

УДК 541.64:542.952

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ ДИОЛОВ

Эстрина Г. А., Розенберг Б. А.

Изучено взаимодействие ϵ -капролактона с различными диолами в отсутствие добавок катализаторов. Показано, что процесс имеет автокаталитический характер и связан с образованием оксикислоты при гидролизе лактона следами воды в реакционной системе. Процесс олигомеризации протекает по двум параллельным реакциям — полимеризации и конденсации. Установлено, что разрыв лактонного цикла под действием диола происходит по ацилкислородной связи, тогда как под действием спирта — по алкилкислородной связи. Обсуждены возможные причины изменения механизма раскрытия лактонного цикла при изменении функциональности второго реагента.

Реакции лактонов со спиртами и другими соединениями, содержащими «активный» водород, привлекают в последнее время внимание исследователей в связи с тем, что эти реакции лежат в основе получения новых реакционноспособных олигомеров [1]. Лактоны взаимодействуют со спиртами как в присутствии, так и в отсутствие каких-либо катализаторов [2, 3]. Ранее было показано, что расщепление лактонного цикла под действием спиртов идет по алкилкислородной связи с образованием алcoxикислот [4]. В то же время было обнаружено, что при реакции лактона с диолами в присутствии катализаторов катионного типа образуются олигодиолы [1, 5]. Механизм расщепления лактонного цикла в этом случае не исследован. Представляло интерес выяснить роль некаталитической и каталитической реакций в раскрытии лактонного цикла. Цель настоящей работы — количественное исследование взаимодействия ϵ -капролактона с диолами в отсутствие добавок катализаторов.

Очистку ϵ -капролактона (КЛ) проводили многократной перегонкой в вакууме над CaH_2 , т. кип. $70^\circ/0,1$ мм рт. ст. Диолы (этиленгликоль и 1,4-бутандиол) после сушки над CaO перегоняли на ректификационной колонке, отбирая фракции в точке кипения. Хранение и отбор навесок проводили в аргоне. Твердые диолы (1,6-гександиол и гидрохинон) сушили в вакууме при 100° . Кинетику реакции изучали калориметрически с использованием калориметра ДАК-1 М. Диолы вводили в ампулу с навеской лактона непосредственно в калориметре путем разбивания шарика с диолом. Смешение диола с лактоном сопровождается сильным эндотермическим эффектом. Обработку калориметрических кривых и кинетических данных проводили на ЭВМ по программе, описанной в работе [6]¹.

Состав и ММ полученных продуктов изучали методом ГПХ на хроматографе марки «Уотерс» по методике, описанной в работе [7]. Анализы на содержание ОН- и COOH-групп проводили ИК-спектральным и химическими методами [8]. Калибровку для ИК-спектрального анализа проводили с использованием ПЭГ-400 в пиридине. Измеряли интенсивность пика при длине волны 3400 см^{-1} , коэффициент экстинкции 197 л/моль·см.

Анализ продуктов реакции показал, что при всех соотношениях КЛ:диол образуются олигокапролактондиолы. В табл. 1 приведены экспериментальные величины среднечисленной ММ, измеренной методом ГПХ и рассчитанной из данных ИК-спектрального анализа олигомера на содержание ОН-групп из учета, что на 1 молекулу олигомера приходится две концевые ОН-группы. Из табл. 1 видно, что обе величины ММ практичес-

¹ Программа составлена В. С. Рабедом. Авторы искренне признательны ему за помощь в использовании программы.

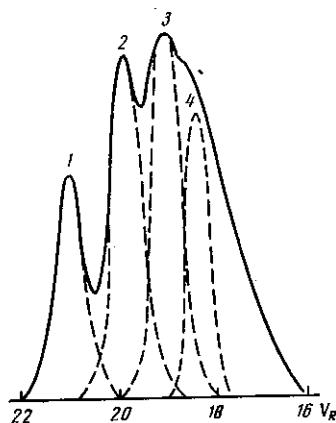


Рис. 1

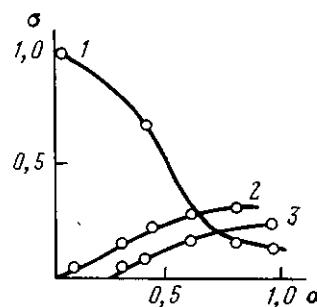


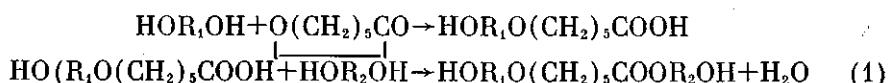
Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограмма олиголактондиола, полученного при 160°. Мольное соотношение КЛ : этиленгликоль = 1 : 0,5; $\bar{M}_n = 600$. Здесь и на рис. 2 индивидуальные пики: $V_R = 21,75, M = 176$ (1); $V_R = 20,75, M = 290$ (2); $V_R = 19,75, M = 404$ (3); $V_R = 19,50, M = 518$ (4)

Рис. 2. Изменение доли индивидуальных диолов с различной ММ в зависимости от степени превращения КЛ

ски совпадают. Кроме того, химический и ИК-спектральный анализ свидетельствуют об отсутствии в олигомере карбоксильных групп. Анализ олигомеров показал, что низкомолекулярные олигомеры выходят на гель-хроматограммах набором перекрывающихся индивидуальных пиков с i -й степенью полимеризации. На рис. 1 представлена гель-хроматограмма олигodiола с исходным соотношением КЛ : диол, равным 1 : 0,5, в которой выделены индивидуальные олигомеры вплоть до $i=4$; при избытке диола в исходной смеси получается продукт I, соответствующий $i=1$.

Приведенные данные показали, что как исходный диол, так и олигодиол реагируют с мономером лактона фактически одной ОН-группой. На рис. 2 приведены кинетические кривые расхода и накопления олигодиолов, откуда видно, что реакция олигомеризации протекает как последовательная реакция. Все эти факты дают возможность отвергнуть, казалось бы, наиболее вероятный механизм некатализитического образования олиголактондиолов, аналогичный механизму реакции лактонов со спиртами. В соответствии с этим механизмом олиголактондиол должен образовываться через промежуточную аллоксикислоту по схеме



Если бы образование олиголактондиолов протекало по этой схеме, то в

Таблица 1

ММ олиголактондиолов на основе ε -капролактондиола и этиленгликоля

Исходное мольное соотношение КЛ : диол	T°	Степень превращения КЛ α	\bar{M}_n (ГПХ)	M_9 (ИК-спектроскопия)
1 : 0,48	160	0,14	208	—
1 : 0,48	160	0,29	223	—
1 : 0,48	160	0,82	375	—
1 : 0,48	160	0,98	577	540
1 : 1	160	0,98	340	320
1 : 1	140	0,99	380	390
1 : 2	140	0,98	213	200
1 : 3	140	0,98	198	—
1 : 0,56	140	0,98	461	450

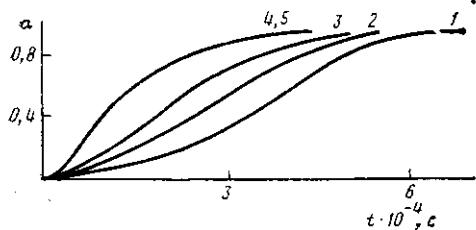


Рис. 3

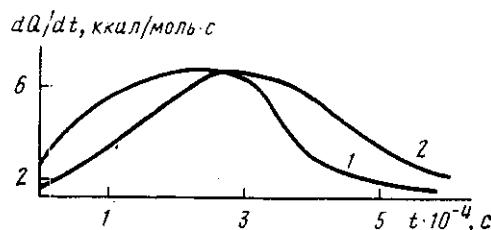


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия КЛ с этиленгликолем при исходных концентрациях: 9,3 и 0,13 (1); 9,06 и 0,62 (2); 6,03 и 6,39 (3); 3,68 и 10,06 (4); 2,57 и 23,0 моль/л (5)

Рис. 4. Дифференциальные кривые тепловыделения при взаимодействии равномольных количеств КЛ и этиленгликоля при 140° без (1) и с добавкой $\sim 10^{-2}$ моль/л воды (2)

составе i -мерного олигомера соотношение КЛ : диол было бы равно $i/(i+1)$, в действительности же это соотношение равно i . При недостатке диола в исходной смеси в конечном счете должны были бы образоваться смесь оксикислот и дикислот, а при соотношении КЛ : диол ≥ 2 — только дикислот. Между тем при любых соотношениях реагентов в реакционной смеси образуются только олигодиолы. Наконец, схеме (1) противоречат также и кинетические данные, согласно которым при избытке КЛ исходный диол расходуется задолго до полного окончания реакции.

Полученные результаты могут быть поняты лишь в предположении о раскрытии лактонного кольца по ацилкислородной связи. Важную информацию для выяснения механизма некатализитической олигомеризации дают кинетические данные. Типичные кинетические кривые, представленные на рис. 3, имеют S-образный вид. Максимальные скорости при всех исследованных концентрациях диола вплоть до 1 моля на 1 моль КЛ практически одинаковы, как это видно из табл. 2, но времена достижения максимальной скорости t_{\max} уменьшаются с увеличением диола в исходной смеси. Это позволяет предположить нулевой порядок по диолу по достижении w_{\max} . Кроме того, S-образный вид кинетических кривых предполагает, что процесс не может быть описан простой бимолекулярной реакцией. Поэтому следовало ожидать, что взаимодействие КЛ с диолом идет через накопление промежуточных активных продуктов. Мы предположили, что в качестве такого продукта может быть оксиакроновая кислота, которая может образоваться при гидролизе КЛ следами воды, всегда присутствующими в реакционной смеси ($\sim 10^{-3}$ моль/л) при самой тщательной очистке исходных веществ.

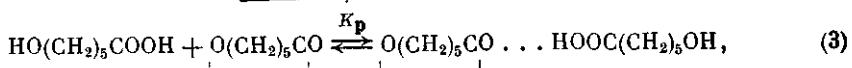
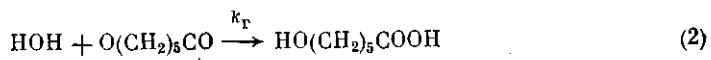
Модельные опыты (рис. 4) показали, что если специально вводить в исходную смесь микроколичества воды, то начальная скорость реакции заметно увеличивается. Известно, что кислоты резко увеличивают скорость реакции КЛ с любыми нуклеофильными реагентами по механизму кислотного катализа, образуя с молекулой лактона более реакционноспособный комплекс, чем молекула КЛ [9], но сама кислота при реакции не расходуется. Если наше предположение верно, то образование промежуточного

Таблица 2

Параметры реакции КЛ с этиленгликолем при 140°

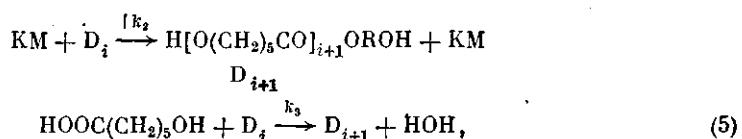
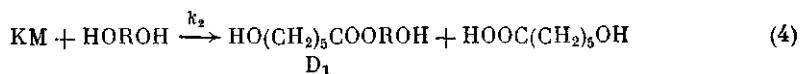
КЛ : диол, моли	$w_{\max} \times 10^4$, моль/л·с	α_{\max}	$t_{\max} \times 10^{-3}$, с	КЛ : диол, моли	$w_{\max} \times 10^4$, моль/л·с	α_{\max}	$t_{\max} \times 10^{-3}$, с
1 : 0,014	0,30	0,59	150	1 : 0,5	0,36	0,40	15
1 : 0,068	0,25	0,60	80	1 : 1	0,38	0,40	5
1 : 0,14	0,33	0,45	50				

комплекса (КМ) должно протекать по следующей схеме:



где k_r и K_p — константа скорости гидролиза КЛ и константа равновесия образования КМ соответственно. По мере гидролиза концентрация оксикислоты в системе растет, с чем и связана S-образность на кинетических кривых. Дальнейший процесс олигомеризации идет, по-видимому, при атаке лактонного цикла в комплексе КМ молекулой диола, снова с выделением кислоты. Вместе с тем, как было отмечено выше, кислотность в реакционной смеси отсутствует. По-видимому, образующаяся кислота достаточно быстро расходуется в параллельной реакции. Наиболее вероятна в этом случае реакция конденсации оксикислоты с диолом, и вероятность этой реакции должна возрастать с повышением температуры.

Исходя из отмеченного выше, весь процесс олигомеризации можно представить двумя реакциями — полимеризации и конденсации по схеме



где k_2 — константа скорости полимеризации, k_3 — константа скорости конденсации, D — диол. Особенность этой схемы заключается в том, что процесс полимеризации идет на неактивных макромолекулах, которые атакуются активированным мономером.

Из табл. 1 видно, что рост ММ олигомеров зависит от времени выдержки системы и растет со степенью превращения, что подтверждает ступенчатый характер полимеризации, представленный на схеме (4)–(5). По реакции (5) конденсация исходного диола или образующегося олигодиола сопровождается расходом оксикислоты и образованием вновь молекулы воды, которая, участвуя в реакции (2), компенсирует расход кислоты в реакции (5). Очевидно, что достижение максимального значения скорости должно совпадать с достижением максимальной концентрации кислоты, после чего либо оставаться постоянной до конца процесса, либо уменьшаться.

Как видно из рис. 5, при избытке исходного диола над КЛ ($D_0 \geq M_0$) приведенная скорость после достижения максимума становится постоянной до конца реакции, а при $D_0 < M_0$ эта величина проходит через максимум и затем падает. Таким образом, при малых концентрациях диола максимальная концентрация кислоты в системе достигается только в точке максимальной скорости, т. е. $dK/dt = 0$. Решая систему дифференциальных уравнений расхода кислоты и КЛ, получили выражение

$$w_{\max} = \frac{k_r k_2}{k_3} K_p (1 - \alpha_{\max})^2 [H_2O][M_0], \quad (6)$$

где α_{\max} — степень превращения КЛ в точке w_{\max} . Из уравнения (6) можно видеть, что w_{\max} не зависит от исходной концентрации диола, что согласуется с экспериментальными данными, представленными в табл. 2. Некоторый разброс значений w_{\max} можно объяснить непостоянством исходной концентрации воды. Для текущей скорости из этой же системы диф-

Рис. 5. Изменение приведенной скорости в ходе полимеризации при 140° и мольном соотношении КЛ к этиленгликолю 1 : 0,14 (1) и 1 : 1 (2)

Рис. 6. Зависимость в координатах уравнения (7) при 140 (1), 160 (2) и 180° (3). Исходные концентрации КЛ 6,0 моль/л и этиленгликоля 6,4 моль/л. $A \equiv \frac{d[M]/dt}{[M][D_0] \ln \frac{[M_0]}{[M]}}$

$$B \equiv \int_{[M_0]}^{[M]} [M] dt / \ln \frac{[M_0]}{[M]}$$

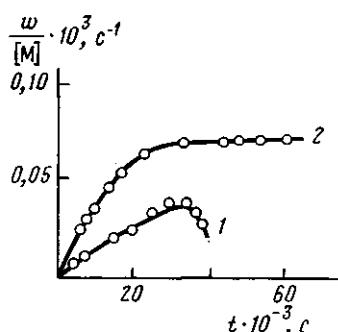


Рис. 5

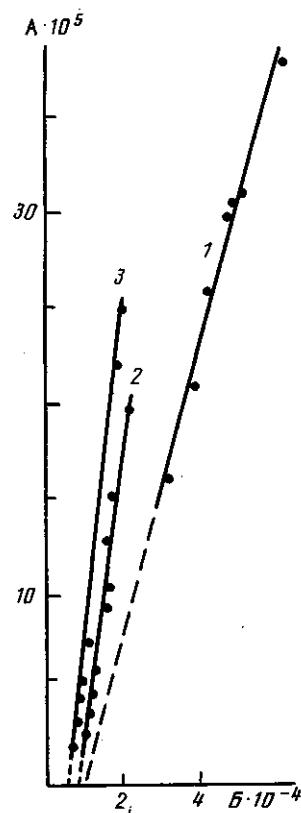


Рис. 6

ференциальных уравнений получили следующее соотношение:

$$\frac{\frac{d[M]/dt}{\ln \frac{[M_0]}{[M]}}}{[M][D_0]} = \left(k_1 k_2 K_p \int_{M_0}^M [M] dt / \ln \frac{[M_0]}{[M]} \right) - k_3, \quad (7)$$

где было принято, что $k_1 \approx k_r [H_2O]$.

Из рис. 6 видно, что эксперимент хорошо описывается полученным уравнением вплоть до глубоких стадий превращения КЛ. Отсечение отрезка на оси ординат в отрицательной области позволяет определить константу скорости конденсации k_3 , а угол наклона прямой — вычислить эффективную константу $k_{\text{эфф}}$, включающую комбинацию констант скоростей гидролиза, полимеризации, конденсации и константы равновесия комплексообразования КЛ с оксикислотой. В табл. 3 приведены значения этих констант при разных температурах, а также эффективные энергии активации $E_{\text{эфф}}$. Обращает на себя внимание тот факт, что $k_{\text{эфф}}$ слабо зависит от температуры. $E_{\text{эфф}}$ в случае диолов на ~54 кДж/моль меньше, чем в случае спиртов [4]. В то же время изменение направления раскрытия лактонного цикла при замене спирта на диол, очевидно, не может быть связано с электронным (индуктивным) влиянием второй гидроксильной группы и не зависит от химической природы и длины цепи диола.

Сравнение кинетических параметров реакции КЛ с диолами и спиртами указывает на энергетический характер различий в изменении направления раскрытия лактонного цикла, что может быть связано с образованием циклического переходного комплекса вследствие образования водородных связей двумя OH-группами в случае диола по сравнению с ациклическим переходным комплексом, образованным одной OH-группой в случае спиртов. Вероятно, что наличие второй гидроксильной группы приводит из-за образования водородных связей с активированным мономером к более жесткой его фиксации в переходном состоянии и невозмож-

Таблица 3

**Кинетические параметры синтеза олиголактондиолов
на основе ε-капролактониола и этиленгликоля**

T°	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^4$, л/моль·с	$k_3 \cdot 10^6$, л/моль·с
140	1,0	0,8
160	1,09	1,10
180	1,25	1,60

Примечание. Эффективная энергия активации составляет для $k_{\text{эфф}}$ 8,97, а для k_3 28,4 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^{-3} = 0,7$ для $k_{\text{эфф}}$ и 0,57 для k_3 .

ности нуклеофильной атаки OH-группой γ-углеродного атома КЛ (как это происходит в реакции со спиртами). В случае диола вторая гидроксильная группа играет роль «анкера», а само изменение механизма раскрытия кольца с алкилкислородным расщеплением на ацилкислородное может быть связано с изменением также и энтропийного фактора в переходном состоянии.

Обнаруженное в настоящей работе интересное явление изменения механизма реакции при изменении функциональности реагента нуждается в постановке специальных дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 247978 ФРГ.
2. Беленькая Б. Г., Людвиг Е. Б., Изюмников А. Л., Кульвелис Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 288.
3. Grasham T. L., Jansen J. E., Snaver F. W., Gregory T., Becars W. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 3. P. 1004.
4. Эстрина Г. А., Дастан С. П., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2322.
5. Пат. 1395576 Англия.
6. Рабец В. С., Эстрина Я. И. Сервисные программы для обработки результатов эксперимента на ПЭКВМ «Искра-226». Черноголовка, 1986.
7. Эйтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузав А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. С. 216.
8. Eugene A., Mizaca R. F., Burns E. A. // Analyt. Chem. 1959. V. 31. № 3. P. 397.
9. Эстрина Г. А., Дастан С. П., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2235.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12.X.1987

NONCATALYTIC OLIGOMERIZATION OF ε-CAPROLACTONE IN THE PRESENCE OF DIOLS

Estrina G. A., Rozenberg B. A.

Summary

Interaction of ε-caprolactone with various diols in the absence of catalysts additives has been studied. This process has the autocatalytic character and is related with formation of oxyacid as a result of hydrolysis of lactone with water traces. Oligomerization proceeds following two parallel reactions – polymerization and condensation. The rupture of the lactone cycle under the action of diol proceeds via the acyl-oxygen bond, while under the action of alcohol – via the alkyl-oxygen bond. The possible reasons of the change of the mechanism of the cycle opening with the change of functionality of the second reactant are discussed.