ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX 1988 № 4

УДК 541(127+64):542.954

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

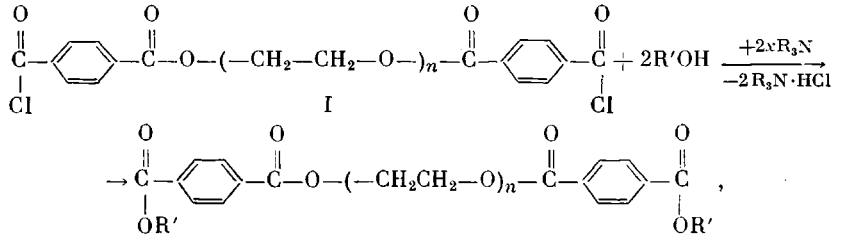
Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В., Цейтлин Г. М.

Кинетическими исследованиями в разбавленных растворах определено влияние длины цепи полиэтиленоксидов на реакционную способность их концевых ароматических хлорангидридных групп в акцепторно-каталитической этерификации. Установлено, что причиной нарушения принципа равной реакционной способности является эффект дальнего порядка, когда с увеличением длины цепи возрастает эффективная локальная концентрация этиленоксидных фрагментов в окрестности концевой группы, что значительно понижает ее реакционную способность. Активность концевых функциональных групп определяется соотношением сольватирующей способности фрагментов цепи и растворителя. Эффект дальнего порядка влияет не только на кинетику, но и на механизм реакции.

Изучение реакционной способности макромолекул в условиях поликонденсации — одна из фундаментальных задач химии полимеров [1]. Возможным экспериментальным путем решения этой проблемы является исследование кинетики модельных реакций типа полимер — низкомолекулярный реагент. Такой подход позволяет выделить отдельные причины из совокупности факторов, обусловливающих изменение реакционной способности в реальных процессах полимеробразования.

Участие в реакции с полимером низкомолекулярного агента дает возможность исключить из рассмотрения комплекс физических факторов, определяющих активность макромолекул, например уменьшение доступности функциональных групп в клубке макромолекул, ограничение диффузионной подвижности с увеличением вязкости среды и т. д. В свою очередь это позволяет акцентировать внимание на роли химических факторов [2, 3].

В настоящей работе в рамках модели полимер — низкомолекулярный реагент исследована реакционная способность гомологического ряда дихлорангидридов *бис*-(4-карбоксибензоат)полиэтиленгликоля (I) в акцепторно-каталитической этерификации с бутанолом и фенолом



где n=1,0; 3,0; 6,4; 13; 22,3; 45,0; 68,0; R′OH=C_4H_9OH, ; R_3N= =$(C_2H_5)_3N$, $(C_4H_9)_3N$, пиридин.

Растворители, третичные амины, *н*-бутиловый спирт, очищены по описанным методикам [4] с последующей осушкой молекулярными ситами марки 3А и 4А. Содержание воды, определенное кулонометрическим титрованием по Фишеру, составляло 0,005–0,01% вес.

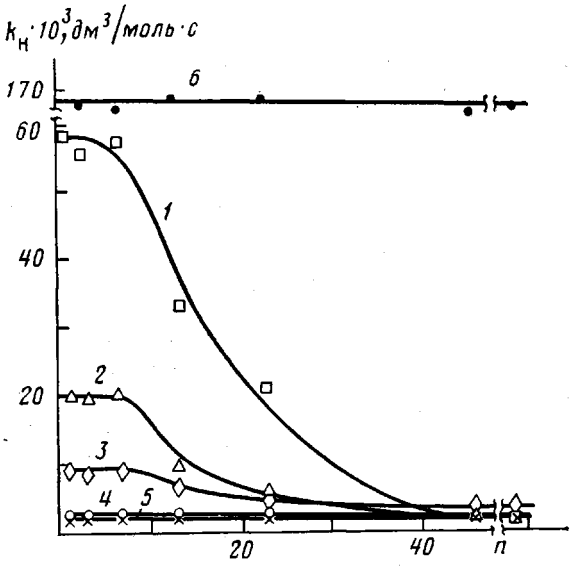


Рис. 1. Результаты кинетических исследований реакции дихлорангидридов I с *н*-бутиловым спиртом в присутствии триэтиламина при 298 К. Растворители: *1* – ДХ (ε=10,4); *2* – бензол (ε=2,3); *3* – хлороформ (ε=4,7); *4* – диметиловый эфир диэтиленгликоля (ε=5,7); *5* – ТГФ (ε=7,4); *6* – пиридин (ε=12,3), реакцию проводили без добавления триэтиламина

Фенол дважды перегоняли в вакууме (p=1,3 гПа), после чего его характеристики соответствовали литературным данным [4].

Этилен-, триэтилен- и полиэтиленгликоли с M=300, 600, 1000, 2000 и 3000 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$=1,1) сушили с помощью молекулярных сит по специально разработанной методике [5].

Дихлорангидриды I синтезировали в условиях акцепторно-каталитической этерификации в бензоле действием десятикратного мольного избытка дихлорангидрида терефталевой кислоты (**ХАТК**) на этилен-, триэтилен- и полиэтиленгликоли узких фракций [6]. Избыток ХАТК отмывали гексаном, дальнейшую очистку соединений I осуществляли многократным переосаждением из бензола в гексан.

Кинетические исследования проводили в термостатируемой кювете при 298 К в разбавленных растворах, при концентрации хлорангидридных групп 0,01 моль/дм^3 [6], что исключало возможность влияния на активность концевой функциональной группы фрагментов соседних цепей. Мольное соотношение реагирующих групп и использованных третичных аминов составляло соответственно 1 : 1 : 10. Установлено, что в указанных условиях исследуемая реакция подчинялась кинетическим закономерностям реакций второго порядка. Степень завершенности этерификации определяли методом ИК-спектроскопии по количеству непрореагировавших групп COCl, обрывая реакцию в отобранной пробе действием диэтиламина. Погрешность определения значений наблюдаемых констант скорости реакции $k_н$ составляла 4–7%.

В результате кинетических исследований реакции дихлорангидридов I с бутиловым спиртом в растворе в ДХ, хлороформе и бензоле в присутствии триэтиламина установлено нарушение принципа равной реакционной способности. Из данных, представленных на рис. 1, хорошо видно, что с увеличением числа этиленоксидных фрагментов активность концевых групп COCl уменьшается. Понижение реакционной способности особенно четко наблюдается при проведении реакции в ДХ (рис. 1, кривая *1*). В этом растворителе $k_н$ уменьшается более чем в 20 раз при переходе от низкомолекулярных дихлорангидридов (n=1, 3 и 6, 4) к дихлорангидриду I с n=45. При последующем увеличении числа этиленоксидных фрагментов в цепи до n=68 значение наблюдаемой константы скорости остается неизменным.

При интерпретации полученных результатов необходимо иметь в виду, что в присутствии триэтиламина реакция хлорангидридов со спиртами протекает по механизму нуклеофильного катализа [7] через образование ациламмониевого комплекса (**ААК**) с последующим его взаимодействием

со спиртом

$$R''-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + NR_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R''-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N^+R_3Cl^- \qquad (2)$$

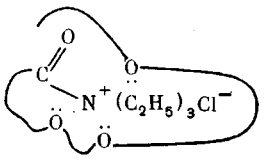
ААК

$$R''-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N^+R_3Cl^- + R'OH \xrightarrow{k_2} R''-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + R_3N\cdot HCl \qquad (3)$$

$$K_p = k_1/k_{-1}$$

Методами ИК-спектроскопии и кондуктометрии ранее определены константы равновесия K_p образования ААК в растворителях, используемых в кинетических исследованиях [6]. Установлено, что с увеличением длины цепи значение константы равновесия реакции (2) возрастает. Следовательно, уменьшение реакционной способности в ряду дихлорангидридов I связано с уменьшением активности ААК в реакции (3).

Причина нарушения принципа равной реакционной способности, на наш взгляд, связана с эффектом дальнего порядка. В этом случае активность концевой группы определяют фрагменты, расположенные сравнительно далеко по цепи, но за счет свернутости макромолекулы, находящиеся на малом расстоянии в пространстве. Как следствие, с увеличением длины цепи возрастает эффективная локальная концентрация $c_{эф}$ этиленоксидных фрагментов в окрестности концевой группы, что повышает вероятность взаимодействия положительно заряженного атома азота ААК и электронных пар кислородов этиленоксидных фрагментов цепи



II

Подобное взаимодействие приводит к стаблизации ААК и, как следствие, к понижению его реакционной способности.

С учетом сделанного предположения можно представить, что на характер проявления эффекта дальнего порядка большое влияние оказывает природа растворителя. Полученные нами результаты подтвердили этот вывод.

Из данных рис. 1 следует, что в ряду ДХ, хлороформ, бензол понижение полярности растворителя заметно влияет на константу скорости реакции только в случае низкомолекулярных соединений I. Так, значения $k_н$ при n=1, 3 и 6,4 в бензоле (ε=2, 3) почти в 3 раза ниже, чем в более полярном ДХ (ε=10,4). С увеличением длины цепи влияние природы растворителя на реакционную способность концевых групп уменьшается. Как уже отмечено, это связано с тем, что в использованных растворителях основным фактором, определяющим активность концевых групп олигомеров (n=45, 68), является их сольватация фрагментами цепи. Поэтому значения $k_н$ в реакции олигомерных дихлорангидридов I с бутиловым спиртом в ДХ и бензоле практически одинаковы.

Характер зависимости $k_н$ от n (рис. 1) позволяет количественно оценить соотношение сольватированных и несольватированных концевых групп. Так как концевые группы низкомолекулярных дихлорангидридов I с n=1, 3 и 6,4 не сольватированы фрагментами цепи, общая концентрация концевых групп в данном случае равна концентрации свободных, несольватированных групп $c_{общ}=c_{своб}$. Наблюдаемая константа скорости реакции низкомолекулярных соединений I является константой скорости реакции свободных функциональных групп $k_н^{эф-1}=k_{своб}$. Доля сольватированных групп $\delta=c_{сольв}/c_{общ}=0$. Все концевые группы олигомерных

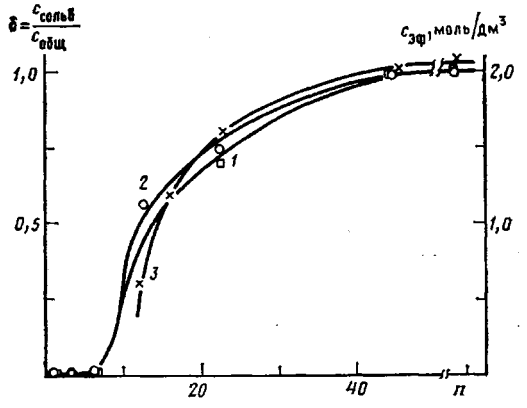


Рис. 2

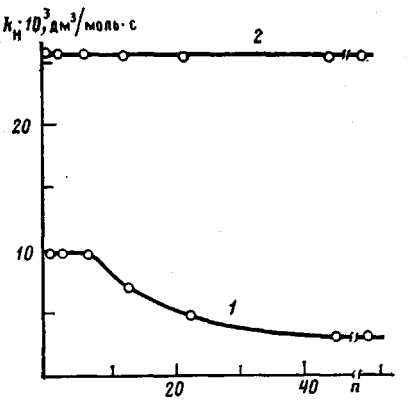


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость доли сольватированных концевых групп δ дихлорангидридов I от числа этиленоксидных фрагментов цепи n для реакции в ДХ (*1*) и в бензоле (*2*). *3* – теоретическая зависимость эффективной локальной концентрации $c_{эф}$ этиленоксидных фрагментов у концевых групп ПЭГ от длины цепи n [8]

Рис. 3. Результаты исследования кинетики реакции дихлорангидридов I с *н*-бутиловым спиртом при 298 К в присутствии триэтиламина в хлороформе без добавок (*1*) и в присутствии 1 моль/дм³ солянокислого триэтиламина (*2*). Причина более высокого значения $k_н$ в присутствии гидрохлорида триэтиламина обусловлена собственной каталитической активностью этой соли [11]

дихлорангидридов I с n=45 и 68 сольватированы фрагментами цепи, поэтому $c_{общ}=c_{сольв}$ и δ=1. В этом случае $k_н$ является константой скорости реакции сольватированных концевых групп, т. е. $k_н^{n=45}=k_{сольв}$.

Концевые группы промежуточных олигомерных соединений I с n=13 и 22,3 частично сольватированы, т. е. $c_{общ}=c_{своб}=c_{сольв}$ и $k_н$ будет определяться суммарным вкладом констант скоростей свободных и сольватированных групп

$$k_н c_{общ}=k_{своб}c_{своб}+k_{сольв}c_{сольв}$$

Поскольку $\delta=c_{сольв}/c_{общ}$, $k_н c_{общ}=c_{общ}[k_{своб}(1-\delta)+k_{сольв}\delta]$ или $k_н=k_{своб}-\delta(k_{своб}-k_{сольв})$, следовательно $\delta=(k_{своб}-k_н)/(k_{своб}-k_{сольв})$.

На основании найденных значений $k_{своб}$, $k_{сольв}$ и $k_н$ нами определена зависимость δ от длины цепи (рис. 2, кривые *1* и *2*). Симбатный характер этой зависимости с кривой теоретической зависимости $c_{эф}$ от n [8] (рис. 2, кривая *3*) является дополнительным подтверждением правомерности предположения о влиянии эффекта дальнего порядка на активность концевых групп дихлорангидридов I.

При проведении реакции (1) в хлороформе, ТГФ, пиридине и в диметиловом эфире диэтиленгликоля характер проявления эффекта дальнего порядка зависит от типа растворителя.

Так, ослабление хлороформом сольватации концевой группы фрагментами цепи за счет образования последними Н-комплексов с молекулами растворителя [9] $\left(Cl_3C-H\ldots O\begin{matrix}CH_2CH_2O\sim\\ CH_2CH_2O\sim\end{matrix}\right)$ является причиной уменьшения зависимости $k_н$ от длины цепи. Действительно, если значения наблюдаемой константы скорости при n=45 и 68 в бензоле составляют $2{,}8\cdot10^{-3}$ дм³/моль·с, то в хлорофоме эта велична равна $6{,}5\cdot10^{-3}$ дм³/моль·с.

При использовании хорошо сольватирующих, высокоосновных растворителей, в том числе таких, которые имеют химическое строение, подобное структуре фрагментов цепи, активность концевых групп определяется сольватирующей способностью растворителя, а не фрагментов цепи. В диметиловом эфире диэтиленгликоля, ТГФ и пиридине независимо от длины цепи олигомеров I происходит сольватация концевых

групп макромолекул не фрагментами цепи, а молекулами растворителя, основность которых равна или выше основности этиленоксидных звеньев [10]. Подавление в этих растворителях сольватации концевых групп фрагментами цепи способствует соблюдению принципа независимой активности функциональных групп (рис. 1, кривые *4—6*). Значительная величина наблюдаемой константы скорости в пиридине обусловлена его собственной высокой каталитической активностью.

Еще одним подтверждением предположения о сольватации фрагментами цепи концевых групп и ее влиянии на реакционную способность последних является исследование кинетики реакции дихлорангидридов I с бутиловым спиртом в хлороформе в присутствии солянокислой соли триэтиламина, взятой в количестве, существенно превышающем концентрацию концевых групп (рис. 3). Поскольку в молекуле солянокислой соли триэтиламина есть положительно заряженный атом азота, это соединение как бы моделирует строение ААК. При добавлении избытка солянокислой соли этиленоксидные фрагменты цепи взаимодействуют с положительно заряженными атомами азота молекул соли, а не с концевой группой, представляющей собой ААК. В результате подавления эффекта дальнего порядка реакционная способность концевых групп макромолекул не зависит от длины цепи.

Все-таки если допустить, что уменьшение реакционной способности концевых групп с увеличением длины цепи обусловлено действием не химического, а физического фактора, например уменьшением доступности концевой группы, то в пиридине, где не наблюдается нарушения принципа Флори (рис. 1, кривая *6*), свернутость макромолекулы должна быть минимальной, что выражалось бы в большей величине характеристической вязкости. Однако, как нами установлено, именно в пиридине растворы олигомеров с $n=68$ имеют наименьшую характеристическую вязкость ($[\eta]=0{,}08$ дл/г, 298 К), в то время как в ДХ данная величина максимальна ($[\eta]=0{,}18$ дл/г, 298 К). Это означает, что найденный эффект не связан с физическим фактором.

Представляло несомненный интерес оценить влияние природы третичного амина на характер проявления эффекта дальнего порядка. С этой целью проведены кинетические исследования реакции дихлорангидридов I с бутиловым спиртом в ДХ в присутствии трибутиламина, триэтиламина и пиридина. Из данных, представленных на рис. 4, следует, что стерическая доступность атома азота третичного амина является решающим фактором, определяющим величину $k_н$. Действительно, по величине $k_н$ третичные амины образуют ряд, который совпадает с рядом третичных аминов, расположенных по стерической затрудненности атома азота [12]: трибутиламин<триэтиламин<пиридин.

По данным спектроскопии, независимо от строения третичного амина исследуемая реакция протекала по механизму нуклеофильного катализа, т. е. через стадию образования ААК с последующим его взаимодействием со спиртом (реакции (2) и (3)).

Представляло определенный интерес исследовать влияние эффекта дальнего порядка в условиях другого механизма катализа, а именно, общего основного катализа, когда этерификация протекает через стадию образования комплекса гидроксилсодрежащего соединения с третичным амином с последующим взаимодействием этого комплекса с хлорангидридом

$$R'OH + NR_3 \underset{k_{-1}^0}{\overset{k_1^0}{\rightleftarrows}} R'OH\ldots NR_3 \qquad (4)$$

$$R'OH\ldots NR_3 + R''-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{k_2^0} R'-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'' + R_3N\cdot HCl \qquad (5)$$

Поскольку известно, что общий основной катализ имеет место при проведении акцепторно-каталитической этирификации хлорангидридов с фенолами в присутствии сильноосновных третичных аминов [7], нами исследована реакция дихлорангидридов I с фенолом в ДХ и хлороформе

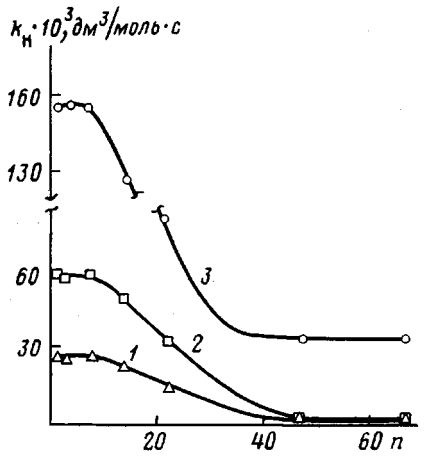


Рис. 4

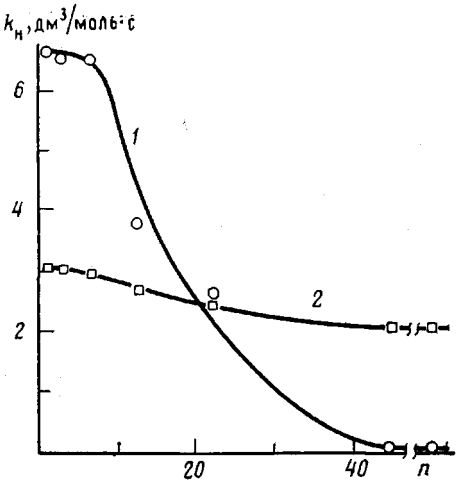


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость величины $k_н$ от n для реакции дихлорангидридов I с *н*-бутиловым спиртом при 298 К. *1* – трибутиламин, *2* – триэтиламин, *3* – пиридин

Рис. 5. Зависимость от длины цепи наблюдаемой константы скорости реакции дихлорангидридов I с фенолом в присутствии триэтиламина при 298 К в ДХ (*1*) и в хлороформе (*2*)

при 298 К в присутствии десятикратного мольного избытка триэтиламина. Результаты кинетических исследований представлены на рис. 5. Видно, что при проведении реакции в ДХ (кривая *1*) активность концевых групп дихлорангидридов I с ростом длины цепи уменьшается более, чем в 100 раз, т. е. гораздо больше, чем при проведении реакции в аналогичных условиях с бутиловым спиртом (рис. 1).

При проведении реакции непосредственно в ИК-спектрометрической кювете обнаружено, что реакция олигомеров I (n=45 и 68) с фенолом протекает через стадию образования ациламмониевого комплекса (ν= =1786 см$^{-1}$) с последующим его взаимодействием с комплексом фенола с триэтиламином (ν=3524 см$^{-1}$). В случае низкомолекулярных соединений I реакция протекает без образования ААК по механизму общего основного катализа. Такое сочетание двух типов катализа — нуклеофильного и общеосновного, с нашей точки зрения, также обусловлено проявлением эффекта дальнего порядка. Именно за счет сольватации концевых групп этиленоксидными фрагментами цепи в случае соединений I с n=45 и 68 значительно повышается константа равновесия образования ААК, что приводит к двойственному механизму катализа.

При проведении реакции в хлороформе за счет образования Н-комплексов молекул растворителя с фрагментами цепи, понижающих сольватационную способность последних и, следовательно, ослабляющих действие эффекта дальнего порядка, преобладающим механизмом реакции является общий основной катализ. Это проявляется в нивелировании зависимости $k_н$ от длины цепи (рис. 5, кривая *2*). Действительно, с увеличением числа этиленоксидных звеньев от 1 до 68 $k_н$ уменьшается уже не в 100, а всего в 1,3 раза.

Резюмируя изложенное, можно заключить, что нарушение принципа равной реакционной способности в неравновесной поликонденсации в значительной степени может быть связано с эффектом дальнего порядка. Активность концевых функциональных групп макромолекул в данном случае зависит от соотношения сольватирующей способности фрагментов цепи и растворителя. Эффект дальнего порядка определяет не только кинетику реакции, но и может влиять на ее механизм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Равновесная поликонденсация. М., 1968. 444 с.
2. *Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.* Макромолекулярные реакции. М., 1977. С. 48.
3. *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.
4. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* Органические растворители. М., 1958. 520 с.
5. *Игнатов В. Н., Чепик С. Д., Бузланова М. М., Васнев В. А.* М., 1985, 8 с.– Деп. в ВИНИТИ 22.02.1985, № 994-85.
6. *Игнатов В. Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1985. 220 с.
7. *Васнев В. А., Виноградова С. В.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 30.
8. *Filipova 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. 280.
11. *Игнатов В. Н., Васнев В. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Цейтлин Г. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 487.
12. *Богатков С. В., Заславский В. Г., Литвиненко Л. М.* / Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 97.

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

Поступила в редакцию 19.X 1986

FAR-ORDER EFFECT ON KINETICS AND MECHANISM OF ACCEPTOR-CATALYTIC POLYESTERIFICATION

Ignatov V. N., Vasnev V. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V., Tseitlin G. M.

Summary

Effect of the chain length of polyethylene oxides on reactivity of their end aromatic chloride groups in acceptor-catalytic polyesterification has been determined by kinetic methods in dilute solutions. The reason of deviation from the equal reactivities principle is the far-order effect when the effective local concentration of the ethylene oxide fragments near the end group is increased with increasing of the chain length and as a result the reactivity of the end group is essentially decreased. The reactivity of the end functional groups depends on the ratio of solvating capacity of chain fragments and a solvent. The far-order effect affects not only kinetics but also the mechanism of the reaction.