию со спиртом, во-вторых, в данном окислительном процессе образования ацетала не происходит.

Рассмотрим кинетические характеристики процесса. Из рис. 1 видно, что зависимость скорости окисления от концентрации спирта линейна, что указывает на первый порядок по концентрации спирта. Исходя из схемы реакции (I) и обнаруженных кинетических закономерностей, реакция окисления спирта протекает по следующей двухстадийной схеме:



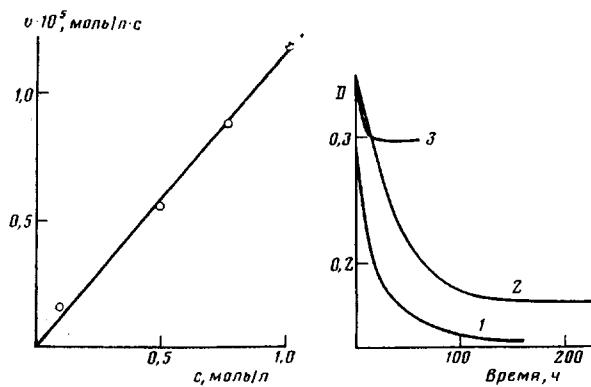


Рис. 1

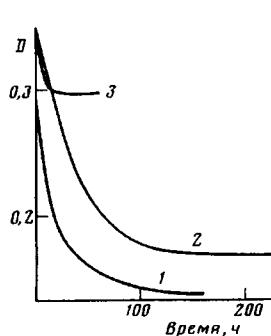


Рис. 2

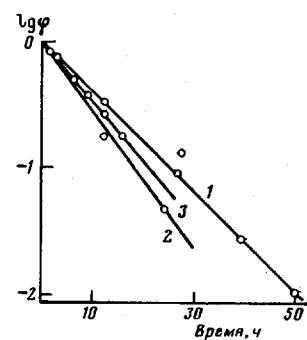


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость начальной скорости окисления этилового спирта от начальной концентрации спирта. $[ДЦК]=[ДМСО]=[ФК]=0,1$ моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые циклизации ПОЭ различных ММ. 1 – $[ПОЭ-300]=10^{-2}$; 2 – $[ПОЭ-2000]=6,6 \cdot 10^{-3}$; 3 – $[ПОЭ-6000]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Соотношение реагентов $[ОН] : [ДЦК] : [ДМСО] : [ФК] = 4 : 1 : 4 : 4$. ОН – гидроксильные группы ПОЭ

Рис. 3. Кинетические кривые изменения оптической плотности в процессе циклизации ПОЭ различных ММ в полулогарифмических координатах: 1 – ПОЭ-300, 2 – ПОЭ-2000, 3 – ПОЭ-6000

где A' – этиловый спирт, B' – ацетальдегид, C' – полуацеталь. Тогда скорости превращения соответствующих веществ будут выражаться как

$$\frac{d[A']}{dt} = -k_1[A'] - k_2[A'][B'] \quad (3)$$

$$\frac{d[B']}{dt} = k_1[A'] - k_2[A'][B'] \quad (4)$$

$$\frac{d[C']}{dt} = k_2[A'][B'] \quad (5)$$

То, что концентрация ацетальдегида в реакционной смеси очень мала, означает, что ацетальдегид, образующийся в процессе реакции, быстро расходуется в результате дальнейшего взаимодействия со спиртом, приводящего к образованию полуацеталия. Следовательно, лимитирующей стадией реакции является окисление спирта до альдегида. Применяя принцип Боденштейна к уравнению (4), можно выразить скорость реакции через концентрацию спирта

$$\frac{d[B']}{dt} = k_1[A'] - k_2[A'][B'] = 0 \quad (6)$$

Отсюда

$$k_1[A'] = k_2[A'][B'] \quad (7)$$

Подставляя уравнение (7) в выражение для скорости расходования спирта (3), получаем выражение для экспериментально измеренной скорости реакции

$$v = -\frac{d[A']}{dt} = 2k_1[A'] \quad (8)$$

Таким образом, скорость расходования спирта выражается уравнением реакции первого порядка, что хорошо согласуется со значением порядка реакции, полученного экспериментальным путем. Определенное из графика (рис. 1) значение константы скорости окисления этилового спирта k_1 составляет $7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Кинетика циклизации ПОЭ в условиях реакции Пфицнера – Моффата. Фактором, определяющим меж- или внутримолекулярный характер протекания альдольной конденсации промежуточно образующегося альдегидоспирта (соединение В на схеме (II)), является концентрация ПОЭ в

реакционной смеси. Специальными опытами с использованием хроматографического контроля¹ был найден верхний предел интервала концентраций ПЭГ (обеспечивающий получение циклических соединений), который составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поэтому кинетические измерения проводили при концентрациях ПОЭ, не превышающих это значение.

Кинетику циклизации изучали методом ИК-спектроскопии. Использование этого метода основано на том, что (как видно из схемы (II)), при циклизации ПОЭ, имеющего на концах две гидроксильные группы, образуется соединение с одной гидроксильной группой. За изменением концентрации гидроксильных групп в ходе реакции следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре при $\lambda=3520 \text{ см}^{-1}$, характерной для группы OH. За начальную скорость реакции принимали скорость, рассчитанную по убыли групп OH за первые 2 ч.

Кинетические эксперименты по изучению циклизации были проведены для ПОЭ с $M=300$, 2000 и 6000. Соответствующие кинетические кривые приведены на рис. 2.

Если обозначить ПОЭ через A, промежуточное соединение через B, а ЦПОЭ через C (схема (II)), то кинетическую схему реакции циклизации ПОЭ можно записать в виде



$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = 2k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Для определения k_1 был построен график зависимости величины $\ln\varphi$ от времени (рис. 3), где φ – относительное изменение оптической плотности, выраженное следующим образом:

$$\varphi = \frac{D(t) - D(\infty)}{D(0) - D(\infty)},$$

где $D(t)$ – текущее значение измеряемой оптической плотности, а $D(0)$ и $D(\infty)$ – начальное и конечное значение оптической плотности. Тангенсы углов наклона прямых к оси времени дают значение удвоенной константы скорости реакции первого порядка $2k_1$. Полученные значения констант скорости реакции окисления ПОЭ различных ММ составляют $4,7 \cdot 10^{-6}$ (ПОЭ-300), $4,0 \cdot 10^{-6}$ (ПОЭ-2000) и $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (ПОЭ-6000). Видно, что значения констант окисления ПОЭ различных ММ практически одинаковы в пределах ошибки эксперимента и близки по величине к константе скорости окисления этилового спирта.

Поскольку в литературе имеются примеры того, что скорость химических превращений OH-групп ПОЭ зависит от ММ полимера [4–6], результаты, полученные в настоящей работе, заслуживают специального обсуждения. Известно, что OH-группы ПОЭ в неполярных растворителях образуют водородную связь с атомами эфирного кислорода основной цепи, что влияет на их реакционную способность. В свою очередь константы образования H-комплексов зависят от ММ полимеров (уравнение (7)). Именно этими причинами и объясняется зависимость константы скорости реакции групп OH от ММ полимера. При введении в реакционную систему вещества, способного конкурировать с полимерной цепью за образование H-связи с группой OH, скорость реакции перестает зависеть от ММ (уравнение (8)). По-видимому, этот случай и реализуется в нашей системе. Как было показано опытами, роль акцептора H-связи в изученной нами системе выполняет ДМСО.

Таким образом, в настоящей работе было показано, что циклизация ПОЭ представляет собой сложный многостадийный процесс, лимитирующей стадией которого является окисление спиртовых групп до альдегидных. Это обстоятельство и объясняет отсутствие существенного влияния полимерной цепи на скорость наблюдаемой реакции.

¹ Анализ реакционной смеси методом ГПХ был проведен А. И. Кузавым.

Совокупность данных, полученных в настоящей работе и в работе [1], позволяет рекомендовать изученную реакцию как препаративный метод получения ЦПОЭ на основе ПОЭ.

Авторы выражают благодарность А. В. Анисимову за помощь при проведении экспериментов по ГЖХ и О. Е. Филипповой за помощь в снятии и интерпретации ИК-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиеva И. Н., Романова B. C., Кузаев A. И., Зубов B. П. Высокомолек. соед. A, 1986, т. 28, № 8.
2. Топчиеva И. Н., Романова B. C., Кузаев A. И., Михантьева O. H., Зубов B. П., Михантьев B. Б. А. с. 1085990 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1984, № 14.
3. Физер Л., Физер M. Реагенты для органического синтеза. М.: Химия, 1970, т. 1, с. 328; т. 5, с. 129.
4. Бакало Л. А., Чиркова Л. И., Липатова Т. Э. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, № 10, с. 2330.
5. Тигер Р. П. В кн.: Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976, с. 177.
6. Комратова B. B., Григорьева B. A., Батурина C. M., Эйтелис C. Г. Высокомолек. соед. A, 1975, т. 17, № 3, с. 633.
7. Филиппова O. E., Олоновский A. H., Кучанов C. И., Топчиеva И. Н. В кн.: Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1983, с. 51.
8. Kuchanov S. I., Keshtov M. L., Halatur P. G., Vasnev V. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V. Makromolek. Chem., 1983, B. 184, № 1, S. 105.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.XII.1984

KINETIC STUDY OF CYCLIZATION OF POLYOXYETHYLENE GLYCOL IN CONDITIONS OF THE PFITZNER-MOFFATT REACTION

Topchieva I. N., Zuev P. S., Kuchanov S. I., Romanova V. S.,
Zubov V. P.

Summary

The kinetics of cyclization of polyoxyethylene glycol in the presence of dicyclohexyl carbodiimide, DMSO and *o*-phosphoric acid in CCl_4 at room temperature (Pfitzner-Moffatt reaction) has been studied. The rate constants of this reaction for polymers having various MM were found using IR-spectroscopy method. The rate constant of oxidation of the low-molecular monofunctional analog (ethyl alcohol) was found by GPC method. For all cases the constants were shown to have the close values in the $(4\text{-}7)} \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ range. Oxidation of the hydroxyl group to the aldehyde one was concluded to be the limiting stage of the oxidation process.