

Ueber die spezielle Reaktionsfähigkeit der beiden Endgruppe von langer Kette

von R. SENZU und O. ASAYAMA

(Eingegangen am 25. Dezember, 1951)

Einleitung

Bei der Hydrolyse von Polysacchariden z. B. der Cellulose,⁽¹⁾ der Stärke,⁽²⁾ des Inulins⁽³⁾ und des Lävans⁽³⁾ nehmen die nach der monomolekularen Gleichung berechneten Reaktionskonstanten mit dem Spaltungsgrad zu. Dieser Vorgang ist auch bei der Abspaltung des Polyesters bemerkbar. In früheren Untersuchungen über die Polyesterung von zweibasischen, organischen Säuren und zweiwertigen Alkoholen teilte P. J. Flory⁽⁴⁾ mit, dass der Polymerisationsgrad keinen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit hat. Diese empirischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die beiden Endgruppen von langer Kette eine spezielle Eigenschaft besitzen. Bedauerlicherweise ist es jedoch bisher niemanden gelungen, die speziellen Eigenschaften der beiden Endgruppen von langer Kette unmittelbar zu bestätigen. Will man diese Frage lösen, so ist es am einfachsten, die Verseifungsgeschwindigkeit von Polyäthylenglykol-diacetat, das nur an beiden Enden der langen Kette die funktionellen Gruppen besitzt, mit derselben von β -Methoxyäthylacetat zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurden die Untersuchungen über die alkalischen Verseifungen von Polyäthylenglykol-diacetat und β -Methoxyäthylacetat unternommen.

Herstellung von Versuchsmaterialien

β -Methoxyäthylacetat. — β -Methoxyäthylacetat wurde nach M. H. Palomaa⁽⁵⁾ aus Äthylenglykolmonooäthyläther und Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin dargestellt. Der Siedepunkt, 145°C.

Polyäthylenglykol-diacetat. — Das Polyäthylenglykol-dihydrat wurde nach H. Staudinger⁽⁶⁾ durch Polymerisation des Äthylenoxydes dar-

gestellt. 15 g. des betreffenden Polyäthylenglykol-dihydrates wurden mit 100 cc. Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde die Hauptmenge Anhydrid im Vakuum abdestilliert. Die höhermolekularen Diacetate wurden durch wiederholtes Umfällen erhalten. Das Molekulargewicht wurde nach Rast bestimmt. Molekulargewicht 2440, Polymerisationsgrad 55.

Versuchsordnung

Die Verseifung wurde in der üblichen Weise vorgenommen. In einem Meyerschen Kolben wurde eine bestimmte Menge von 0.1 N NaOH, die durch Verdünnung von 1 N Lauge mit kohlensäurefreiem Wasser in Messkolben dargestellt wurde, auf die gewünschte Temperatur im Thermostaten vorgewärmt. In einem anderen Meyerschen Kolben wurde dann die wässrige Lösung einer abgewogenen Menge Ester hergestellt und ebenfalls vorgewärmt. Zur Zeit $t=0$ wurden dann die beiden Lösungen unter Rühren gemischt. Der Kolben wurde durch einen Gummistopfen verschlossen. Zum Zweck der Titration wurde stets eine bestimmte Menge der Lösung in 15 cc. 0.05110 N HCl hinzugefügt und dann die Menge von überschüssigen Säuren mit Phenolphthalein zurücktitriert. Die Konzentrationen des Esters und des Alkalis und die zeitlichen Änderungen sind in den Tabellen stets in cc. von Salzsäure angegeben.

Empirische Ergebnisse

Die Reaktionskonstante in den Tabellen wurden nach der folgenden bimolekularen Gleichung berechnet

$$K = \frac{\log a + \log(a_0 - a_\infty) - \log a_0 - \log(a - a_\infty)}{0.4343 a_\infty (t - t_0)}$$

Als Einheitskonzentration wurde jedoch durchweg, um die verschiedenen Konstanten miteinander vergleichen zu können, die 1 N Lösung benutzt. Die Werte für K sind daher mit den entsprechenden Faktoren multipliziert.

Die Tabellen zeigen durch die guten Konstanten der Werte von K , dass die alkalische Verseifung sowohl von Polymer wie auch von Monomer glatt bimolekular verläuft. Die

(1) K. Freudenberg und Mitarbeiter, *Ber.* **65**, 1179 (1932); **66**, 19 (1933); **68**, 2070 (1935); **69**, 1258 (1936); M. L. Wolfrom und L. W. Georges, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 282 (1937).

(2) K. Meyer, H. Hopff und H. Mark, *Ber.* **62**, 1103 (1929); K. Freudenberg, *Ber.* **69**, 1258 (1936).

(3) H. Hibbert und E. G. V. Percival, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3995 (1930); S. Knoop, *Ann.* **504**, 26 (1933); **520**, 34 (1935).

(4) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3384 (1939).

(5) M. H. Palomaa, *Ber.* **71**, 480 (1938).

(6) H. Staudinger, *Ber.* **62**, 2395 (1929).

Tabelle 1

Die Verseifung von β -Methoxyäthylacetat bei 10°C. (Konzent. des Esters=0.01663 (mol/l.))

Zeit in Sek. ($t-t_0$)	Neutralisierte cc. N/20 HCl für 25 cc. Lös. (a)	$K(\text{mol/cc.})^{-1}$ Sek. ⁻¹
0	9.43 (a_0)	
214	8.40	4.39
352	7.43	4.30
699	6.60	4.05
1583	5.28	4.05
2177	3.66	4.10
3060	3.01	4.05
4296	2.52	3.80
∞	1.31 (a_∞)	
Durchschnitt		4.10

Tabelle 2

Die Verseifung von β -Methoxyäthylacetat bei 25°C. (Konzent. des Esters=0.01603 (mol/l.))

Zeit in Sek. ($t-t_0$)	Neutralisierte cc. N/20 HCl für 25 cc. Lös. (a)	$K(\text{mol/cc.})^{-1}$ Sek. ⁻¹
0	9.75 (a_0)	
60	7.90	13.6
119	6.80	13.2
187	5.96	13.2
361	4.54	12.4
602	3.55	12.2
902	2.85	12.3
1439	2.33	11.4
2577	1.86	10.5
3418	1.70	10.3
∞	1.44 (a_∞)	
Durchschnitt		12.3

Tabelle 3

Die Verseifung von Polyäthylenglykoldiacetat bei 10°C. (Konzent. der Estergruppe=0.01630 (mol/l.))

Zeit in Sek. ($t-t_0$)	Neutralisierte cc. N/20 HCl für 25 cc. Lös. (a)	$K(\text{mol/cc.})^{-1}$ Sek. ⁻¹
0	8.10 (a_0)	
175	6.56	5.21
345	5.99	4.05
589	4.88	4.40
1457	3.20	4.23
3193	2.02	3.93
5810	1.36	3.78
9650	0.93	3.87
∞	0.37 (a_∞)	
Durchschnitt		4.21

genügende Übereinstimmung der K -Werte von Polymer mit denen von Monomer ist von grosser Bedeutung. In der Regel lässt sich

Tabelle 4

Die Verseifung von Polyäthylenglykoldiacetat bei 25°C. (Konzent. der Estergruppe=0.01490 (mol/l.))

Zeit in Sek. ($t-t_0$)	Neutralisierte cc. N/20 HCl für 20 cc. Lös. (a)	$K(\text{mol/cc.})^{-1}$ Sek. ⁻¹
0	6.23 (a_0)	
68	5.24	12.9
104	4.74	14.2
159	4.28	13.6
338	3.30	12.8
580	2.63	11.9
878	2.01	12.6
1424	1.56	11.9
2137	1.20	12.2
2980	1.09	10.3
∞	0.61 (a_∞)	
Durchschnitt		12.5

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch folgende Arrheniussche Gleichung darstellen.

$$K = A \cdot \exp(-E/RT)$$

Wenn man von der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante nach der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungsenergie und den sterischen Faktor berechnet, so erhält man die in der Tabelle 5 angegebenen Werte.

Tabelle 5

Die kinetischen Daten der alkalischen Verseifungen von β -Methoxyäthylacetat⁽¹⁾ und Polyäthylenglykoldiacetat⁽²⁾

Substanz	$K(\text{mol/cc.})^{-1}$ Sek. ⁻¹		E (kcal.)	$A \times 10^{15}$	ΔS^* (cal.)	ΔF^* (kcal.)
	10°C.	25°C.				
1	4.21	12.5	12.81	1.90	-10.5	15.95
2	4.10	12.3	12.71	1.50	-10.8	15.95

Die freie Aktivierungsenergie (ΔF^*) und die Aktivierungsentropie (ΔS^*) wurden nach der folgenden Eyringschen Gleichung berechnet.

$$K = \kappa' \cdot kT/h \cdot \exp(\Delta S^*/R) \exp(-\Delta H^*/RT),$$

$$(\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^*).$$

Dass E , A , ΔF^* und ΔS^* von Polymer mit denselben von Monomer gut übereinstimmen, bedeutet, dass die Verseifungsmechanismen von beiden Ester ganz identisch sind. Nach bisherigen Untersuchungen nimmt die Reaktionsfähigkeit mit dem zunehmenden Molekulargewicht ab. Bei solcher Reaktion, bei der sich nur die beiden Endgruppen beteiligen, kann man jedoch annehmen, dass die Reaktionsfähigkeit bei hochmolekularen und niedermolekularen Stoffen keinen Unterschied

aufweist. Früher teilte P. Flory⁽⁴⁾ mit, dass bei Polyesterung von zweibasischen, organischen Säuren und zweiwertigen Alkoholen die Reaktionskonstanten stets konstant sind. Diese Ergebnisse bedeuten, dass das Molekulargewicht keinen Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit hat. Diese Tatsache wird zwar schwer durch die heutzutage am weitesten verbreiteten Anschauungen aufgeklärt, dass mit Zunahme des Molekulargewichtes die Reaktionsfähigkeit abnehme, aber ist unter Berücksichtigung unserer Ergebnisse leicht verständlich, denn die von P. Flory behandelten Reaktionen sind diejenigen, an denen sich nur die beiden Endgruppen von langer Kette beteiligen.

Zusammenfassung

Um die spezielle Reaktionsfähigkeit der

beiden Endgruppen von langer Kette festzustellen, wurden die Untersuchungen über die alkalischen Verseifungen von β -Methoxyäthylacetat und Polyäthylenglykol-diacetat, das an dem beiden Enden von langer Kette die funktionellen Acetylgruppen besitzt durchgeführt. Die Reaktionsfähigkeit der beiden Endgruppen von langer Kette stimmt nicht nur in Reaktionskonstante, sondern auch in Aktivierungsenergie und sterischen Faktor mit denen von Monomer überein. Mindestens bei solcher Reaktion, an der sich nur die beiden Endgruppen beteiligen, kann man annehmen, dass die Reaktionsfähigkeit bei den hochmolekularen und niedermolekularen Stoffen keinen Unterschied aufweist.

*Institut für Wissenschaft und Industrie,
Kyushu Universität, Fukuoka*