

УДК 541(64+128)

## КАТАЛИЗ АМИНОЛИЗА КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППОЙ COOH НА ПОЛИМЕРНОМ НОСИТЕЛЕ<sup>1</sup>

© 1995 г. М. А. Левина, Р. П. Тигер, Н. В. Птицына, С. Г. Энтелис

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

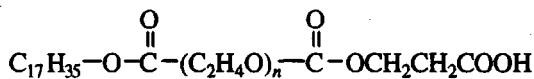
Поступила в редакцию 28.12.94 г.

Изучена сравнительная катализическая активность уксусной кислоты и полимерного катализатора, содержащего COOH-группу на конце цепи в процессе аминолиза карбонилсодержащих соединений на примере взаимодействия *n*-бутиламина с *n*-нитрофенилметилкарбонатом. Показано, что карбоновая кислота, встраиваясь в структуру предреакционного комплекса и замещая собой одну молекулу амина, участвует в качестве бифункционального катализатора переноса протона. Почти десятикратное ускорение реакции под действием полимерного катализатора по сравнению с реакцией, катализируемой мономерной формой CH<sub>3</sub>COOH, обусловлено автосольватацией предреакционного комплекса полимерной цепью полиэфирной природы.

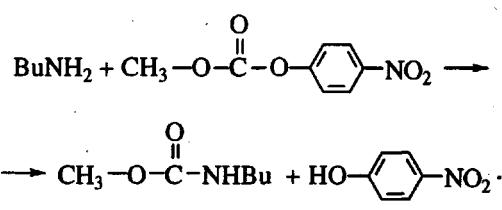
Принято считать, что одной из причин повышенной активности растворимых катализаторов на полимерных носителях по сравнению с мономерными аналогами является участие полимерной цепи в организации специфического молекуллярного окружения реагирующих групп и катализических центров, способствующего протеканию реакций [1]. Эти представления естественным образом возникли из аналогии с ферментативным катализом, эффективность которого, как известно, чрезвычайно высока. Однако в чистом виде данный эффект обычно трудно вычленить из суммы других эффектов, особенно в тех случаях, когда механизм реакции и катализа сложен, и тем более, когда он однозначно не установлен. Удачный выбор модельных объектов в значительной степени определяет успех экспериментальных исследований в этом направлении.

Реакции нуклеофильного замещения с участием карбонилсодержащих соединений являются весьма распространенными объектами исследования кислотно-основного, нуклеофильного и ферментативного катализа, и их механизм в большинстве случаев достаточно хорошо изучен [2]. Среди этого типа реакций особый интерес вызывают процессы аминолиза сложных эфиров, карбонатов и карбаматов, лежащие в основе получения некоторых полiamидов, полиуретанов и полимочевин. Для них характерен, в частности, так называемый бифункциональный катализ под действием карбоновых кислот и других соединений с подвижным атомом водорода, способных выступать в качестве переносчиков протона от атома азота

амина к молекуле субстрата по цепочке водородных связей в циклических переходных состояниях [3]. К настоящему моменту многие закономерности модельных реакций аминолиза в растворах изучены достаточно подробно. Настоящая работа посвящена сравнительному изучению катализической активности уксусной кислоты и группы COOH, расположенных на конце полиэфирной цепи олигомера общей формулы



в реакции *n*-бутиламинолиза *n*-нитрофенилметилкарбоната, протекающей с образованием соответствующего алкилуретана и замещенного фенола



Относительная простота этой реакции и возможность количественного учета ассоциации групп COOH в растворе позволяет установить влияние полимерного лиганда на каталитическую активность карбоксильной группы как классического бифункционального катализатора многих процессов нуклеофильного замещения и присоединения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику аминолиза изучали в бензоле при 28°C методом УФ-спектроскопии по изменению оптической плотности раствора на длине волн

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05621) и Международного фонда INTAS (код проекта 93-1518).

350 нм, соответствующей поглощению *n*-нитрофенола. Реакция протекала в существенном избытке амина ( $[A]_0 = 0.01 - 0.5$  моль/л) по сравнению с концентрацией карбоната ( $10^{-5} - 10^{-4}$  моль/л) и вплоть до 100%-ного превращения описывалась кинетическим законом первого порядка. Константу скорости каталитической реакции  $k_{\text{кат}}$  рассчитывали как разность между наблюдаемой константой скорости в присутствии катализатора и константой скорости некаталитической реакции при той же концентрации амина.

Катализаторами служили уксусная кислота, которую перед использованием многократно перегоняли, и карбоксилсодержащий олиго-

мер  $\text{C}_{17}-\text{H}_{35}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , который получали путем этерификации янтарным ангидридом соответствующего гидроксилсодержащего моностеарата ПЭГ марки "Carbowax" с  $M = 1420$ . Этерификацию проводили в безводном толуоле в пятикратном избытке свежеперегоненного янтарного ангидрида при  $150^\circ\text{C}$  в течении 5 ч. Продукт реакции выделяли осаждением в безводный эфир (1 : 10) и переосаждали для освобождения от следов янтарного ангидрида. ММ измеряли методом ГПХ на приборе "Waters 200" с ТГФ в качестве элюента с калибровкой по стандартным ПЭГ; ММ продукта составляла 1530. Степень этерификации контролировали методом ИК-спектроскопии, содержание групп COOH в продукте определяли неводным титрованием. В изученных условиях этерификация проходит на 100%; содержание групп COOH в продукте  $7.1 \times 10^{-4}$  г-экв/г. Бензол осушали над натрием и перегоняли.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности аминолиза активированных эфиров, карбонатов и карбаматов количественно интерпретируются [4 - 6] на основе представлений о предреакционных, оптимальных по составу и структуре комплексах – гетероассоциатах, лежащих на пути реакции и образованных за счет водородных, донорно-акцепторных связей и других межмолекулярных взаимодействий [7, 8]. В общем случае при протекании реакции по параллельным каналам с участием ассоциатов амина различной кратности  $A_i$ , наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка  $k_{\text{набл}}$  может быть представлена как

$$k_{\text{набл}} = \sum_{i \geq 1} \beta_i [A_i], \quad (1)$$

где  $\beta_i$  – коэффициенты, характеризующие вклад каждого из каналов в наблюдаемую константу скорости.

Принимая во внимание, что  $[A_i] = K_i[A]^i$ , где  $K_i$  – константа равновесия ассоциации, а  $[A]$  – концентрация мономерной формы амина, уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$k_{\text{набл}} = \sum_{i \geq 1} \beta_i K_i [A]^i = \sum_{i \geq 1} \alpha_i [A]^i \quad (2)$$

Коэффициенты  $\alpha_i$  являются сложными величинами, представляющими собой произведение константы равновесия ассоциации амина  $K_i$ , константы равновесия образования предреакционного комплекса амина с карбонатом  $K_{ij}$  и константы скорости  $k_{ij}$  его распада с образованием продуктов реакции

$$\alpha_i = K_i K_{ij} k_{ij} \quad (3)$$

В работе [4] было показано, что из-за низких значений констант равновесия ассоциации алфатических аминов в растворах в уравнение (2) вместо концентрации мономера  $[A]$  можно использовать значение исходной концентрации амина  $[A]_0$  (вплоть до концентрации  $\sim 0.6$  моль/л), который, находясь в существенном избытке в условиях эксперимента, практически не расходуется в процессе реакции. Некаталитическая реакция *n*-бутиламинолиза *n*-нитрофенилкарбоната в бензole протекает с участием димерной и тримерной форм амина [4, 5], и зависимость наблюдаемой константы скорости от исходной концентрации амина описывается выражением

$$k_{\text{набл}} = \alpha_2 [A]_0^2 + \alpha_3 [A]_0^3 \quad (4)$$

графическое представление которого в координатах  $k_{\text{набл}} / [A]_0^2 - [A]_0$  позволяет найти  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , т.е. параметры, характеризующие вклады "димерного" и "тримерного" каналов в  $k_{\text{набл}}$ . При катализе уксусной кислотой реакция протекает уже с участием мономерной и димерной форм амина [6] и описывается так:

$$k_{\text{набл}} = \alpha_1 [A]_0 + \alpha_2 [A]_0^2 \quad (5)$$

Это выражение дает линейную зависимость в координатах  $k_{\text{набл}} / [A]_0 - [A]_0$ , свидетельствующую об отсутствии в каталитической реакции канала с участием тримерной формы амина. При этом в каталитическом акте принимает участие мономерная форма уксусной кислоты, которая, встраиваясь в структуру предреакционного комплекса и замещая собой одну молекулу амина, выступает в качестве бифункционального катализатора [6].

Зависимость константы скорости от концентрации амина при катализе концевой группой COOH полимерного катализатора приведена на рис. 1а. Ее трансформация в координатах уравнения (5) дает линейную зависимость (рис. 1б), свидетельствующую, как и при катализе уксусной кислотой [6], о протекании каталитической реак-

ции через мономерную и димерную формы амина. Однако активность полимерного катализатора почти на порядок выше, чем его мономерного аналога (рис. 2), что может быть обусловлено двумя факторами: особенностями ассоциации концевых групп COOH в растворе, если таковая имеет место, и влиянием полимерной цепи катализатора на реакционную способность концевой группы и сольватацию предреакционного катализитического комплекса с ее участием.

Последняя причина представляется вполне вероятной, исходя из того, что реакции аминолиза карбонилсодержащих соединений в растворах ускоряются в присутствии некоторых краун-эфиров и глинов [9], а используемый в настоящей работе катализатор, содержит группу COOH, расположенную на конце полиэфирной цепи. Ускорение реакций аминолиза под действием такого типа нуклеофильных добавок интерпретируется [9] как результат специфической сольватации полярного переходного состояния, предшествующего образованию в лимитирующей стадии тетраэдрического интермедианта, в котором имеет место достаточно сильное разделение зарядов.

С целью моделирования влияния полиэфирной цепи катализатора на исследуемую реакцию в настоящей работе изучено влияние добавок диметилового эфира тетраэтиленгликоля (тетраглима) на некаталитический *n*-бутиламинолиз *n*-нитрофенилкарбоната. При этом концентрация тетраглима рассчитывалась таким образом, чтобы количество атомов эфирного кислорода последнего соответствовало количеству атомов кислорода, содержащемуся в полимерном катализаторе при используемых для катализа концентрациях. Полученные данные представлены на рис. 2 (кривая 3). Из них следует, что вклад полимерного лиганда в ускорение реакции может быть весьма существенным, однако качественное сопоставление истинной активности группы COOH полимерного катализатора и его низкомолекулярного аналога возможно лишь с учетом данных об автоассоциации групп COOH в условиях эксперимента. Как было ранее показано [6], в процессе аминолиза карбонилсодержащих соединений только мономерная форма кислоты может выполнять роль бифункционального катализатора.

В изученном концентрационном интервале ИК-спектр уксусной кислоты в бензоле содержит две полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы [10]: полоса 1770  $\text{cm}^{-1}$  соответствует мономерной форме кислоты, полоса 1720  $\text{cm}^{-1}$  – димерной. В отличие от уксусной кислоты в спектре полимерного катализатора наблюдается лишь полоса поглощения 1750  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая мономерной форме групп COOH. Оптическая плотность этой поло-

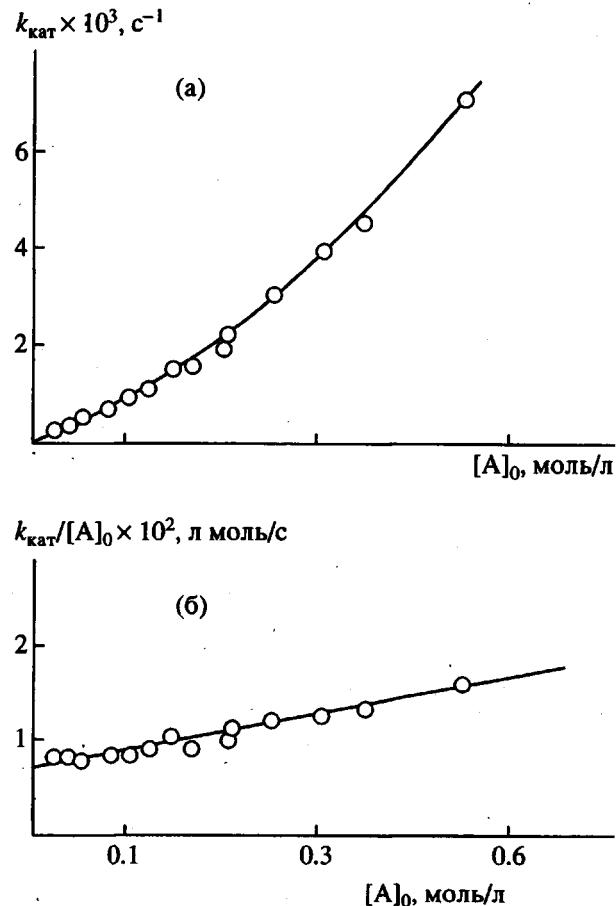


Рис. 1. Зависимость каталитической константы скорости  $k_{\text{кат}}$  от концентрации амина  $[A]_0$  (а) и ее трансформация (б) координатах уравнения (5). Бензол, 28°C, концентрация полимерного катализатора  $3.8 \times 10^{-3}$  моль/л.

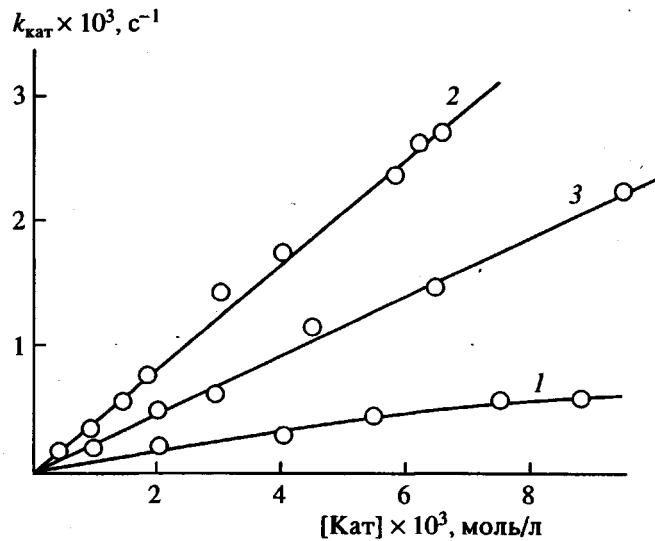


Рис. 2. Зависимость  $k_{\text{кат}}$  от концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1), полимерного катализатора (2) и тетраглима (3). Бензол, 28°C, концентрация амина 0.15 моль/л.

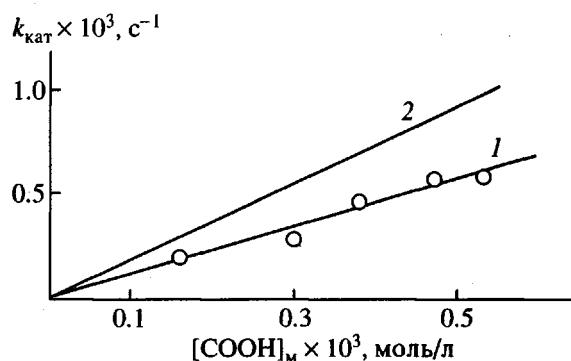


Рис. 3. Зависимость  $k_{\text{кат}}$  от концентрации мономерной формы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1) и расчетная зависимость  $k_{\text{кат}}$  от концентрации групп COOH полимерного катализатора, "очищенного" от "эффекта цепи" (2).

сы линейно возрастает с концентрацией, а положение не меняется при переходе от бензола к ТГФ, что указывает на неизменное "микроокружение" концевой карбоксильной группы. Последнее связано с наличием эфирных атомов кислорода в цепи макромолекулы, что приводит к автосольватации концевой группы за счет внутримолекулярной водородной связи и сдвигу на  $20 \text{ cm}^{-1}$  максимума полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  мономера в область более низких частот по сравнению с положением этой полосы в спектре  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Следует отметить, что отсутствие автоассоциации групп COOH исключает возможность мицеллообразования в системе и, следовательно, возможность мицеллярного катализа в изученном процессе.

На рис. 3 представлена зависимость константы скорости аминолиза от концентрации мономерной формы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , рассчитанной для исследуемого концентрационного диапазона с учетом данных о константе димеризации кислоты в бензоле при  $28^\circ\text{C}$ ,  $K_d = 68 \text{ л/моль}$  [10]. Здесь же приведены данные по катализу под действием полимерного катализатора, "очищенные" от "эффекта цепи", который моделировался, как описано выше, путем изучения реакции в присутствии до-

бавок тетраглима. Менее чем полуторократное отличие наклонов полученных зависимостей не так велико, чтобы говорить о сколь-либо серьезном различии в истинной катализической активности групп COOH на полимерном носителе и мономерной форме  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , особенно если учесть, что моделирование влияния полимерного лиганда катализатора путем введения в некаталитическую реакцию сольватирующей добавки не может претендовать на абсолютную корректность в количественном отношении. Тем не менее полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что почти десятикратное увеличение катализической активности групп COOH, закрепленных на макромолекулярном носителе, является результатом непосредственного участия полимерной цепи в механизме катализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 961.
2. Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. М.: Мир, 1964.
3. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Киев: Наукова думка, 1984.
4. Берлин П.А., Тигер Р.П., Филиппова И.С., Левина М.А., Джапаридзе Н.Н., Карцевишивили Т.М., Кацарава Р.Д., Энтелис С.Г. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 9. С. 2140.
5. Зеленюк А.Н. // Физические взаимодействия в химически реагирующих системах. М.: МФТИ, 1991. С. 25.
6. Зеленюк А.Н., Берлин П.А., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 563.
7. Бондаренко С.П., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1716.
8. Берлин П.А., Бондаренко С.П., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 5. С. 722.
9. Hogan J.C., Gandom R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 8. P. 2865.
10. Берлин П.А., Левина М.А., Чирков Ю.Н., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 640.

## Catalysis of Aminolysis of Carbonyl-Containing Compounds by COOH Group on a Polymeric Support

M. A. Levina, R. P. Tiger, N. V. Ptitsina, and S. G. Entelis

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – Catalytic activities of acetic acid and polymeric catalyst containing COOH end group are compared in aminolysis of carbonyl-containing compounds using the reaction of *n*-butylamine and *p*-nitrophenyl carbonate as an example. It was shown that carboxylic acid, which incorporates into the prereaction complex and replaces an amine molecule, functions as proton-transfer bifunctional catalyst. Almost tenfold acceleration of the reaction with the polymeric catalyst as compared to the reaction catalyzed by monomeric  $\text{CH}_3\text{COOH}$  is caused by autosolvation of the prereaction complex by the polymer chain of polyester origin.