

УДК 541(64+128):542.94

СВЯЗЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОНЦЕВОЙ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ С ДЛИНОЙ ЦЕПИ ПОЛИМЕРНОГО НОСИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ АМИНОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ¹

© 1998 г. Н. В. Птицына, Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косякова, 4

Поступила в редакцию 12.02.98 г.
Принята в печать 30.03.98 г.

Изучена кинетика аминолиза *n*-нитрофенилацетата в присутствии растворимых полимерных катализаторов на основе ПЭГ, содержащих карбоксильные группы на концах цепи. Установлена зависимость каталитической активности концевой группы от длины цепи полимерного носителя и расчитан вклад цепи носителя в дополнительное ускорение реакции, связанное с автосольватацией предреакционного комплекса.

Реакции нуклеофильного замещения с участием карбонилсодержащих соединений, одним из примеров которых является аминолиз сложных эфиров, весьма распространены как объекты исследования закономерностей кислотно-основного, нуклеофильного и ферментативного катализа, и их механизм в большинстве случаев достаточно хорошо изучен [1]. Для реакций аминолиза эфиров, в частности, характерен механизм так называемого бифункционального катализа под действием карбоновых кислот и других соединений с подвижным атомом водорода, способных выступать в качестве переносчиков протона от атома азота амина к молекуле эфира по цепочке водородных связей в циклических переходных состояниях [2].

Катализируемый карбоновой кислотой аминолиз эфиров оказался весьма удобным объектом исследования причин повышенной каталитической активности растворимых катализаторов на полимерных носителях по сравнению с их мономерными аналогами. В одной из наших работ, посвященных механизмам действия таких катализаторов [3], было обнаружено более чем 10-кратное ускорение реакции в присутствии катализатора, содержащего карбоксильную группу на конце полиоксиэтиленовой цепи, по сравнению с реакцией, катализируемой уксусной кислотой. Установлено, что этот эффект обусловлен двумя причинами. Отсутствием димеризации концевых групп COOH полимерного катализатора из-за их участия во внутримолекулярной водородной связи с атомами кислорода цепи и глав-

ным образом автосольватацией предреакционного комплекса полиэфирной цепью носителя [3]. Ускорение реакций аминолиза карбонилсодержащих соединений в присутствии таких нуклеофильных добавок как краун-эфиры или глимы известно [4]; его интерпретируют как результат специфической сольватации полярного переходного состояния, предшествующего образованию в лимитирующей стадии тетраэдрического интермедиата, в котором происходит определенное разделение зарядов. В случае применения катализатора на полимерном носителе полиэфирной природы участие последнего в качестве сольватирующего агента может вносить дополнительный эффект в ускорение реакции.

Представления о роли полимерной цепи катализатора в организации специфического молекулярного окружения реагирующих групп и каталитических центров, способствующего протеканию реакции, естественным образом возникли из аналогий с ферментативным катализом [5], эффективность которого, как известно, чрезвычайно высока. Однако в чистом виде эффект цепи обычно трудно вычленить из суммы других эффектов, и удачный выбор модельной системы в значительной мере определяет успех экспериментальных исследований в этом направлении.

Цель настоящей работы – на примере реакции аминолиза эфиров, катализируемого группами COOH, расположенными на концах цепи полиэфирной природы, осуществить количественное выделение эффекта автосольватации реакционных центров в катализе и установить связь активности катализатора с длиной цепи полимерного носителя.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32365).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику модельной реакции *n*-бутиламина с *n*-нитрофенилацетатом изучали в бензole при 28°C методом УФ-спектроскопии на длине волн 350 нм, соответствующей поглощению выделяющегося *n*-нитрофенола. Во всех случаях концентрация амина составляла 0.15 моль/л, ацетата – 10⁻⁵–10⁻⁴ моль/л. В изученных условиях в избытке амина реакция вплоть до 100%-ного превращения описывалась кинетическим законом первого порядка. Эффективную константу скорости катализической реакции $k_{\text{эфф}}$ рассчитывали как разность между наблюдаемой константой скорости в присутствии катализатора или соответствующей добавки, моделирующей полимерную цепь носителя, и константой скорости некатализической реакции k_0 , составляющей в изученных условиях 5.9 × 10⁻⁴ с⁻¹.

Катализаторами служили карбоксилсодержащие ПЭГ общей формулы HOOC–CH₂CH₂(O)CO–(CH₂CH₂O)_n–C(O)CH₂CH₂–COOH, которые получали путем этерификации ПЭГ различной ММ (ПЭГ 300, ПЭГ 1000, ПЭГ 2000, ПЭГ 4000, ПЭГ 6000) янтарным ангидридом. Реакцию проводили в безводном толуоле в пятикратном избытке ангидрида при 150°C в течение 5 ч. Содержание групп COOH в переосажденном из эфира продукте, определяемое путем неводного титрования и с помощью ИК-спектроскопии, соответствовало 100%-ной этерификации концевых групп ПЭГ в изученных условиях. Для моделирования вклада полимерной цепи-носителя в катализ использовали те же ПЭГ, а также низкомолекулярные эфиры – диглим и тетраглим. В случае ПЭГ 2000 с целью проверки возможного влияния концевых групп OH на кинетику аминолиза осуществляли блокирование этих групп путем проведения реакции уретанообразования с избытком хлоргексилизоцианата. Продукт реакции (ПЭГ 2000-Cl) после переосаждения не содержал, по данным ИК-спектроскопии, концевых групп OH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены типичные концентрационные зависимости эффективной катализической константы скорости аминолиза в присутствии полимерных катализаторов на основе ПЭГ-2000 и ПЭГ-4000, а также их аналогов, не содержащих каталитически активных групп COOH. Видно, что вклад собственно полимерной цепи носителя, играющей роль сольватирующего агента, в ускорение реакции довольно существен. Следует отметить, что концевые OH-группы ПЭГ не влияют на скорость реакции, и кинетические данные в присутствии ПЭГ 2000 и ПЭГ 2000-Cl описываются единой концентрационной зависимостью

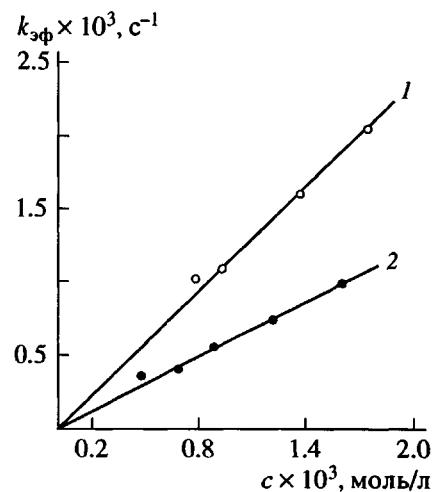


Рис. 1. Зависимости эффективной константы скорости от концентрации катализатора на основе ПЭГ 4000 (1) и его полимерного аналога, не содержащего группы COOH (2).

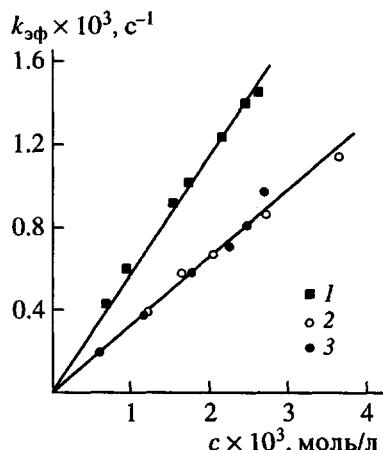


Рис. 2. Зависимости эффективной константы скорости от концентрации катализатора на основе ПЭГ 2000 (1) и его полимерных аналогов, содержащих на концах цепи группы OH (2) и Cl (3).

(рис. 2). Последний факт весьма важен для решения поставленной задачи, так как известно [6], что гидроксилсодержащие соединения (в частности, алифатические спирты) влияют на кинетику реакций аминолиза эфиров, встраиваясь в предреакционные интермедиаты и оказывая тем самым каталитическое содействие акту переноса протона. Это влияние обычно не столь велико и проявляется при достаточно высоких концентрациях групп OH [6], которые в данных условиях даже в случае ПЭГ низкой ММ не достигаются.

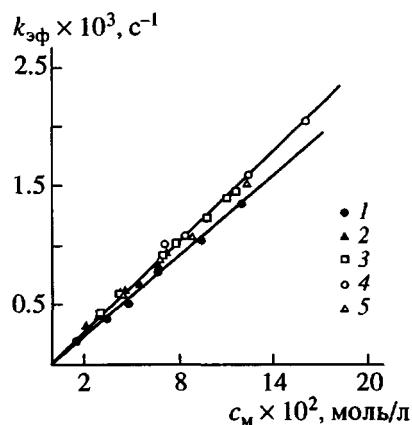


Рис. 3. Зависимости эффективной константы скорости от концентрации катализатора в расчете на число мономерных звеньев в цепи полимерного носителя на основе ПЭГ 300 (1), ПЭГ 1000 (2), ПЭГ 2000 (3), ПЭГ 4000 (4) и ПЭГ 6000 (5).

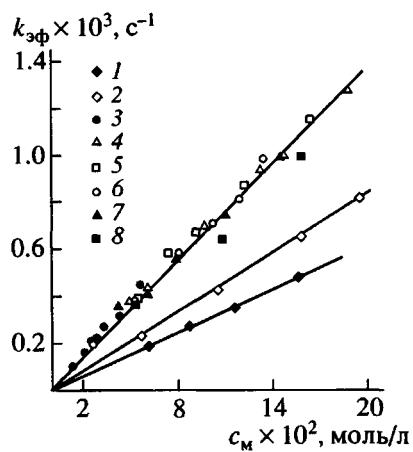


Рис. 4. Зависимости эффективной константы скорости от концентрации моделирующих носитель добавок в расчете на число мономерных звеньев в цепи диглимида (1), тетраглимида (2), ПЭГ 300 (3), ПЭГ 1000 (4), ПЭГ 2000 (5), ПЭГ 2000-Cl (6), ПЭГ 4000 (7) и ПЭГ 6000 (8).

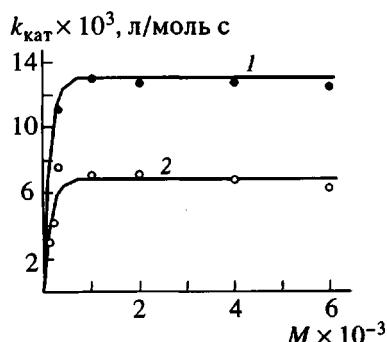


Рис. 5. Связь между $k_{\text{кат}}$ и молекулярной массой ПЭГ. 1 – реакция в присутствии катализатора на основе ПЭГ с концевыми группами COOH , 2 – вклад полимерной цепи носителя в катализ.

На рис. 3 данные о катализической активности исследуемых полимерных катализаторов представлены в виде зависимости $k_{\text{3ф}}$ от концентрации мономерных звеньев ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) носителя c_m в растворе. Начиная с ММ цепи носителя ~ 1000 , катализическая активность концевых групп катализатора оказывается одинаковой. Вклад собственно полиоксиэтиленовой цепи в ускорение реакции с точностью до ошибки эксперимента также примерно одинаков в том же интервале ММ (рис. 4), и лишь в присутствии добавок с $M < 300$ (диглим, тетраглим) скорости аминолиза ниже. Естественно, что при одинаковом значении c_m тетраглим, содержащий в своем составе четыре оксиэтиленовых звена, оказывает больший эффект на скорость реакции, чем диглим, имеющий в своем составе два таких звена.

Наиболее наглядно влияние длины цепи полимерного катализатора на катализическую активность концевой группы видно из рис. 5, на котором приведены зависимости $k_{\text{кат}} = k_{\text{3ф}}/c_m$ (л/моль с) от молекулярной массы ПЭГ. Вклад полимерной цепи в катализ перестает зависеть от длины цепи носителя, начиная с $M \sim 800-1000$. Эти данные показывают, что для создания оптимального молекулярного окружения предреакционного комплекса при бифункциональном катализе реакции аминолиза эфиров в растворе достаточно ~ 20 мономерных звеньев в цепи полимерного носителя полиэфирной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. М.: Мир, 1964.
- Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Киев.: Наукова думка, 1984.
- Левина М.А., Тигер Р.П., Птицына Н.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1793.
- Hogon J.C., Gandom R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 7. С. 722.
- Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высшая школа, 1977.
- Берлин П.А., Тигер Р.П., Филиппова И.С., Левина М.А., Джапаридзе Н.Н., Картьвельшивили Т.М., Кацарава Р.Д., Энтелис С.Г. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 9. С. 21–40.

**Interplay between the Catalytic Activity
of a Terminal Carboxyl Group and the Chain Length
of Polymeric Carrier in Ester Aminolysis**

N. V. Ptitsyna, R. P. Tiger, and S. G. Entelis

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

Abstract—The kinetics of aminolysis of *n*-nitrophenyl acetate in the presence of soluble polymeric catalysts based on PEGs containing terminal carboxyl groups was studied. The relationship between the catalytic activity of the terminal group and the chain length of polymeric carrier was established, and the contribution of a carrier to an additional acceleration of the reaction associated with autosolvation of the prereaction complex was determined.