

УДК 541(64+49):547.415

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ
НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИХ КОНЦЕВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ХЛОРАНГИДРИДНЫХ ГРУПП С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ**

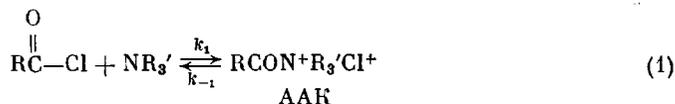
**Васнев В. А., Игнатов В. Н., Коршак В. В.,
Виноградова С. В., Цейтлин Г. М.**

Определены константы равновесия образования ациламмониевых комплексов при взаимодействии дихлорангидридов *бис*-(4-карбоксібензоата)полиэтиленгликоля различной молекулярной массы с третичными аминами. Установлено значительное возрастание константы равновесия с увеличением числа этиленоксидных звеньев в макромолекуле. Высказано предположение, что причиной нарушения принципа равной реакционной способности является сольватация концевых групп макромолекул фрагментами цепи (эффект дальнего порядка). Исследовано влияние природы растворителя и третичного амина на характер проявления эффекта дальнего порядка.

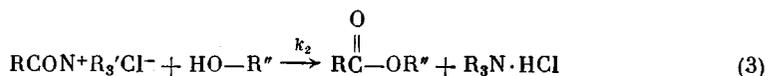
Одним из важных факторов, определяющих реакционную способность концевых групп макромолекул в поликонденсации, является эффект дальнего порядка, когда на активность концевой группы влияют фрагменты, расположенные сравнительно далеко по цепи, но за счет свернутости макромолекулы находящиеся на малом расстоянии в пространстве [1, 2]. Кинетическое исследование акцепторно-каталитической этерификации олиготерефталатов фенолфталеина показало, что в разбавленных растворах активность концевых групп OH с увеличением длины цепи возрастает [1, 2]. Причиной нарушения принципа равной реакционной способности концевых групп макромолекул в данном случае, по мнению авторов, является эффект дальнего порядка.

В литературе отсутствуют систематические исследования по изучению влияния химического строения полимерной цепи на характер зависимости реакционной способности макромолекул в поликонденсации от их длины.

С этой целью в настоящей работе синтезирован ряд макромолекулярных этиленоксидсодержащих дихлорангидридов (I) и определено влияние длины цепи на константу равновесия образования ациламмониевых комплексов (ААК) при взаимодействии соединений I с третичными аминами. Выбор исследуемого процесса не случаен, поскольку данная равновесная реакция является первой стадией акцепторно-каталитической этерификации и полиэтерификации, протекающей по механизму нуклеофильного катализа [3]



$$K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{RCON}^+\text{R}_3'\text{Cl}^-]}{[\text{RCOCl}][\text{NR}_3']} \quad (2)$$



Для установления факторов, изменяющих реакционную способность концевых групп макромолекул в низкотемпературной полиэтерификации,

необходимо выяснить влияние длины цепи на скорость первой стадии процесса, т. е. на образование ААК.

Растворители и третичные амины очищали по стандартным методикам [4] с последующей осушкой молекулярными ситами марки 3А и 4А.

Этилен-, триэтилен- и полиэтиленгликоли с $M=300, 600, 1000, 2000, 3000$ сушили с помощью молекулярных сит согласно методике [5]. Содержание воды составляло 0,005 вес. %.

Дихлорангидрид терефталевой кислоты (ХАТК) очищали возгонкой в вакууме ($p=1,3$ Па); $T_{пл}=356-357$ К.

Дихлорангидриды бис-(4-карбоксибензоат)полиэтиленгликоля I синтезировали в условиях акцепторно-каталитической этерификации в бензоле действием десятикратного мольного избытка ХАТК на этилен-, триэтилен- и полиэтиленгликоли узких фракций. Избыток ХАТК отмывали гексаном, дальнейшую очистку соединений I проводили многократным переосаждением из бензола в гексан. Некоторые характеристики дихлорангидридов приведены в табл. 1.

Все соединения, кроме дихлорангидрида I с $n=1$ [6], получены впервые.

Комплексообразование дихлорангидридов I с третичными аминами исследовали на ИК-спектрометре «Spekord IR-75» в дихлорэтане, бензоле и хлороформе; концентрация групп СОСI составляла 10^{-2} моль/дм³, а концентрацию третичных аминов.

Таблица I

Характеристики дихлорангидридов I

Число этиленоксидных фрагментов n	Породолжительность реакции, ч	Выход, %	R_f^*	Физические ** константы	Данные элементного анализа ***		
					C	H	Cl
1,0	0,5	75	0,66	$T_{пл}=389-390$ К $\bar{f}=1,96$	54,86	3,23	17,62
					54,68	3,04	17,97
3,0	0,5	21	0,42	Жидкость n_D^{20} 1,5515, $\bar{f}=1,91$	54,32	3,98	14,02
					54,66	4,14	14,70
6,4	0,5	27	0,13	Жидкость n_D^{20} 1,5326, $\bar{f}=1,96$	54,37	5,03	11,01
					54,60	5,31	11,22
13,0	2	39	0	Жидкость, n_D^{20} 1,5162, $\bar{f}=1,91$	55,15	6,57	7,33
					54,60	6,50	7,69
22,3	5	45	0	$T_{пл}=316-320$ К $\bar{f}=1,95$	55,20	7,14	5,21
					55,00	7,28	5,33
45,0	5	53	0	$T_{пл}=328-335$ К $\bar{f}=1,92$	54,31	8,06	2,93
					54,57	8,07	3,05

* R_f ХАТК=0,75; элюент — хлороформ : бензол : серный эфир=1 : 2 : 2,5 (объемное соотношение).

** Для дихлорангидрида с $n=68$ $T_{пл}=330-337$ К.

*** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Примечание. \bar{f} — средняя функциональность, рассчитанная по содержанию Cl.

варьировали в пределах $0,5 \cdot 10^{-2} - 1,0$ моль/дм³. Установлено, что изменение концентрации третичных аминов в этих пределах не отражается на точности определения величин оптических плотностей. Приготовление растворов, введение третичных аминов, заполнение ИК-кювет проводили в боксе с аргоном.

Константу равновесия рассчитывали по формуле (2). Среднеквадратичная погрешность измерений составляла 6-8%.

Равновесную концентрацию ААК определяли по суммарной оптической плотности полосы поглощения $\nu_{ААК}=1786$ см⁻¹.

Электропроводность растворов ААК в гомологическом ряду дихлорангидридов I с концентрацией 10^{-2} моль/дм³ в ДХ при температуре 298 К определяли с помощью кондуктометра ОК-102/1 (ВНР), используя платиновый электрод и специальную кювету с подачей аргона для создания инертной атмосферы. Мольное соотношение хлорангидридных групп и триэтиламина составляло 1 : 10.

В процессе изучения комплексообразования нам удалось синтезировать, выделить и охарактеризовать методами ИК-спектроскопии и элементного анализа продукты взаимодействия дихлорангидридов I с третичными ами-

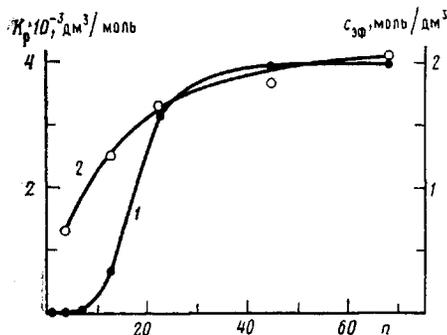


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины константы равновесия образования ациламмониевого комплекса дихлорангидридов I (1) и теоретическая зависимость эффективной локальной концентрации фрагментов цепи полиэтиленгликоля от длины цепи (2) [8]. I — ДХ, $[\text{COCl}] = 10^{-2}$ моль/дм³, 298 К

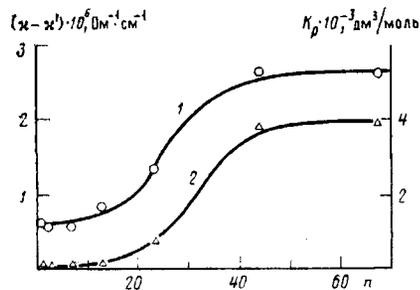


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость от n электропроводности (1) и константы равновесия образования ациламмониевого комплекса дихлорангидридов I (2). ДХ, $[\text{COCl}] = 0,01$ моль/дм³, 298 К. Электропроводность чистого растворителя $1,03 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹

массы, известных длин связей, валентных углов и потенциалов внутреннего вращения [8]. Симбатный характер экспериментальной и теоретической кривых (рис. 1, кривые 1 и 2) является важным дополнительным доказательством влияния эффекта дальнего порядка на комплексообразование дихлорангидридов I с триэтиламинном.

Возможность количественного описания эффекта дальнего порядка с помощью физической характеристики поворотно-изомерной конформационной модели, а именно $C_{\text{эф}}$, несколько затушевывает химическую природу этого эффекта. Изменение реакционной способности концевой группы с увеличением длины цепи олигомера является следствием любого взаимодействия данной группы с фрагментами цепи: образование водородной, донорно-акцепторной или какой-либо другой связи.

В нашем случае проявление эффекта дальнего порядка за счет взаимодействия целого положительного заряда атома азота ациламмониевого комплекса и электронных пар кислорода этиленоксидных фрагментов цепи имеет электростатическую природу и сходно с действием молекул растворителя на растворенные частицы. Поэтому было интересно определить совокупное влияние на величину K_p как длины цепи олигомеров I, так и природы растворителя.

Результаты определения K_p образования ААК дихлорангидридов I с триэтиламинном в ДХ, бензоле и хлороформе при 298 К представлены в табл. 2. При сравнении результатов, полученных в ДХ и бензоле, видно, что полярность растворителя влияет не только на абсолютные значения констант равновесия образования ААК, но и на степень различия значений K_p олигомеров и их низкомолекулярных аналогов (табл. 2). С увеличением молекулярной массы дихлорангидридов I возрастает эффективная локальная концентрация этиленоксидных фрагментов цепи

Таблица 2

Комплексообразование дихлорангидридов I с триэтиламинном
($[\text{COCl}] = 10^{-2}$ моль/дм³, 298 К)

Растворитель	K_p (дм ³ /моль) для гомологов с n							$\frac{K_p^{n=68}}{K_p^{n=1}}$
	1,0	3,0	6,4	13,0	22,3	45,0	68,0	
Дихлорэтан ($\epsilon = 10,4$)	15,1	13,9	14,6	360,0	2600	4000	4000	265
Бензол ($\epsilon = 2,3$)	7,5	7,3	7,4	168,0	1600	3960	3900	520
Хлороформ ($\epsilon = 4,7$)	1,7	1,8	1,6	6,3	100	230	230	135

в окрестности концевой группы, представляющей собой ААК, что приводит к ослаблению влияния полярных свойств молекул растворителя. Как следствие, значения K_p образования олигомерных ААК в ДХ и бензоле имеют близкие величины.

Для объяснения результатов, полученных в хлороформе (табл. 2), необходимо иметь в виду, что молекула данного растворителя, имея достаточно кислый протон, способна образовывать водородные связи с донорными группами. Так, в литературе описаны комплексы хлороформа с третичными аминами [9] $Cl_3CH \cdots NR_3$. Образующийся Н-комплекс понижает нуклеофильность третичного амина и, следовательно, уменьшает его реакционную способность. Этот фактор определяет небольшие значения K_p в хлороформе для низкомолекулярных соединений I. С увеличением длины цепи последних помимо образования Н-комплексов хлороформа с триэтиламино́м возрастает вклад другого взаимодействия, а именно, образование водородных связей хлороформа с этиленоксидными фрагментами цепи $Cl_3CH \cdots O(CH_2CH_2)_n$. В результате такого взаимодействия происходит нейтрализация способности цепи к сольватации концевой группы, поскольку в условиях разбавленного раствора каждый фрагмент цепи взаимодействует с молекулой хлороформа. Как следствие, сольватация фрагментов цепи молекулами растворителя подавляет сольватацию концевых групп указанными фрагментами.

Для выяснения характера влияния строения третичного амина определены константы равновесия образования ААК в ряду дихлорангидридов I с трибутиламино́м и пиридином в ДХ $[COCl] = 10^{-2}$ моль/дм³, 298 К). Результаты этих исследований вместе с данными, полученными для комплексообразования дихлорангидридов I с триэтиламино́м, представлены в табл. 3. Полученные результаты убедительно свидетельствуют, что фактором, определяющим величину K_p образования ААК, является не основность третичного амина, а стерическая доступность его атома азота. Несмотря на то, что триэтиламин и трибутиламин близки по основности (pK_a 10,7) [10], во втором случае за счет больших стерических затруднений у атома азота, экранированного тремя бутильными радикалами, образование ААК затруднено как в случае низкомолекулярных соединений I, так и в случае их олигомерных аналогов (табл. 3). Это отражается на величинах констант равновесия, которые для стерически менее затрудненного триэтиламина заметно выше.

Вывод о сольватации фрагментами цепи атома азота трет. амина подтвержден исследованием электропроводности разбавленных растворов ААК в дихлорэтане. Поскольку ацилламмониевый комплекс представляет собой ионную пару, при смещении равновесия реакции (4) в сторону образования ААК электропроводность разбавленных растворов возрастает. Полученные результаты представлены на рис. 2. Видно, что найденная закономерность хорошо коррелирует с зависимостью K_p от n .

Таким образом, при исследовании комплексообразования в гомологическом ряду полиэтиленоксидов с концевыми ароматическими хлорангидридными группами с третичными аминами обнаружено, что принцип равной реакционной способности не соблюдается — с увеличением числа этиленоксидных фрагментов цепи возрастает величина K_p .

Таблица 3

Результаты исследования комплексообразования дихлорангидридов I с третичными аминами в ДХ $[COCl] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, 298 К)

Третичный амин	K_p (дм ³ /моль) для гомологов с n							$\frac{K_p^n = 68}{K_p^n = 1}$
	1,0	3,0	6,4	13,0	22,3	45,0	68,0	
Трибутиламин	5,4	5,2	5,4	107	970	1650	1600	296
Триэтиламин	15,1	13,9	14,6	360	2600	4000	4000	265
Пиридин	40,6	40,2	40,0	630	3800	4800	5000	123

На значения K_p и степень их зависимости от длины цепи влияет природа растворителя, а также стерическая доступность атома азота третичного амина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучанов С. И., Кештов М. Л., Васнев В. А., Халатур П. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1164.
2. Kuchanov S. I., Keshotov M. L., Halatur P. G., Vasnev V. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 1. С. 105.
3. Васнев В. А., Виноградова С. В. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 30.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 520 с.
5. Игнатов В. Н., Ченик С. Д., Булланова М. М., Васнев В. А. М., 1985. 8 с. — Деп. в ВИНТИ 22.02.85, № 594-85.
6. Pat. 629.490 Belg. 1962.
7. Лурье С. И. // Журн. общ. химии. 1948. Т. 28. № 8. С. 1517.
8. Filirova O. E., Kuchanov S. I., Topchieva I. N., Kabanov V. A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 7. P. 1634.
9. Findlay T. J. V., Keniry J. S., Kidman A. D., Pickles V. A. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. № 4. P. 846.
10. Арнет Э. М. Современные проблемы физической органической химии. М., 1967. С. 276.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
8.VII.1986

INFLUENCE OF THE LENGTH OF POLYETHYLENE OXIDES CHAINS ON FORMATION OF COMPLEXES BETWEEN THEIR END AROMATIC CHLORIDE GROUPS AND TERTIARY AMINES

Vasnev V. A., Ignatov V. N., Korshak V. V., Vinogradova S. V.,

Tseitlin G. M.

Summary

The equilibrium constants of formation of acyl-ammonium complexes as a result of interaction of bis-(4-carboxybenzoate)polyethylene glycol dichlorides of various MM with tertiary amines have been determined. The essential increase of the equilibrium constant with increase of the number of ethylene oxide units in a macromolecule was found. Solvation of end groups of macromolecules by chain fragments was assumed to be a reason of deviation from the equal reactivities principle (far order effect). Influence of the solvent and tertiary amine nature on manifestation of this effect was studied.