

Beitrag zum Mechanismus der Äthylenoxydpolymerisation an Phenol*

Von
O. Bobleter

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck

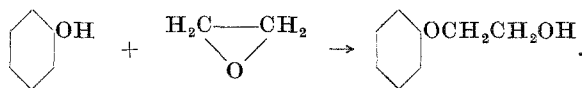
Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 13. April 1956)

Durch Absorption des unverbrauchten Äthylenoxyds wurde der Umsatz der Äthylenoxydpolymerisation an das Kopfmolekül Phenol gemessen. Bei der Gegenüberstellung dieser Werte mit den früher durch fraktionierte Destillation gewonnenen stellte sich eine sehr gute Übereinstimmung heraus. Um den Mechanismus der Reaktion genauer beschreiben zu können, wurden auch Meßreihen mit Dimethylanilin als Katalysator durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei der Einmol-Umsatzgrenze kein Sprung in der Umsatz-Zeit-Kurve auftritt, sondern diese durchgehend geradlinig verläuft. Für die verwendeten Konzentrationsbereiche kann $d[\text{Phenol}]/dt = d[\text{Äthylenoxyd}]/dt = k \cdot [\text{Katalysator}]$ als Reaktionsgleichung angegeben werden. Für 60°C liegen die Geschwindigkeitskonstanten bei zirka 0,2 Min.⁻¹ und die Aktivitätsenergie der Bruttoreaktion beträgt 16 kcal.

Einleitung

Es wurde bereits in früheren Arbeiten^{1, 2} die Kinetik der Anlagerung von Äthylenoxyd an das Kopfmolekül Phenol mit Natriumphenolat als Katalysator untersucht und gezeigt, daß sich zuerst nur ein Mol Äthylenoxyd anlagert, daß sich also in der ersten Stufe nur Monoglykolmonophenyläther bildet:

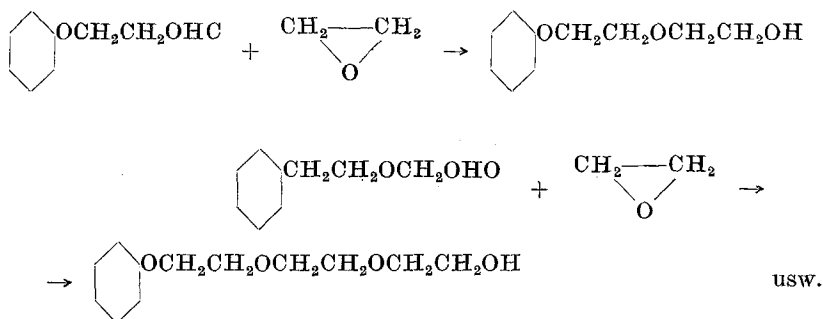


* Zum Teil anlässlich der Generalversammlung des Vereines Österr. Chemiker im September 1954 in Klagenfurt vorgetragen.

¹ F. Patat, E. Cremer und O. Bobleter, Mh. Chem. 83, 322 (1952).

² F. Patat, E. Cremer und O. Bobleter, J. Polymer. Sci. 12, 489 (1954).

Miller und Mitarbeiter³ hatten auch bei sehr hohen Temperaturen (190 bis 270° C) gefunden, daß der erste Schritt der Äthylenoxydanlagerung zum Monoglykolphenyläther führt. Geht man von Monoglykolmonophenyläther aus, so tritt eine gleichzeitige Abreaktion zu höheren Produkten auf:



Während wir früher die Reaktion durch Bestimmung der Produkte mittels fraktionierter Destillation untersucht haben, wird in der vorliegenden Arbeit (siehe auch ²) nach Absorption des unverbrauchten Äthylenoxydes das in der Probe polymer verbleibende Äthylenoxyd zurückgewogen und dadurch bestimmt. Darüber hinaus wird auch Dimethylanilin als Katalysator verwendet, um kinetische Vergleiche anstellen zu können und damit auch die Wirkungsweise eines anderen Katalysators der Untersuchung zuzuführen.

Versuchsführung

Es wurden kleine ungefähr birnenförmige Glaskölbchen (im Mittel 25 bis 30 ccm Inhalt) als Reaktionsgefäße verwendet. Nach Einführung des Katalysator-Phenolgemisches und der entsprechenden Äthylenoxydmenge wurde das Kölbchen durch Abschmelzen verschlossen und im Thermostaten der entsprechenden Reaktionstemperatur ausgesetzt. Im Anschluß daran wurden nach der gewünschten Reaktionszeit die Gefäße zur Abstopfung der Reaktion abgekühlt und an der mittleren Einschnürung abgesprengt. Konz. Schwefelsäure entzog dann in einem Exsikkator dem Reaktionsgemisch das nicht umgesetzte Äthylenoxyd, wonach die Gesamtreaktionsmenge zurückgewogen werden konnte. In Blindversuchen wurde die Absorption des freien Äthylenoxydes unter den gegebenen Bedingungen bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß das nicht umgesetzte Äthylenoxyd in 24 Stdn. quantitativ dem Reaktionsgemisch entzogen war. Nach dieser Zeit wird langsam auch vorhandenes Phenol, Monoglykolphenyläther, Diglykolphenyläther usw. absorbiert, doch verläuft die Absorptionszeitkurve bei diesem Zeitpunkt so flach, daß auch beim Unterbrechen der Absorption zu einem etwas früheren oder späteren Zeitpunkt kein wesentlicher Fehler resultiert.

³ A. S. Miller, B. Bann und R. D. Thrower, J. Chem. Soc. London 1950, 3623.

Es wurden dieselben Reaktionsstoffe verwendet, wie sie in der zitierten Arbeit¹ beschrieben sind. Der Natriumphenolat-Katalysator wurde durch einen direkten Ansatz von Na-Metall in Phenol überprüft. Damit sind drei verschiedene Natriumphenolat-Katalysatoren zum Einsatz gekommen, die quantitativ dieselben Umsätze bewirkten.

Als (N,N)-Dimethylanilin wurde eine p. a.-Substanz verwendet. Als Reaktionseinsätze wurde etwa 0,5 bis 1 g Phenol mit zirka 1% Katalysator und 150 bis 200 Gew.-% Äthylenoxyd (auf Phenol bezogen) eingewogen.

Versuchsergebnisse

Ein Vergleich der mit den zwei verschiedenen Analysenmethoden untersuchten und durch Na-Phenolat katalysierten Reaktion ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Umsatzwerte (Abb. 1). Die Reaktion

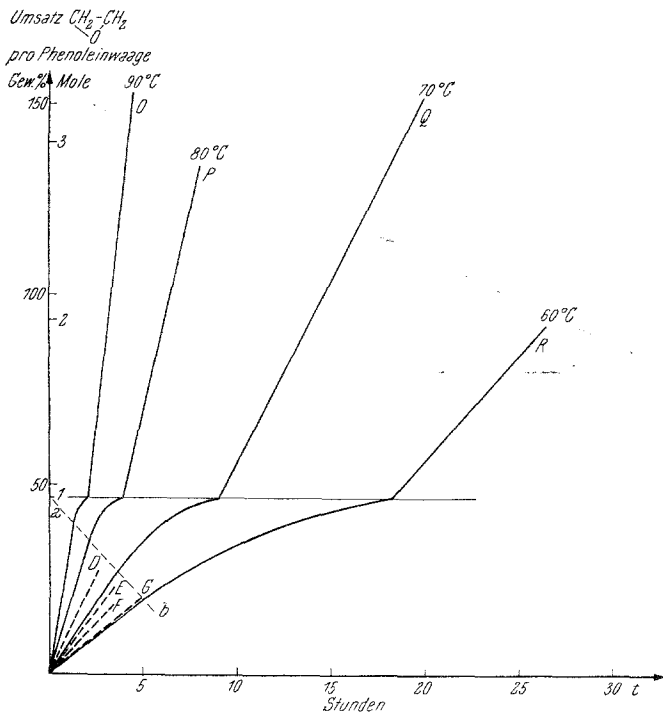


Abb. 1. Umsatz von Äthylenoxyd in Abhängigkeit von der Zeit. Na-Phenolat als Katalysator

D: 70° C, 1,30 Gew.-% C_6H_5ONa als Katalysator

E: 70° C, 0,85 „ „ „ „

F: 60° C, 1,30 „ „ „ „

G: 68° C, 0,61 „ „ „ „

(G ad corr. in ¹)

O: 90° C, 0,98 Gew.-% C_6H_5ONa als Katalysator

P: 80° C, 0,98 „ „ „ „

Q: 70° C, 0,98 „ „ „ „

R: 60° C, 0,98 „ „ „ „

(Gewichtsproz. Katalysator sind auf Einwaage Phenol + Katalysator bezogen)

konnte über einen weiteren Bereich verfolgt werden, als bei den früheren Messungen. In Richtung auf den 1-Mol-Umsatz fällt die Umsatz-Zeitkurve von ihrer anfänglichen Gradlinigkeit ab. Bei nicht zu geringen Katalysatorkonzentrationen kann nach einer gewissen Reaktionszeit eine starke Trübung festgestellt werden, die im späteren Reaktionsverlauf wieder verschwindet. Diese entstehende Trübung kann als Ausfallen des Natriumphenolatkatalysators bei den durch die Reaktion

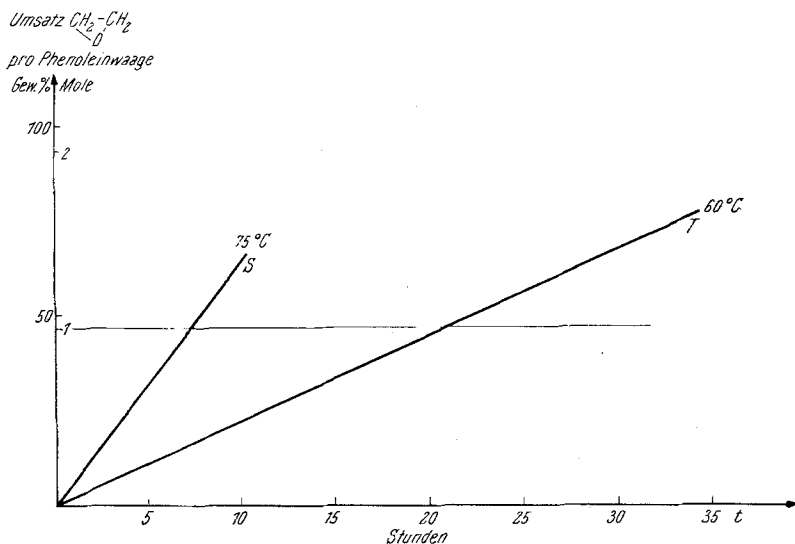


Abb. 2. Umsatz von Äthylenoxyd in Abhängigkeit von der Zeit. Dimethylanilin als Katalysator
 S: 75° C, 0,71 Gew.-% Dimethylanilin als Katalysator
 T: 60° C, 0,71 „ „ „ „ „ „
 (Gewichtsproz. Katalysator sind auf Einwaage Phenol + Katalysator bezogen)

geänderten Lösungsbedingungen verstanden werden, was wiederum den Abfall in der Umsatzkurve deutet. Die Linie *a - - - b* gibt die Grenze des gradlinigen Umsatzverlaufes an. Nach dem ersten angelagerten Mol Äthylenoxyd verläuft die Umsatz-Zeitkurve wieder geradlinig weiter. Es bilden sich dann die verschiedenen höher polymeren Produkte, während in der 1. Stufe nur Monoglykolmonophenyläther entsteht.

In weiteren Ansätzen wurde Dimethylanilin als Katalysator eingesetzt. Abb. 2 gibt die Resultate dieser Messungen wieder. Als wesentlicher Unterschied gegenüber der mit Na-Phenolat katalysierten Reaktion ergab sich das Fehlen des Sprunges bei der 1. Molgrenze. Die Umsatzgrößen sind in beiden Reaktionen überraschenderweise wenig voneinander verschieden.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Äthylenoxydanlagerung läuft über einen Carboniumionen-Mechanismus. Im wäßrigen Medium wurde von *Brönsted*⁴ die neutrale und säurekatalysierte Anlagerung gemessen. In einem verhältnismäßig engen Bereich fand er die Reaktion von der OH-Ionenkonzentration unabhängig. Von *Lichtenstein*⁵ wurde jedoch festgestellt, daß auch eine starke OH-Ionenabhängigkeit den Äthylenoxydumsatz bestimmt. Er konnte dabei zeigen, daß die Wasseranlagerung an das Äthylenoxyd ihrem Charakter nach zwischen der Äther- und Esterverseifung liegt. Für Ester- und Amidhydrolyse wird das Verhältnis der basen- zur säurekatalysierten Reaktion $K_{\text{OH}^-}/K_{\text{H}^+}$ zu etwa 10^4 gefunden. Bei Äthylenoxyd resultiert 10^{-2} , während normale Äther auf Grund ihrer rein säurekatalysierten Verseifung eine Zahl mit sehr hohen negativen Exponenten liefern müssen. Von den beiden Autoren wurde bei allen (neutralen, säure- und basenkatalysierten) Reaktionen ein Salzeffekt festgestellt. Auch in unserer früheren Arbeit (Tabelle 1¹) erwies sich der Umsatzanstieg etwas größer, als er entsprechend einem direkt proportionalen Ansteigen mit der Katalysatorkonzentration zu erwarten wäre. Für dieses geringfügige Abweichen von der Formel $d[(\text{OH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})]/dt = K [\text{Katalysator}]$ ist dementsprechend auch ein Salzeffekt verantwortlich zu machen.

Lichtenstein bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Äthylenoxyd-Katalysator-Konzentration (inklusive einer geringen Korrektur für spontane H_2O -Addition und Salzeffekt) bei $70,3^\circ \text{C}$ zu $0,366 \text{ (l mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$. Wir fanden in konzentrierter Äthylenoxyd-Phenol-Lösung, also unter sehr veränderten Bedingungen, Umsätze, die in derselben Größenordnung liegen.

*Brönsted*⁴ zeigte, daß die anionische Anlagerungsgeschwindigkeit für das Äthylenoxyd bei 20°C innerhalb von zwei Zehnerpotenzen liegt: $k_{\text{J}^-} = 6,0 \cdot 10^{-2}$, $k_{\text{Essigsäure} + \text{Acetat}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ und $k_{\text{Cl}^-} = 6,9 \cdot 10^{-4}$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Die Basenkatalyse nimmt, unter Berücksichtigung der *Lichtensteinschen* Versuche, mit $k_{\text{OH}^-} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) einen Mittelwert ein. Alle diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Geschwindigkeiten der anionischen Anlagerung an das Äthylenoxyd in ihrer Abhängigkeit von Substanz und Lösungsmittel keine sehr bedeutenden Unterschiede aufweist.

Die Aktivierung des Äthylenoxydes erfolgt durch stark ionogene Verbindungen oder Ionen. Dieser Aktivierungsvorgang wird langsam und daher zeitbestimmend sein, während die Abreaktion mit dem Anion

⁴ J. N. *Brönsted*, M. *Kilpatrick* und M. *Kilpatrick*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 428 (1929).

⁵ H. J. *Lichtenstein* und G. H. *Twigg*, Trans. Faraday Soc. **44**, 905 (1948).

sehr rasch verläuft⁶. Darüber hinaus wird nicht immer das aktivierende Anion mit dem Äthylenoxyd abreagieren, sondern es kann auch ein anderes Anion mit bevorzugter Reaktionswahrscheinlichkeit sich zur entsprechenden Verbindung anlagern.

Die mit Dimethylanilin angesetzten Versuche ergaben, daß auch diese Reaktion in den Bereich anionischer Anlagerungen paßt. Die Verdrängung des aktivierenden Dimethylanilins durch Phenoxy- und Alkoxygruppen und deren Abreaktion geschieht von beiden Gruppen in annähernd demselben Maße, so daß keine Stufe (Abb. 2) nach der Einmolgrenze mehr auftritt.

Versuche mit tertiärem Amin, Propylenoxyd und Alkohol wurden von *H. Chitwood* und *B. T. Freure*⁷ durchgeführt und zeigten sowohl dieselben Reaktionsprodukte sowie vergleichbare Ausbeute mit den Ansätzen, die durch NaOH und NaOC₂H₅ katalysiert wurden.

Äthylenoxyd, Wasser und Trimethylamin geben⁸ im Einschlußrohr die starke Tetrammoniumbase Cholin [(CH₃)₃NCH₂CH₂OH]OH. Da mit Feuchtigkeitsspuren die entsprechende Tetrammoniumbase des Dimethylanilins entstehen könnte, wurden Ansätze von Dimethylanilin, Äthylenoxyd und Wasser in ätherischer Lösung bei 20 und 50° C gemacht, die negativ verliefen. Bei den Versuchsbedingungen, die für unsere kinetischen Versuche angewendet wurden, entsteht jedoch in einer Nebenreaktion in geringer Menge eine starke Base.

Da die Annahme, daß sich das Äthylenoxyd mit dem Katalysator zu einem aktivierten Komplex verbindet, naheliegt, wurden einige UV-Absorptionsspektren aufgenommen.

Aus Analogiegründen zu den Arbeiten von *Hiroshi Tsubomura*⁹, der die Wirkung der H-Bindung auf die OH-Bande des Phenols im Infrarot-Absorptionsgebiet bei der Einwirkung verschieden polarer Verbindungen mißt, war für unsere Versuche kaum eine Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums zu erwarten. In der erwähnten Arbeit wurde z. B. ein Maximum der Phenol-OH-Bande von 3360 cm⁻¹ bei Anwesenheit von Äthyläther gemessen, während 3480 cm⁻¹ für das Maximum bei Acetonitrilzugabe erhalten wurde. Wenn sich die zwischenmolekulare Bindung des zyklischen Äthers Äthylenoxyd an den Katalysator (z. B. Dimethylanilin) unter ähnlicher Energiegröße abwickelt, wie sich dies bei Äthern und anderen Verbindungen zu Phenol abspielt, so genügt dieser Betrag nicht, um im UV-Gebiet eine Absorptionsmaximumverschiebung hervorzurufen. Es war also höchstens eine Veränderung in

⁶ Z. B. *C. K. Ingold*, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. London: G. Bell and Sons Ltd. 1953.

⁷ *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 680 (1946).

⁸ *A. Wurtz*, *A. Spl.* **6**, 201 (1868).

⁹ *Hiroshi Tsubomura*, *J. Chem. Physics* **23**, 2130 (1955).

der Höhe des Absorptionsmaximums zu erwarten. Abb. 3 gibt die UV-Absorptionsmeßwerte in alkohol. Lösung (I) und unter Zugabe von Äthylenoxyd (II) wieder. Dabei zeigt sich, daß das Absorptionsmaximum keine Verschiebung in Richtung anderer Wellenlängen aufweist. Ein kleiner Unterschied in der Höhe des Maximums wurde gefunden. Dieser ist aber zu gering, um als Beweis für die Existenz einer Zwischenverbindung herangezogen zu werden.

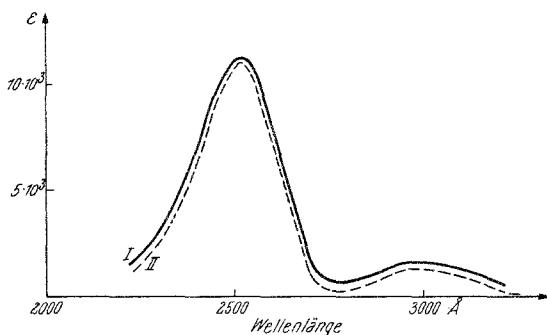


Abb. 3. Absorptionskurve des (N,N)-Dimethylanilins in alkohol. Lösung

I: Dimethylanilin in Alkohol
II: Dimethylanilin in Alkohol + Äthylenoxyd

Es ist durchaus denkbar, daß im Sinne *Ingolds*⁶ die langsame Aktivierungsreaktion und schnelle Abreaktion des Äthylenoxydes die Konzentration der zu erwartenden Zwischenverbindungen so klein halten, daß ihr analytischer Nachweis außerordentlich schwierig ist.

Da bei verhältnismäßig großem Äthylenoxydüberschuß gearbeitet wurde, läßt sich die Reaktion von letzterem unabhängig mit der Gleichung

$$d[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})]/dt = k [\text{Katalysator}] \quad (1)$$

beschreiben. In Tabelle 1 sind die mit verschiedenen Katalysatoren gemessenen Reaktionsdaten zusammengestellt.

Tabelle 1

Temp. °C	Katalysator	Reaktions- geschwindigkeit Konstante (min ⁻¹)	Aktivie- rungs- energie keal	Bemerkung
60	Natriumphenolat	$k = 0,186$	15,8	linearer Teil der I. Stufe
60	Natriumphenolat	$k = 0,263$	16,4	II. Stufe
60	(N,N)-Dimethylanilin .	$k = 0,146$	16,2	—

Die Geschwindigkeitskonstanten sind etwas verschieden, die Aktivierungswärmen aber innerhalb der Fehlergrenze gleich. In Anbetracht der Ähnlichkeit aller anionischen Anlagerungen an das Äthylenoxyd sind diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Versuchen anderer Autoren.

Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* bin ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen und Frl. *M. Kniepmeyer* für die Mithilfe bei den Messungen zu herzlichem Danke verpflichtet.