

УДК 541.64 : 542.954

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ε-КАПРОЛАКТОНА С ДИОЛАМИ

Эстрина Г. А., Каратеев А. М., Розенберг Б. А.

Изучена кинетика взаимодействия  $\epsilon$ -капролактона с диолами под действием комплексных катализаторов ониевого типа  $R_4NFeCl_4$  и  $R_4PFeCl_4$ . Показано, что реакция протекает через равновесное образование промежуточного комплекса лактона с диолом. Катализатор в этом комплексе присоединяется к лактонному циклу, образуя новый тройной реакционноспособный комплекс. Дальнейшие превращения этого комплекса протекают по двум параллельным направлениям — мономолекулярному и бимолекулярному за счет реакции комплекса с молекулой лактона с образованием олигокапролактондиола. Определены ММ олигомеров и эффективные энергии активации параллельных процессов.

Ранее было показано, что реакция  $\epsilon$ -капролактона (КЛ) с диолом (Д) в отсутствие катализаторов протекает через образование промежуточного комплекса КЛ с оксикислотой, образующейся при гидролизе КЛ следами воды, содержащейся в исходной реакционной смеси [1]. Была предложена схема ацил-кислородного расщепления лактонного цикла под действием Д с последующим образованием олигокапролактондиолов. Добавки катализаторов ускоряют процесс олигомеризации. Представляло интерес выяснить механизм процесса в присутствии катализатора С — комплексных соединений ониевого типа  $R_4NFeCl_4$  и  $R_4PFeCl_4$ . Ранее нами изучался процесс полимеризации КЛ под действием катализаторов этого типа [2]. Данные катализаторы имеют ряд преимуществ перед другими катионными катализаторами, используемыми при синтезе олиголактондиолов [3, 4]; они не токсичны и не вызывают коррозию аппаратуры. Применение Д в реакциях с КЛ в присутствии С позволяет вести процесс при более низких температурах вплоть до комнатных (по сравнению с высокотемпературными процессами без диолов) без применения растворителей и инертной атмосферы.

Цель настоящей работы — изучение механизма взаимодействия КЛ с Д под действием указанных катализаторов.

Синтез, очистка и строение С описаны в работе [5]. Перед реакцией их тщательно сушили в вакууме при нагревании. Очистка КЛ и Д (этиленгликоля, 1,4-бутандиола, 1,6-гександиола и гидрохинона) приведены в работе [1]. Процесс изучали калориметрически на калориметре марки ДАК-1М. В ампуле с КЛ помещали С и Д, запаянные в отдельный стеклянный шарик. После выхода на нулевую линию при прогревании ампулы шарик разбивали специальным устройством и содержимое ампулы перемешивали непосредственно в калориметре. Процесс изучали в диапазоне температур 30–160° в отсутствие растворителей. Анализ койцевых групп методом ИК-спектроскопии и строение продуктов методом ГПХ описаны в работах [1, 6]. Очистку от С проводили промыванием олигомера водой и последующей сушкой в вакууме.

Скорости изучаемых реакций на 2–3 порядка выше, чем в отсутствие С. Продукты реакции содержат по две группы OH на макромолекулу, так как экспериментальные ММ совпадают с рассчитанными из ИК-спектрального анализа (табл. 1); карбоксильные группы в конечном продукте отсутствуют. На рис. 1 представлена гель-хроматограмма олигомера ( $M_n = 400$ ), содержащая индивидуальные пики, соответствующие различной степени полимеризации. С помощью калибровочного графика по индивидуальным капролактондиолам было установлено, что на одну молекулу Д

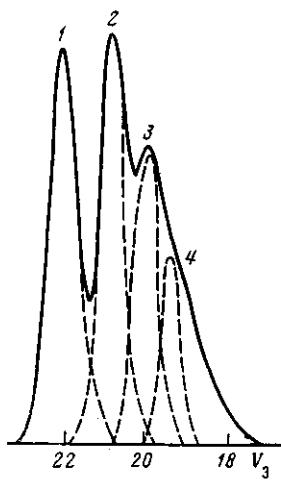


Рис. 1

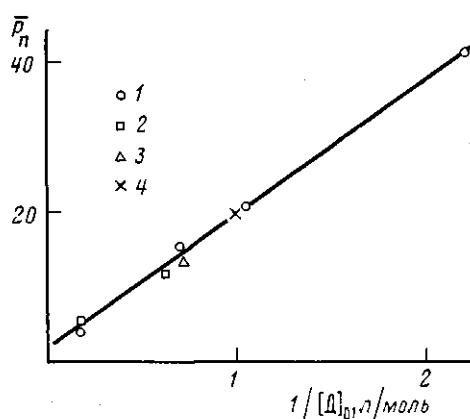


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограмма олиголактондиола, полученного на основе КЛ (7,2 моль/л) и этиленгликоля (4,08 моль/л) в присутствии 6,3·10<sup>-3</sup> моль/л (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PFeCl<sub>4</sub> при 100°.  $M_n=416$ .  $V_R=21,75$  (1); 20,75 (2); 19,75 (3) и 19,50 (4)

Рис. 2. Зависимость степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от обратной исходной концентрации этиленгликоля (1), бутандиола (2), гександиола (3), гидрохинона (4) в присутствии (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PFeCl<sub>4</sub> при 160°

приходится  $i$  молекул КЛ. При элюэнтном объеме в точке максимума  $V_R=21,75$  (1)  $i=1$  ( $M=176$ ), при  $V_R=20,75$  (2)  $i=2$  ( $M=290$ ), при  $V_R=19,75$  (3)  $i=3$  ( $M=404$ ), при  $V_R=19,50$  (4)  $i=4$  ( $M=518$ ), а доля каждого  $i$ -мера соответственно 0,24; 0,25; 0,17 и 0,12. Таким образом, продукты реакции полностью идентичны тем, что образуются в отсутствие С [1]. Это дает основание полагать, что механизмы реакций как в отсутствие С, так и в его присутствии аналогичны. Из рис. 2 видно, что степень полимеризации образующихся олиголактондиолов линейно зависит от обратной начальной концентрации [Д]<sub>0</sub>. Это указывает, что в исследуемых условиях ([Д]<sub>0</sub> ≫ [С]<sub>0</sub>) ММ олигомеров контролируется исключительно реакцией передачи цепи на Д. Поскольку катализатор не меняет механизм процесса, можно предположить, что он выполняет ту же роль, что и оксикислота в некатализитическом процессе [1]. Роль С, по-видимому, заключается в

Таблица 1

Условия реакции и ММ олиголактондиолов, полученных в присутствии комплексных катализаторов

Диол	[КЛ] : [Д]	[С] <sub>0</sub> , моль/л	T°	$\bar{M}_n$ (ГПХ)	$M_{\text{ЭКВ}}$ (ИК-спектроскопия)
Этиленгликоль	1 : 0,5	0,006	140	539	530
	1 : 1	0,006	100	302	340
	1 : 1	0,005	60	300	340
	1 : 1	0,005	30	290	340
	1 : 2	0,0014	100	239	223
1,4-Бутандиол	1 : 0,006	0,075	160	38 500	31 200
	1 : 0,02	0,405	140	6050	6060
	1 : 0,14	0,170	140	1970	1930
	1 : 0,24	0,002	120	710	800
	1 : 0,30	0,002	120	570	500
1,6-Гександиол	1 : 0,05	0,0025	160	4650	4550
Гидрохинон	1 : 0,18	0,0025	160	1800	1500

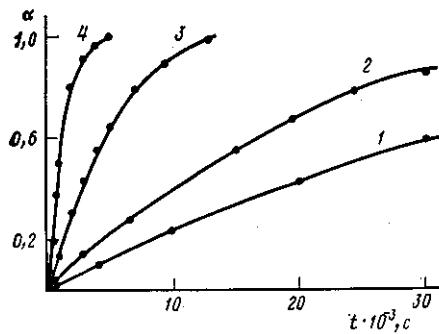


Рис. 3

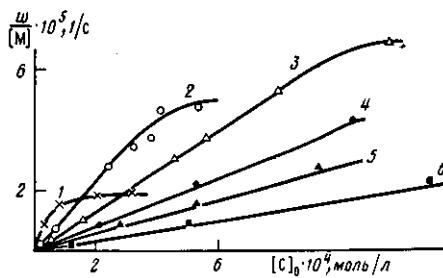
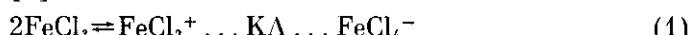


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации КЛ в присутствии бутандиола (1, 2), этиленгликоля (3, 4) под действием комплексных катализаторов  $(C_6H_5)_4NFeCl_4$  (1) и  $(C_6H_5)_4PFeCl_4$  (2–4) при 120 (1, 2, 4) и 60° (3). [Бутандиол] = 2,6 (1) и 3,2 моль/л (2); [этиленгликоль] = 6,5 (3) и 6,2 моль/л (4);  $[(C_6H_5)_4NFeCl_4] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $[(C_6H_5)_4PFeCl_4] \cdot 10^3 = 6$  (2), 70 (3) и 5,2 моль/л (4)

Рис. 4. Зависимость приведенной скорости от исходной концентрации катализатора  $(C_6H_5)_4PFeCl_4$  при концентрации этиленгликоля 6,2 моль/л и температурах 160 (1), 140 (2), 120 (3), 100 (4), 60 (5) и 30° (6)

активированием молекулы КЛ кислотой Льюиса ( $FeCl_3$ ), образующейся при распаде исходного С [7]. Ранее нами было установлено, что исследуемые С в среде мономера КЛ образуют комплексы (КМ) лактона с кислотой Льюиса по схеме [2]



Равновесие в данной реакции практически полностью смещено в сторону образования КМ, вследствие чего его концентрация, по-видимому, определяется исходной концентрацией катализатора. Поэтому скорость процесса должна быть пропорциональна концентрации  $C_0$  в смеси, а инициирование должно быть быстрым, поскольку равновесие (1) устанавливается мгновенно. Действительно, как видно из рис. 3, S-образность, характерная для кинетики некatalитического процесса с медленным инициированием, отсутствует, т. е. в некatalитическом процессе идет медленное накопление оксикапроновой кислоты и быстрое комплексообразование. В каталитическом процессе лимитирующая стадия гидролиза КЛ отсутствует, поэтому инициирование можно считать мгновенным. Важным для понимания механизма процесса представляются данные, приведенные на рис. 4, а именно — сложная зависимость приведенной скорости (т. е. концентрации активных центров) при постоянной  $[D]$  от  $[C]_0$ . Как видно из рис. 4, при 120–160° линейная зависимость наблюдается лишь при малых концентрациях  $C_0$  (кривые 1–3), а при более высоких скорость практически перестает зависеть от  $[C]_0$ . При более низких температурах 30–100° за пределывание скорости реакции будет достигаться, по-видимому, при существенно больших концентрациях катализатора (кривые 4–6). Явление «насыщения каталитического действия» известно в литературе и подробно описано в работах по изучению механизма уретанообразования [8], где авторы пришли к выводу о том, что реакция изоцианатов со спиртами протекает через промежуточный комплекс спирт — изоцианат, мономолекулярно превращающийся в продукт реакции. Таким образом, явление «насыщения» и в нашем случае, вероятно, связано с образованием равновесного тройного комплекса катализатор — лактон — диол и на стадии равновесия скорость реакции зависит лишь от концентрации образующегося комплекса. В соответствии с этим наблюдавшая нами предельная скорость реакции  $w_n$  может быть описана выражением

$$w_n = k[X]_\infty, \quad (2)$$

где X — промежуточный равновесный комплекс активированного катали-

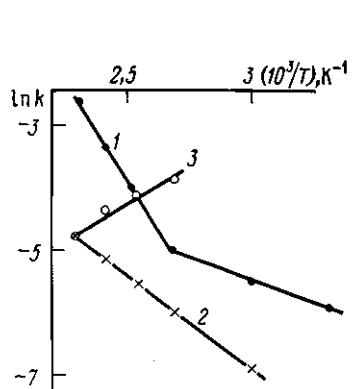


Рис. 5

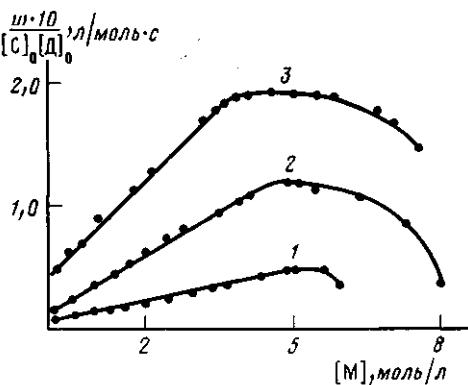


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость максимальной скорости реакции (1) и эффективной константы скорости мономолекулярного (2) и бимолекулярного превращений (3) от обратной температуры в присутствии этиленгликоля (6,2 моль/л) и катализатора  $(C_6H_5)_4\cdot PFeCl_4$ .

Рис. 6. Кинетические данные при  $160^\circ$  и концентрациях  $(C_6H_5)_4PFeCl_4$   $9,4 \cdot 10^{-3}$  (1);  $5,6 \cdot 10^{-3}$  (2) и  $2,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3); этиленгликоля 6,07 (1) и бутандиола 2,8 (2) и 1,7 моль/л (3) в координатах уравнения (9)

затором мономера с Д, а  $k$  — эффективная константа быстрого превращения X в продукт реакции.

Вторым важным фактом, необходимым для понимания процесса, является нелинейность зависимости скорости реакции от температуры в аррениусовых координатах, показанная на рис. 5 (кривая 1). Эта зависимость может быть аппроксимирована двумя линейными участками с разными наклонами, что привело нас к гипотезе о наличии в процессе двух параллельных реакций олигомеризации с разными энергиями активации. Сопоставление выражения (2) с кинетическими данными показало, что его необходимо дополнить членом, учитывающим зависимость скорости от концентрации КЛ. Такой реакцией может быть бимолекулярное взаимодействие комплекса X с молекулой КЛ. Очевидно, что продуктом реакции должен быть промежуточный комплекс вновь образованного диола (олигодиола) со второй молекулой КЛ. Рассмотрим кинетическую схему процесса, представленную реакциями



где  $k_1$  и  $k_{-1}$  — константы скорости прямой и обратной реакций комплексообразования КЛ с диолами;  $k_p$  и  $k_p'$  — константы скорости реакций мономолекулярного и бимолекулярного превращений промежуточного комплекса; М — КЛ,  $D_i$  — олигодиолы. В избытке КЛ можно принять, что  $[KM] \approx [C]_0$ , т. е. весь катализатор связан в комплекс с КЛ. Кроме того, концентрация  $D_i$  в системе постоянна, поскольку продукты реакции представляют собой также диолы, т. е.  $\sum [D_i] = [D]_0$ . Тогда в соответствии со схемой (3)–(6) скорость процесса и скорость расхода промежуточного комплекса выражаются уравнениями

$$w = k_p[X] + k_p'[X][M] \quad (7)$$

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_1[C]_0[D]_0 - k_{-1}[X][C]_0 + k_p[X] \quad (8)$$

Решение этой системы дифференциальных уравнений дает выражение

$$w = \frac{k_p k_1 [C]_0 [\Delta]_0}{P} + \frac{k_p' k_1 [C]_0 [\Delta]_0 [M]}{P} (1 - e^{-pt}), \quad (9)$$

где  $P \equiv (k_{-1}[C]_0 + k_p)$ .

Анализируя выражение (9), можно видеть, что на начальной стадии процесса (при малых временах) скорость реакции нелинейно зависит от концентрации КЛ, тогда как начиная с некоторых значений времени, величиной  $e^{-pt}$  в уравнении (9) можно пренебречь, скорость становится пропорциональной  $[M]$ . На рис. 6 представлена экспериментальная зависимость в координатах уравнения (9), откуда видно, что оно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Из линейного участка этой зависимости были найдены эффективные константы мономолекулярного превращения комплекса X

$$k_{\text{эфф}} = k_p k_1 / P$$

и бимолекулярного взаимодействия его с КЛ

$$k_{\text{эфф}}' = k_p' k_1 / P,$$

значения которых представлены в табл. 2. В этой же таблице приведена оценка вклада каждой реакции при разных температурах, а также эффективные энергии активации каждой из реакций. На рис. 5 показаны графические зависимости этих констант в аррениусовских координатах (кривые 2, 3). Из табл. 2 и рис. 5 видно, что действительно реакции превращения X имеют разные энергии активации, причем процесс мономолекулярного превращения характеризуется отрицательной величиной  $E_{\text{эфф}}$  при тех малых значениях концентрации  $C_0$ , при которых получали  $k_{\text{эфф}}$ . Это означает, что скорость реакции определяется константой равновесия образования X. Из табл. 2 также следует, что доля бимолекулярной реакции с повышением температуры процесса падает, а при 30° ее доля в 80 раз больше вклада мономолекулярного превращения.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации КЛ в присутствии этиленгликоля (6,2 моль/л) под действием  $(C_6H_5)_4PFeCl_4$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

$T^\circ$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$ , л/моль·с	$k_{\text{эфф}}' \cdot 10^3$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с	$\frac{k_p' [M]}{k_p}$	$T^\circ$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$ , л/моль·с	$k_{\text{эфф}}' \cdot 10^3$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·с	$\frac{k_p' [M]}{k_p}$
60	1,0	12,0	80	140	6,0	13,0	14
100	2,0	20,0	49	160	8,0	8,5	6,6
120	4,0	17,0	31				

Примечание. Эффективные энергии активации  $E_{\text{эфф}}$  составляют 25,6 кДж/моль для  $k_{\text{эфф}}'$  и -10,7 кДж/моль для  $k_{\text{эфф}}$ .

Уравнение (9) хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 4. Действительно, рассмотрим крайние случаи для линейной части уравнения:

1) при  $k_{-1}C_0 \gg k_p$  имеем выражение для скорости реакции

$$w = K[\Delta]_0 (k_p + k_p' [M]), \quad (10)$$

где  $K = k_1/k_{-1}$ . Из данного уравнения видно, что при больших концентрациях катализатора скорость реакции не зависит от  $C_0$ , что и наблюдается экспериментально.

2) при  $k_{-1}[C]_0 \ll k_p$  имеем

$$w = k_1 [C]_0 [\Delta]_0 (1 + (k_p'/k_p) [M]), \quad (11)$$

т. е. при малых концентрациях катализатора скорость реакции пропорциональна концентрации  $C_0$ , что отражает линейный участок зависимости, приведенной на рис. 4. При малых значениях концентрации  $C_0$  скорость реакции определяется только скоростью образования X и скоростью его

превращений, тогда как при больших концентрациях  $C_0$  скорость процесса зависит от константы равновесия образования X. Эта зависимость приводит к нелинейности скорости процесса от температуры (рис. 5); при высоких температурах скорость процесса меньше, чем при низких (табл. 2).

Таким образом, проведенное исследование показало, что катализическая реакция КЛ с диолами протекает через комплекс диола с лактоном, активированным за счет взаимодействия с катализатором. Рост цепи осуществляется при мономолекулярном расщеплении такого тройного комплекса и при его бимолекулярном взаимодействии с молекулой лактона. Бклад второй реакции по отношению к первой уменьшается с повышением температуры. Следует отметить, что механизм катализа реакции по существу не отличается от исследованного ранее процесса некатализической олигомеризации КЛ в присутствии диолов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эстрина Г. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4.
2. Эстрина Г. А., Карапеев А. М., Кузнецов А. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1834.
3. Пат. 1395576 Великобритания. 1975.
4. Беленъкая Б. Г., Людвиг Е. В., Григорьева А. В., Бойко О. Т., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Баучский Ю. П., Вельц А. А. А. с. 1219597 СССР // Б. И. 1986. № 11.
5. Карапеев А. М., Бурмистров С. Н., Мощинская Н. К. А. с. 307601 СССР // Б. И. 1973. № 4. С. 157.
6. Энгелес С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. С. 216.
7. Swenson T. B., Laurie V. W. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 1. P. 244.
8. Забродин В. Б., Нестеров О. В., Энгелес С. Г. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 1. С. 114.

Отделение Института  
химической физики

Поступила в редакцию  
13.XI.1987

#### CATALYTIC INTERACTION OF $\epsilon$ -CAPROLACTONE WITH DIOLS

Estrina G. A., Karateev A. M., Rozenberg B. A.

#### Summary

Kinetics of interaction of  $\epsilon$ -caprolactone with diols under the action of complex catalysts of onium type  $R_4NFeCl_4$  and  $R_4PFeCl_4$  has been studied. This reaction is shown to include the formation of the intermediate complex of lactone with diol. A catalyst in this complex can bind with the lactone cycle forming the new triple reactive complex. Further transformations of this complex proceed following two competing directions: monomolecular and bimolecular one — due to the reaction of the complex with the lactone molecule with formation of oligocaprolactone diol. MM of oligomers and effective activation energies of these two processes have been determined.