

Соединения титана как катализаторы реакций этерификации и переэтерификации

М.И.Силинг, Т.Н.Ларичева

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С.Петрова
111024 Москва, Перовский проезд, 35, факс (095) 273–2958

Систематизированы и обсуждены литературные данные об активности и селективности титаносодержащих катализаторов реакций этерификации и переэтерификации. Показано влияние природы лигандов и состава среды на активность катализаторов. Селективность катализа рассмотрена с позиций теории передачи информации. Библиография — 61 ссылка.

Оглавление

I. Введение	296
II. Основные группы титаносодержащих катализаторов	297
III. Активность титаносодержащих катализаторов	297
IV. Селективность титаносодержащих катализаторов	300
V. Активность и селективность титаносодержащих катализаторов с точки зрения теории передачи информации	301

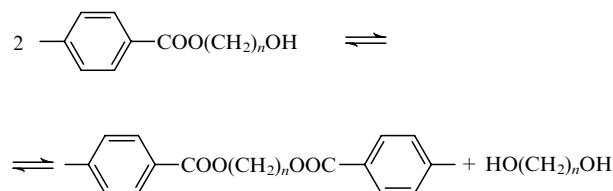
I. Введение

Этерификацию карбоновых кислот изучают уже 130 лет. Эту реакцию можно отнести к классическим объектам физической органической химии периода ее становления. Ее исследование связано с такими именами как Бертло, Оствальд, Меншуткин, Гульдберг, Вааге и др.¹ Реакции этерификации и переэтерификации занимают важное место в промышленном органическом синтезе, они широко используются для производства растворителей, душистых веществ, полимеров и пластификаторов.

Традиционно для ускорения реакции этерификации применяют сильные протонные кислоты, которые являются активными и дешевыми катализаторами, не лишенными, однако, и существенных недостатков. Среди последних отметим их невысокую селективность, обусловленную способностью протонных кислот ускорять многие побочные реакции, необходимость нейтрализации катализатора и очистки значительного количества сточных вод, коррозионное воздействие на аппаратуру.^{2,3} Это стимулировало поиск новых катализаторов реакций этерификации и переэтерификации, в качестве которых был предложен широкий круг органических и неорганических соединений различных металлов. Среди них особое место занимают соединения титана. Высокая активность и селективность титаносодержащих катализа-

торов, их хорошая растворимость, отсутствие при их использовании кислых сточных вод, вызывающих коррозию аппаратуры, послужили причинами значительного распространения этих катализаторов в промышленной практике. Соединения титана используют в качестве катализаторов синтеза сложноэфирных пластификаторов, главным образом диоктилфталата^{3–5} и полиалкилентерефталатов — полимеров, нашедших широкое применение в производстве синтетических волокон, пленок, конструкционных материалов.^{5–8}

Основное внимание в настоящем обзоре уделено титаносодержащим катализаторам, используемым при получении полиалкилентерефталатов (ПАТФ) в реакциях этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем, бутиленгликолем и другими диолами; переэтерификации диолами диметилтерефталата (ДМТ) и в так называемой реакции поликонденсации.



Последнюю также можно рассматривать как реакцию переэтерификации, происходящую в результате взаимодействия двух полимерных молекул, одна из которых играет роль сложного эфира, а вторая — спирта. Следует заметить, что закономерности катализа соединениями титана, проявляющиеся в указанных реакциях, сохраняют свое значение и для многих других реакций этерификации и переэтерификации.

Основное внимание в обзоре уделено активности и селективности титаносодержащих катализаторов. Вопросы кинетики и механизма рассматриваемых реакций затрагиваются

М.И.Силинг. Доктор химических наук, профессор, начальник сектора НИИПМ. Область научных интересов: катализ, физико-химические основы поликонденсации, методы математического моделирования и информатики в химии.

Т.Н.Ларичева. Научный сотрудник того же института. Область научных интересов: кинетика и катализ, синтез полимеров.

Дата поступления 1 августа 1995 г.

лишь в связи с обсуждением отдельных данных об активности и селективности. В то же время в обзоре освещены нетрадиционные подходы к механизму каталитического действия соединений титана, основанные на использовании теорий управления и информации.

II. Основные группы титансодержащих катализаторов

В нашу задачу не входит рассмотрение многочисленных патентов, в которых описано применение разнообразных соединений титана как катализаторов реакций этерификации и перэтерификации. Такие данные представлены в работах^{2–7,9}. Мы ограничимся лишь классификацией катализаторов по их химическому составу. По этому признаку титансодержащие катализаторы можно разделить на органические, неорганические, смешанные и сложные.

К органическим катализаторам реакций этерификации и перэтерификации, как правило, относят соединения, содержащие связь $Ti-OR$ (R — органический радикал). Среди них наибольшее распространение получили тетраалкилтитанаты (алкилортотитанаты, алкогولات титана, алкоксиды титана) $Ti(OR)_4$, где $R = Et, Pr^i, Bu$. В качестве катализаторов предложено также использовать титановые соли ароматических или алифатических карбоновых и дикарбоновых кислот (формиаты, бензоаты, оксалаты), титановые соли полиакриловой кислоты и полиметакрилата, титанаты общей формулы $Ti[O(CH_2CH_2O)_nH]_4$, где $n = 2, 3, 4$, получаемые взаимодействием бутилортотитаната с соответствующим гликолем, бис(хелат)бис(гидрокси-алкилокси)титанаты и бис(хелат)бис(олигоэфир)титанаты, где хелат — остаток таких хелатирующих соединений как ацетилацетон, дибензоилметан, 8-оксихинолин, этилсалицилат. Имеются указания на возможность применения различных олиготитанатов, например, соединений общей формулы $RO[Ti(OR)_2O]_nR$, где $n = 2–20$, $R = H, Et$ и/или Pr^i и/или Bu .

Из неорганических титансодержащих катализаторов назовем прежде всего гексафтортитанаты $M_x(TiF_6)_y$, где M — щелочные и щелочноземельные металлы, а также цинк, сурьма и аммоний. Имеются данные об использовании оксидов и гидроксидов титана, ортотитановой кислоты и ее солей.

К смешанным титансодержащим катализаторам относятся органические соединения, в состав которых, наряду с кислородом (связь $Ti-O$) входят атомы других металлов или таких элементов как галогены, Si, S, P, N. Примером подобных соединений служат гексаалкоксиортотитанаты металлов $MH[Ti(OR)_6]$ и $M'[Ti(OR)_6]$, где M — щелочной металл, M' — щелочноземельный, R — алкильный остаток $C_1–C_6$. Описано также применение титановых солей ароматических меркаптосоединений (тиоксин, димеркаптобензол и др.), соединений $M_x[TiO_2 \cdot (C_2O_4)_2]_y$, где M — щелочной или щелочноземельный металл, а также Sb, Sn, Zn, Pb, Co.

В последнее время широкое распространение получили сложные каталитические системы, состоящие из нескольких катализаторов или представляющие собой катализатор с функциональными добавками. Это направление очень перспективно, так как существенно расширяет возможности регулирования активности и селективности катализатора. Основными компонентами сложных катализаторов реакций этерификации и перэтерификации могут быть как органические, так и неорганические соединения титана. Например, предложены каталитические системы на основе тетраалкилтитанатов, содержащие карбоновые кислоты, их соли, алкогولات элементов 3, 4 и 5 групп, органические соединения серы, олова, висмута, сурьмы.

Среди неорганических титансодержащих катализаторов с добавками можно отметить смеси металлического титана с гидридами титана и ацетатом цинка, смеси гексафтортита-

натов щелочных и щелочноземельных металлов с солями Li, Ca, Pb, Zn, Mn алифатических карбоновых кислот.

Приведенные данные иллюстрируют чрезвычайное разнообразие титансодержащих катализаторов реакций этерификации и перэтерификации.

III. Активность титансодержащих катализаторов

1. Сравнение активности титансодержащих и других катализаторов

Более высокая каталитическая активность соединений титана по сравнению с аналогичными соединениями других металлов проявляется, например, в реакциях алкоголиза алкилбензоатов.^{10,11} Некоторые из полученных результатов представлены в табл. I.

Как видно из таблицы, наиболее активны соединения переходных элементов подгрупп титана и ванадия. Энергия активации алкоголиза в присутствии Ti ($46.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) почти в два раза ниже, чем при катализе производными других металлов ($84–105 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Тетрабутилтитанат (ТБТ) как катализатор реакций гептилового спирта с бензойной кислотой и метилбензоатом, т.е. реакций этерификации и перэтерификации, превосходит соединения Zn, Mn и Co.¹²

В реакции перэтерификации 4-гидроксibuтилбензоата при 167°C каталитическая активность дибутиловодилаура, дибутиловодифеноксид, дибутиловооксид и тетрафенилолова была на два порядка ниже активности ТБТ,¹³ причем состав оловоорганических соединений слабо влиял на их каталитическую активность.

В работе¹⁴ было исследовано влияние природы катализатора на кинетику реакции диметилтерефталата с бутиленгликолем при температурах $175–225^\circ\text{C}$ и содержании катализатора 0.16–0.17%. Контроль скорости перэтерификации осуществляли по выделению метанола. В ряду катализаторов $Co(OAc)_2$, $Mn(OAc)_2$, $Ti(OPr^i)_4$ последний обладал наибольшей активностью.

Кинетику этой реакции изучали при молекулярном отношении ДМТ:бутиленгликоль = 1:2.2, концентрации катализатора $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (\text{моль ДМТ})^{-1}$ и температурах $160–240^\circ\text{C}$ в присутствии ацетата цинка, оксида свинца и ТБТ.¹⁵ Максимальная степень превращения была достигнута на титановом катализаторе и составила после 4 ч 98%, в то время как на PbO она равнялась 83, а на ацетате Zn — 75%.

Известно,^{7,16} что в реакции перэтерификации ДМТ этиленгликолем соединения титана проявляют менее высокую каталитическую активность, чем ацетаты цинка, мар-

Таблица 1. Активность различных катализаторов в реакции алкоголиза метилбензоата гептиловым спиртом при 200°C ¹⁰

Катализатор	Концентрация катализатора, мол. %	Константа скорости, мин ⁻¹
Ti(OBu) ₄	0.0190	$1.0 \cdot 10^{-2}$
Zr(OPr ⁱ) ₄	0.0200	$3.0 \cdot 10^{-3}$
Nb(OEt) ₅	0.0189	$2.4 \cdot 10^{-3}$
Ta(OEt) ₅	0.0203	$5.7 \cdot 10^{-3}$
B(OBu) ₃	0.0231	$3.0 \cdot 10^{-4}$
Al(OPr ⁱ) ₃	0.0193	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Sb(OBu) ₃	0.0220	$0.9 \cdot 10^{-4}$
As(OBu) ₃	0.0203	$0.8 \cdot 10^{-4}$

ганца и кобальта, применяемые обычно в промышленной практике.

Из приведенных данных следует, что активность катализаторов в реакции переэтерификации зависит от числа метиленовых групп диола.

Ряд работ посвящен сравнению каталитической активности различных соединений металлов в реакции поликонденсации при синтезе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). В работе¹⁷ была исследована каталитическая активность буюксидов металлов в процессе поликонденсации в тонком слое расплава полимера. При 280°C и концентрации катализатора $3 \cdot 10^{-4}$ моль · (моль бис(гидроксиэтил)терефталата)⁻¹ металлы по каталитической активности располагаются в следующем ряду (в скобках указаны константа скорости, (в г · ммоль⁻¹ · с⁻¹) и степень полимеризации): Zn(2.5, 105) < Al(2.6, 99) < Ge(4.6, 114) < Ti(6.4, 175) < Sn(7.9, 202). В реакции поликонденсации олигоэтилентерефталатов производные титана как катализаторы превосходят также соединения марганца и сурьмы.

При анализе данных об активности катализаторов реакций этерификации и переэтерификации следует учитывать, что константы равновесия рассматриваемых реакций малы — это величины порядка единицы.¹⁸ Поэтому на скорость реакций этерификации и переэтерификации может существенно влиять обратная реакция. Чтобы получить данные о каталитической активности, не искаженные обратной реакцией, приходится ограничиваться измерениями начальных скоростей или проводить процесс в условиях, когда реакция становится практически необратимой благодаря быстрому отводу образующихся продуктов из реакционного объема. При проведении реакций этерификации и переэтерификации с участием низкомолекулярных соединений реализация указанных приемов не встречает особых трудностей. Другая ситуация возникает при синтезе полимеров, особенно, если реакцию проводят в высоковязких средах. Например, поликонденсация олигобутилентерефталатов в расплаве, используемая в производстве полибутилентерефталата, протекает в системе, вязкость которой возрастает в ходе процесса до 5000–10000 Па · с. В таких системах скорость удаления из сферы реакции низкомолекулярного продукта поликонденсации — бутиленгликоля — может быть невелика и соизмерима со скоростью химического превращения.

Следовательно, при сопоставлении активности катализаторов поликонденсации необходимо иметь в виду, что наблюдаемая скорость процесса может определяться не только скоростью химической реакции, на которую собственно и влияет катализатор, но и скоростью массопереноса. Последняя зависит от толщины слоя расплава или величины межфазной поверхности, которая является функцией интенсивности перемешивания, состава реакционной массы, температуры, степени образования пузырей. Корректное определение каталитической активности на основании данных о кинетике поликонденсации требует, чтобы используемая для расчетов математическая модель учитывала указанные факторы. Вопросы математического моделирования процессов получения полиалкилентерефталатов рассмотрены в работе¹⁸.

Авторами настоящего обзора совместно с Кузнецовым разработана методика изучения кинетики поликонденсации олигоалкилентерефталатов, удобная для определения активности и селективности катализаторов. В данном случае наиболее чувствительным показателем протекания реакции поликонденсации является вязкость реакционной среды, ее величина в ходе процесса резко возрастает. За изменением вязкости удобно следить по росту мощности, затрачиваемой на перемешивание реакционного расплава. Мощность электродвигателей с мягкой характеристикой однозначно связана со скоростью вращения мешалки, которую легко измерить. В ходе процесса число оборотов мешалки снижается, причем

зависимость этой величины от среднечисленной степени полимеризации образующегося продукта близка к линейной. Примечательно, что скорость вращения мешалки существенно зависит от материала реактора, в данном случае от сорта стекла. Подобный эффект, отмеченный ранее в работе¹⁹, по-видимому связан с тем, что свойства материала влияют на прилипание расплава полимера к стенке реактора, а следовательно, и на процессы образования пузырей и пены. Такие процессы во многом определяют величину поверхности раздела жидкой и паровой фаз, через которую происходит массоперенос низкомолекулярного продукта поликонденсации. Наблюдаемый эффект еще раз свидетельствует о значительном вкладе массопередачи в макрокинетические закономерности поликонденсации при синтезе полиалкилентерефталатов.

Полученные экспериментально зависимости среднечисленной степени полимеризации от продолжительности процесса обрабатывали с помощью математической модели, при построении которой учитывались следующие процессы: 1) образование сложноэфирной связи в результате взаимодействия двух концевых гидроксиалкилэфирных групп или гидроксиалкилэфирной и карбоксильной групп; 2) побочные реакции, ведущие к образованию тетрагидрофурана и карбоксильных групп (см. ниже); 3) массоперенос гликоля и воды, выделяющихся при образовании сложноэфирной связи. Вычисленные константы скорости реакций (1) служили мерой активности исследуемых катализаторов, а константы скорости реакций (2) — мерой их селективности.

2. Каталитическая активность различных соединений титана. Эффекты среды.

Вопросу о влиянии природы лигандов (фрагментов) на каталитическую активность соединений титана посвящено несколько исследований. Оценка активности различных соединений титана в реакции этерификации моно-2-этилгексилфталата избытком 2-этилгексанола при 170–175°C и концентрации катализатора 0.01 моль · кг⁻¹ не выявила существенного различия в активности следующих соединений: сульфата титана, ацетата титана, дихлордиацетата титана, тетрагидрида титана, ТБТ, тетра-2-этилгексилтитаната, полибутилтитаната, триэтаноламинтитаната, трибутоксимонобутилфталата титана и комплекса бутилового эфира левулиновой кислоты с ТБТ.²⁰ Несколько менее активными оказались орто- и метатитановая кислота, значительно слабее было каталитическое действие диоксида титана. Естественно отнести пониженную активность последних титаносодержащих катализаторов на счет их ограниченной растворимости в реакционной среде.

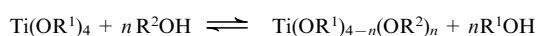
В работах^{10, 21} сравнивали каталитическую активность различных алкоксильных и арилоксильных производных титана общей формулы Ti(OR)₄ в реакции переэтерификации метилбензоата гептиловым спиртом (табл. 2).

Таблица 2. Каталитическая активность соединений титана в реакции алколиза метилбензоата гептиловым спиртом при 200°C¹⁰

Катализатор	Концентрация катализатора, мол. %	Исходное соотношение гептанол : метилбензоат, моль · моль ⁻¹	Константа скорости, $k \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹
(C ₇ H ₁₅ O) ₄ Ti	0.020	21.50	0.96
(CF ₃ CH ₂ O) ₄ Ti	0.021	20.30	1.01
(C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ O) ₄ Ti	0.021	20.26	1.04
(C ₄ H ₉ O) ₄ Ti	0.020	20.17	0.83
(C ₆ H ₅ O) ₄ Ti	0.019	20.18	1.03
(Cl ₂ C ₆ H ₃ O) ₄ Ti	0.019	19.47	1.06

Как видно, природа органического радикала не оказывает существенного влияния на константу скорости реакции, которая остается практически неизменной даже при введении в молекулу катализатора двенадцати электроотрицательных атомов фтора или арильной группы. Исходя из способности алкоксильных и арилоксильных соединений титана к быстрым реакциям обмена радикалами, авторы¹⁰ трактуют полученные результаты следующим образом: в присутствии избытка гептанола происходит быстрая обменная реакция между спиртом и катализатором с образованием тетрагептилтитаната. Это подтверждается данными ЯМР. Поэтому алкоголиз в присутствии различных титансодержащих катализаторов характеризуется практически одной и той же константой скорости.

Комплексообразование и обмен радикалами при взаимодействии тетраалкилтитанатов со сложными эфирами и спиртами, а также образование различных ассоциатов рассмотрены в работах^{22,23}. Следует заметить, что в общем случае обменные реакции типа



не обязательно идут до полного перехода исходного тетраалкилтитаната в $\text{Ti}(\text{OR}^2)_4$. Положение равновесия определяется составом реакционной смеси и константой равновесия реакции. Например, в системе ТБТ–*n*-гептанол при 20°C степень превращения равна 0.65, что соответствует константе равновесия 3.4 (см.²³). По нашим данным, полученным с помощью газохроматографического анализа, при перэтерификации ДМТ бутандиолом на 1 моль катализатора (ТБТ) выделяется 1.5–2 моля бутанола. Из приведенных данных следует, что существует принципиальная возможность заметного влияния природы лигандов в титансодержащих катализаторах на их активность. Наиболее ярко этот эффект, естественно, должен проявляться в случае объемных и/или хелатных лигандов, обмен которых может быть затруднен из-за термодинамических или кинетических ограничений. С этим согласуются результаты работ^{24–26}.

При этерификации фталевого ангидрида каталитическая активность ТБТ и хелатных производных титана может различаться на порядок.^{25,26} Наибольшим каталитическим эффектом при этерификации в среде 2-этилгексанола обладает бис(ацетилацетонато)дибутоксититан, а в среде ди(2-этилгексилфталата) — ТБТ.

Вообще, для реакций этерификации и перэтерификации, ускоряемых титансодержащими катализаторами, характерно значительное влияние состава реакционной среды на скорость процесса.^{12,26–28} Этот эффект нельзя свести к неспецифической сольватации, мерой которой служит диэлектрическая проницаемость среды. По всей вероятности, влияние среды в основном определяется способностью титансодержащих катализаторов к разнообразным взаимодействиям с компонентами среды, в том числе и с реагентами.

Так, при исследовании реакции этерификации моно-2-этилгексилфталата (моноэфира) в диоктилфталат (диэфир) было обнаружено,²⁸ что в среде моноэфира ТБТ практически не проявляет каталитической активности. Так, в начале процесса, когда концентрация моноэфира в реакционной среде велика, а диэфира — мала, увеличение концентрации ТБТ не вызывает заметного роста скорости реакции и она почти не отличается от скорости этерификации в отсутствие катализатора. По мере протекания реакции и снижения содержания моноэфира в смеси влияние концентрации ТБТ на скорость процесса существенно возрастает. Эти данные подтверждают результаты работ^{27,29}, согласно которым при использовании в качестве растворителей вместо 2-этилгексанола моно-2-этилгексилфталата и диоктилфталата скорость каталитической реакции этерификации фталевого ангидрида

снижается в ряду: диэфир > 2-этилгексанола > моноэфир. Экспериментальные данные удалось объяснить с помощью математической модели, при построении которой была учтена возможность взаимодействия ТБТ с карбоксильной группой моноэфира, гидроксильной группой спирта и сложной эфирной группой диэфира, т.е. со всеми основными компонентами реакционной среды.²⁸ Кроме того, были приняты во внимание эффекты взаимодействия соседних лигандов, а также лигандов внутренней и внешней координационной сфер.

3. Влияние добавок и примесей на каталитическую активность титансодержащих катализаторов

Синтез ПАТФ и другие реакции этерификации и перэтерификации часто проводят в присутствии титансодержащих катализаторов в смеси с другими соединениями. Вопрос о влиянии добавок на активность титансодержащих катализаторов интересен и для практики, и для теории катализа. В научных журналах данных на этот счет очень мало, поэтому важным источником информации являются патентные описания. Анализ последних показал,⁹ что использование сложных титансодержащих каталитических систем может способствовать как росту каталитической активности, так и улучшению свойств получаемых продуктов, например, сложных полиэфиров.

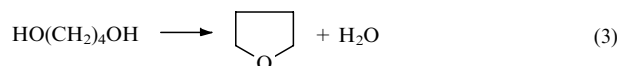
Для повышения активности титансодержащих катализаторов предложено применять в качестве добавок соединения Ca, La, Zr, Co, Zn, Cd, Mg, Hg, Ge, Sn, Sb, серебряные соли карбоновых кислот, ароматические меркаптосоединения, алифатические и ароматические сульфокислоты и их соли.⁹

Особого внимания заслуживает вопрос о влиянии свободных карбоксильных групп и воды, так как они практически всегда одновременно присутствуют в реакционных смесях. Следует отметить определенную противоречивость литературных данных на этот счет. Хотя карбоновые кислоты сами являются катализаторами алкоголиза, их влияние на активность титановых катализаторов в реакциях этерификации и перэтерификации неоднозначно. Добавка к ТБТ небольшого количества адипиновой кислоты ускоряет перэтерификацию ее диметилового эфира диэтилглицо-лем.³⁰ Максимальная величина константы скорости была достигнута при концентрации COOH-групп 0.96 мол.% по отношению к диметиладипинату. В некоторых патентах карбоновые и дикарбоновые кислоты рекомендуют использовать в качестве активаторов титансодержащих катализаторов при синтезе ПАТФ.⁹ Это позволяет получать полиэфиры с повышенной молекулярной массой.

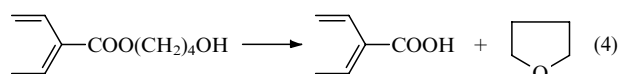
Однако, изучение синтеза полибутилентерефталата на модельных соединениях в присутствии ТБТ при 150 и 167°C, показало, что бензойная кислота ингибирует катализатор.³¹ В качестве модельного соединения с концевой гидроксильной группой использовали 4-гидроксидибензоат (ГББ), в качестве модельного соединения с концевой карбоксильной группой — бензойную кислоту (БК), а в качестве модельного полимера — 1,4-бутилендибензоат (БДБ). Основное внимание было уделено реакциям, моделирующим рост цепи полимера, — поликонденсации (1) и прямой этерификации (2).

Результаты опытов с различными концентрациями реагентов и ТБТ привели авторов к следующим выводам. Бензойная кислота ведет себя как ингибитор, если ее вводят в реакционную смесь наряду с ТБТ, и как катализатор в отсутствие последнего. Согласно предложенному координационному механизму каталитической реакции с участием ТБТ, ингибирующее действие БК связано с образованием аддукта титансодержащих катализаторов с БК, который является более стабильным, чем аддукты титансодержащих катализаторов с ГББ и БДБ. Существование стабильного аддукта Ti–БК при комнатной температуре в среде хлоро-

Исследование реакций с участием модельных соединений и реального процесса^{37–41} позволяет сделать вывод, что в ходе этерификации терефталевой кислоты или переэтерификации ДМТ бутиленгликолем при 160–225°C ТГФ может образовываться в результате дегидратации 1,4-бутиленгликоля



и циклизации гидроксибутиленэфирных концевых групп.



Среди продуктов, образующихся при синтезе полибутилентерефталата в отсутствие катализатора, методом тонкослойной хроматографии был найден ТГФ.⁴² Одновременно с помощью ИК-спектроскопии было обнаружено наличие в полимерном продукте карбоксильных групп. На основании этих данных высказано предположение, что ТГФ образуется по реакции (4). К такому же выводу пришли и другие исследователи,³⁷ которые обнаружили ТГФ в продуктах поликонденсации бис(гидроксibuтил)терефталата в присутствии различных титан- и оловосодержащих катализаторов.

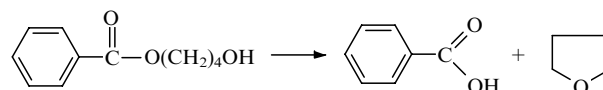
В кинетическом исследовании¹⁴ было показано, что в реакции переэтерификации ДМТ бутиленгликолем при мольном отношении бутиленгликоль:ДМТ > 2 в присутствии изопропоксида титана при 175–225°C ТГФ образуется в основном по реакции (3). Скорость накопления ТГФ мало меняется с ростом степени конверсии мономеров, так как одновременно с уменьшением концентрации гликоля увеличивается количество концевых карбоксильных групп, которые катализируют дегидратацию бутиленгликоля. На поздних стадиях поликонденсации основной реакцией становится, видимо, образование ТГФ из концевых гидроксибутиленэфирных групп.

Законмерно поставить вопрос о роли титансодержащих катализаторов в образовании ТГФ по реакциям (3) и (4). Анализ литературных данных не дает однозначного ответа на вопрос, ускоряют ли титансодержащие катализаторы дегидратацию бутиленгликоля. По данным³⁷ нагревание бутиленгликоля при 210°C в течение 8 ч в отсутствие катализатора не приводит к ТГФ. По другим данным,³⁸ бутиленгликоль при температуре 180–190°C за 4–5 ч подвергается дегидратации, причем ТГФ образуется как в отсутствие каких-либо добавок, так и при введении ТБТ, бензойной кислоты, самого ТГФ и воды. Реакция имеет ярко выраженный индукционный период, что позволило авторам³⁸ назвать ее автокаталитической. Однако, на наш взгляд, попытка приписать каталитический эффект воде или ТГФ кажется сомнительной, особенно если учесть, что в специальных опытах не выявлено существенного влияния с добавок воды и ТГФ на скорость дегидратации бутиленгликоля. Образование ТГФ при длительном нагревании бутиленгликоля при 180°C в присутствии различных катализаторов реакций этерификации и переэтерификации, в том числе и ТБТ, обнаружено в работе⁴³.

По поводу действия кислотных добавок мнения исследователей совпадают: кислоты являются активными катализаторами рассматриваемой реакции. Например, бутиленгликоль легко превращается в ТГФ при нагревании до 160–185°C в присутствии ортофосфорной, бензойной, терефталевой и соляной кислот.^{9, 37, 38}

В литературе практически отсутствуют сведения об ускорении реакции (4) титансодержащими катализаторами. Лишь в работе³⁸, где исследовалась циклизация модельного

соединения 4-гидроксibuтилбензоата при температуре 160–190°C,



было показано, что эта реакция не ускоряется кислотами и на нее не влияет присутствие катализаторов синтеза ПАТФ, в том числе ТБТ.

Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии явно выраженного каталитического действия титансодержащих катализаторов на побочные реакции, протекающие в процессе получения полибутилентерефталата, что указывает на высокую селективность этих катализаторов. По селективности титансодержащие катализаторы многих реакций этерификации и переэтерификации превосходят не только сильные протонные кислоты, но и другие металлсодержащие катализаторы. С этим выводом согласуются результаты¹⁵, полученные при кинетическом исследовании переэтерификации ДМТ бутиленгликолем в присутствии различных металлсодержащих катализаторов, среди которых ТБТ оказался наиболее селективным. К аналогичному выводу пришли авторы работы⁴⁵, которые исследовали эту же реакцию при температуре 220°C и концентрации катализатора 0.1% от массы ДМТ. Катализаторами служили изопропоксид, феноксид, диизопропоксиацетат и триэтаноламинат титана, ацетат кальция и оксид сурьмы(III). Было установлено, что при использовании традиционных катализаторов переэтерификации, например ацетата кальция, ТГФ образуется с высоким выходом. Значительно большей селективностью обладают титановые катализаторы, из которых наилучшие результаты показал изопропоксид титана. По данным⁴⁶, при синтезе ПЭТФ скорость образования побочного продукта — диэтиленгликоля — в присутствии титановых катализаторов ниже, чем в присутствии часто применяемого в качестве катализатора триоксида сурьмы.

В патентной литературе имеется немало сведений о высокоселективных катализаторах синтеза ПАТФ на основе соединений титана, с добавками производных олова, сурьмы, германия, свинца, кальция, цинка, марганца, а также амидов монокарбоновых и сульфокислот и фосфорной кислоты.⁹ Существуют данные о высокой селективности титановых катализаторов и в других реакциях этерификации и переэтерификации. Так, ТБТ не катализирует побочные реакции дегидратации спирта в процессе этерификации фталевого ангидрида октиловым спиртом.⁴⁷

V. Активность и селективность титансодержащих катализаторов с точки зрения теории передачи информации

Оптимальный катализатор должен обладать высокой активностью и селективностью. Экспериментальные данные, касающиеся прежде всего ферментов, а также некоторых химических катализаторов, свидетельствуют о возможности сочетания этих показателей в одной каталитической системе. Теоретическое обоснование такой возможности было дано на основании кибернетического подхода к катализу, развитого в работах^{8, 9, 48}. Использование такого подхода позволило объяснить исключительную активность и селективность титансодержащих катализаторов реакций этерификации и переэтерификации.

Согласно представлениям⁸, реакционная система рассматривается как объект управления, катализатор — управляющее устройство, а скорость реакции — как управляемая величина. Катализатор как бы указывает путь реакции, существенно отличающийся от некаталитического, или, точ-

нее, «проводит» реакционную систему по этому пути.

В основе любого управления лежит передача информации. В данном случае можно говорить о передаче информации от катализатора к реагентам. Материальной основой передачи информации здесь служат взаимодействия катализатор–реагент (ВКР). С позиций статистической теории информации,⁸ активность катализатора во многом определяется разнообразием таких взаимодействий.

Для осуществления основной реакции катализатор должен передать реагентам определенную информацию. Передача информации происходит по каналу связи в виде сигналов с использованием того или иного кода. В данном случае каналом связи служит сама реакционная система, сигналом — отдельное взаимодействие катализатора с реагентом, а кодом — пространственно-временная последовательность взаимодействий, которая обеспечивает протекание основной реакции.

Передача информации по каналу связи практически неизбежно сопровождается ошибками (шумом). Это может выражаться, например, в пропуске необходимого взаимодействия, замене его на другое или в появлении «лишнего» взаимодействия. Если передача неискаженной информации обеспечивает протекание основной реакции, то шумы могут быть причиной побочных реакций. Таким образом, для решения вопроса о селективности можно использовать теорию передачи информации по каналу с шумом.⁴⁹ При этом следует заметить, что такое рассмотрение будет относиться к селективности каталитической реакции, которая может не совпадать с селективностью суммарного процесса прежде всего из-за вклада некаталитических реакций.

Скорость передачи информации по каналам с шумом можно представить как произведение jV , где V — скорость передачи сигналов, а j — средняя информативность одного сигнала. Последняя величина является функцией вероятности возникновения ошибок при передаче сигналов. Появление шумов ведет к потере информации, вследствие чего j уменьшается. С уменьшением вероятности ошибок j будет расти, в результате чего скорость передачи информации станет выше. Наибольшую возможную для данного канала с шумом скорость передачи информации называют пропускной способностью канала связи.

Если количество передаваемой в единицу времени информации (I) меньше пропускной способности канала связи (C), то, согласно теореме Шеннона, существует способ представления информации (кодирования), который позволяет передавать сообщение без задержки с малой ошибкой. Если же $I > C$, то нельзя подобрать такого способа кодирования, который обеспечивал бы большую надежность и передачу сообщения без задержек, хотя по мере совершенствования кодирования ненадежность передачи информации будет уменьшаться, приближаясь к величине $I - C$, а скорость передачи будет при этом стремиться к C .

В применении к катализу теорема Шеннона позволяет выявить некоторые общие закономерности, касающиеся селективности реакций. Прежде всего из теоремы вытекает принципиальная возможность достижения практически сколь угодно высокой селективности. Известно, что эта возможность наиболее полно реализуется в ферментативном катализе, хотя есть и химические катализаторы, обеспечивающие строго избирательное протекание некоторых реакций. Можно полагать, что в этих случаях соблюдается условие $I < C$.

Что касается соотношения активности и селективности в ряду однотипных катализаторов, то из общих соображений можно предположить, что селективность, как правило, антибатна активности, так как передача большего количества информации связана с большей вероятностью ошибки. Однако из теоремы следует, что этот вывод не всегда справедлив, а соотношение между активностью и селективностью определяется тем, как изменяется в ряду катализато-

ров разность $I - C$. В ряду катализаторов, для которых $I < C$, существует принципиальная возможность кодирования, обеспечивающего сохранение высокой селективности катализаторов при росте их активности. В ряду катализаторов, для которых $I > C$, предельная селективность будет уменьшаться с увеличением разности $I - C$. Если в данном ряду пропускная способность канала меняется мало, а активность растет с увеличением количества переданной информации, то селективность и активность катализаторов будут изменяться противоположно друг другу.

Таким образом, из теоретического рассмотрения следует, что соотношение между активностью и селективностью в рядах однотипных катализаторов может быть различным. Это согласуется с экспериментальными данными (см., например,^{50, 51}).

С позиций теории информации рост селективности катализатора может быть достигнут следующими путями.

1. Посредством увеличения пропускной способности канала связи. При постоянной средней информативности одного взаимодействия катализатор–реагент величина C определяется числом взаимодействий в единицу времени. Следовательно, селективность может быть высокой в таких системах, в которых происходит много быстрых взаимодействий. Подобные системы реализуются при катализе ферментами,^{52–54} что служит одной из причин выполнения в этом случае условия $I < C$. Полагают, что именно совокупность адсорбционных или других дополнительных взаимодействий фермента с субстратами предопределяет высокую субстратную специфичность ферментного катализа.

2. Благодаря уменьшению количества передаваемой информации. Количество информации может быть относительно невелико в том случае, когда в ходе реакции происходит разрыв и образование малого числа связей, вследствие чего не требуется значительного разнообразия взаимодействий катализатор–реагент. Отмечено,⁵⁵ что один фермент, как правило, не катализирует сложных превращений, включающих разрыв и образование многих связей. Для этого требуется система ферментов, каждый из которых ускоряет относительно простое химическое превращение.

3. В результате совершенствования кодирования. Согласно теории информации, безошибочной передаче сообщений по каналу с шумом способствует объединение сигналов в длинные блоки. Такому способу кодирования в катализе соответствуют синхронные (согласованные) механизмы, когда разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно в едином активированном комплексе.^{56–58} Механизмы этого типа реализуются во многих случаях при ферментативном катализе.

Как видно, в ферментативных реакциях находят проявление все основные факторы, которые с точки зрения теории передачи информации определяют селективность катализа. Для наших целей необходимо отметить важную роль разнообразия быстрых взаимодействий катализатор–реагент, которое обеспечивает высокую пропускную способность канала и эффективность кодирования.

Рассматривая титаносодержащие катализаторы в свете изложенного подхода, можно предположить, что высокие активность и селективность этих катализаторов в реакциях этерификации и перэтерификации обусловлены двумя главными факторами.

Первым из них является большое разнообразие взаимодействий катализатор–реагент. Действительно, известна способность титана осуществлять координационные взаимодействия с различными кислородсодержащими лигандами.^{32, 59, 60} Кроме того, для тетраалкилтитанатов характерны реакции обмена по связи Ti–O, приводящие к замене одного кислородсодержащего лиганда другим. Так, в системе тетраалкилтитанат–ДМТ–гликоль–олигоалкилентерифталат происходит целый ряд взаимодействий координационного и обменного типа, приводящих к появлению у

атома титана пятого и шестого лигандов, к полному или частичному замещению OR-групп молекулами реагентов с образованием широкого набора смешанных комплексов и к образованию производных хелатного типа. Важно отметить, что в рассматриваемых системах перенос информации осуществляется не только в результате взаимодействия титана с реагентами или компонентами среды, но и в результате образования ими водородных связей с внутрисферными лигандами (об эффекте взаимодействия лигандов внутренней и внешней координационных сфер и его роли в катализе см.^{8, 23, 28, 58, 61}) Конечно, не все эти взаимодействия являются стадиями каталитического процесса, более того, некоторые из них могут служить причиной торможения реакции (см., например,²⁸). Тем не менее именно разнообразие взаимодействий катализатор – реагент обеспечивает возможность переноса большого количества информации от титановых катализаторов к реагентам. Указанное разнообразие является весьма характерной особенностью сложных каталитических систем на основе соединений титана.

Вторым фактором является высокая скорость реакций координации и обмена. Так, методом ЯМР была показана высокая скорость реакций обмена алкоксильными радикалами в случае алкоксидов титана.^{10, 22, 23} По скорости таких реакций металлы располагаются в следующий ряд: $Ti > Sb > As$.

С развитыми выше представлениями согласуется тот факт, что практически все предложенные титансодержащие катализаторы реакций этерификации и переэтерификации представляют собой соединения со связью $Ti-O$, для которых характерны быстрые и разнообразные взаимодействия с реагентами, а не соединения со связью $Ti-C$.

Как видно из предложенного материала, теория передачи информации в приложении к проблеме селективности катализаторов дает результаты, согласующиеся с экспериментальными данными. На наш взгляд, информационный подход к катализу обладает также и прогностической способностью. Речь может идти, например, о дизайне эффективной каталитической системы, при котором во главу угла ставится разнообразие и скорость взаимодействий катализатора с реагентами. Такие взаимодействия могут быть не только прямыми, но и косвенными (с участием лигандов внешней координационной сферы).

* * *

Представленный обзор, охватывающий работы последних 10–15 лет, демонстрирует перспективность использования сложных систем на основе соединений титана для ускорения реакций этерификации и переэтерификации. Изучение таких катализаторов может оказаться плодотворным и для выявления общих закономерностей гомогенного катализа.

Литература

1. К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии*. Мир, Москва, 1973
2. Е.Г.Максименко, В.И.Кирилович, А.И.Куценко. *Катализаторы процесса производства сложноэфирных пластификаторов поливинилхлорида*. НИИТЭХИМ, Москва, 1982
3. Р.С.Барштейн, И.А.Сорокина, В.Г.Горбунова. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.17. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1982. С.190
4. Р.С.Барштейн, В.И.Кирилович, Ю.Е.Носовский. *Пластификаторы для полимеров*. Химия, Москва, 1982
5. A. Fradet, E. Marechal. *Adv. Polym. Sci.*, **43**, 51 (1982)
6. Р.С.Барштейн, И.А.Сорокина. *Каталитическая поликонденсация*. Химия, Москва, 1988
7. Б.В.Петухов. *Полиэфирные волокна*. Химия, Москва, 1976
8. М.И.Силинг. *Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование*. Химия, Москва, 1988
9. Т.Н.Ларичева, И.Г.Раскина, М.И.Силинг. *Катализаторы синтеза полиалкилентерефталатов*. НИИТЭХИМ, Москва, 1989
10. J.Otton, S.Ratton, V.A.Vasnev, G.D.Markova, K.M.Nametov, V.I.Bakhmutov, L.I.Komarov, S.V.Vinogradova, V.V.Korshak. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2199 (1988)
11. J. Otton, S. Ratton. *J. Polym. Sci. Polim. Chem. Ed.*, **26**, 2183 (1988)
12. J.Otton, S.Ratton, V.A.Vasnev, G.N.Markova, K.M.Dametov, V.I.Bakhmutov, S.V.Vinogradova, V.V.Korshak. *J. Polym. Sci. Polim. Chem. Ed.*, **27**, 3535 (1989)
13. F.Pilati. *Polym. Commun.*, **25**, 187 (1984)
14. L.Yurramendi, M.Barandiaran, J.Asua. *J. Macromol. Sci.-Chem., Part A*, **24**, 1357 (1987)
15. E.Tucek, H.Dinse. *Acta Polymer.*, **31**, 429 (1980)
16. K.Wolf, B.Kuster, H.Herlinger. *Angew. Makromol. Chem.*, **68**, 133 (1978)
17. G.Rafler, F.Tesch, D.Kunath. *Acta Polimer.*, **39**, 315 (1988)
18. И.В.Адорова, В.В.Кузнецов. *Математическое моделирование процесса синтеза полиалкилентерефталатов*. НИИТЭХИМ, Москва, 1987
19. E.Bonatz, G.Rafler, G.Reinisch. *Faserforsch. Textiltech.*, **24**, 118, 309 (1973)
20. Л.М.Болотина, А.И.Куценко, Е.Г.Максименко. *Пласт. массы*, (7), 13 (1973)
21. Г.Д.Маркова, К.М.Наметов. В кн. *Поликонденсационные процессы и полимеры*. Изд-во КБГУ, Нальчик, 1986. С.88
22. Л.И.Комарова, Н.Н.Лапина, Б.В.Локшин, В.И.Бахмутов, Г.Д.Маркова, В.А.Васнев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1991 (1990)
23. Л.И.Комарова, Н.Н.Лапина, Б.В.Локшин, В.И.Бахмутов, Г.Д.Маркова, В.А.Васнев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2001 (1991)
24. К.Томита. *Кобунс ромбунсю*, **33**, 417 (1976)
25. Е.А.Хрусталева, М.А.Кочнева, Л.И.Фридман, В.Г.Лундина, А.Л.Суворов, А.И.Тарасов, В.Д.Алехина, Л.И.Курикова. *Пласт. массы*, (10), 6 (1984)
26. Е.А.Хрусталева, Ю.Г.Ятлук, А.Л.Суворов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1247 (1989)
27. В.Н.Сапунов, Г.М.Лемман, Н.Н.Лебедев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **19**, 696 (1976)
28. М.И.Силинг, В.В.Кузнецов, Ю.Е.Носовский, С.А.Осинцева, А.Н.Харрасова. *Кинетика и катализ*, **27**, 98 (1986)
29. Г.М.Лемман. Дис. канд. хим. наук. МХТИ, Москва, 1974
30. Ю.П.Кудюков, В.З.Маслош, И.А.Попова, Э.Е.Нескоредева, Т.В.Алексеева. *Пласт.массы*, (12), 28 (1988)
31. F.Pilati, P.Manaresi, B.Fortunato, A.Munari, P.Monari. *Polymer*, **24**, 1479 (1983)
32. Р.Филд, П.Коув. *Органическая химия титана*. Мир, Москва, 1969
33. K.Ioda. *Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sect.*, **74**, 1476 (1971)
34. С.И.Червина, Е.Г.Максименко, Р.С.Барштейн. *Пласт. массы*, (7), 31 (1987)
35. F.Pilati, A.Munari, P.Manaresi, V.Bonora. *Polymer*, **26**, 1745 (1985)
36. Т.Н.Ларичева, И.В.Адорова, А.Х.Булай, М.И.Силинг. *Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. Экспресс-информация*, (5), 1 (1985)
37. A.Radias, H.Hall. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1021 (1981)
38. F.Pilati, P.Manaresi, B.Fortunato, A.Munari, V.Passalacqua. *Polymer*, **22**, 1566 (1981)
39. И.В.Адорова, А.Е.Равер, Т.Н.Ларичева. В кн. *Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделия. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Т.2. МИХМ, Москва, 1986. С.83
40. V.Stah, E.Poterasu, C.Moisa. In *The 2nd National Congress on Chemistry. (Abstracts)*. Pt 1. V. I. Bucharest, 1981. P.64
41. M.Tanaka, H.Iida, H.Ikeuchi. *J. Soc. Fiber Sci. Technol.*, **43**, 35 (1987)
42. Yu.Tong-yin, Fu Shon-kuan, Ch. Chuan-yn, Ch.Wei-zhung, Xu Rui-yun. *Polymer*, **27**, 1111 (1986)
43. B. Moller, J.Blaesch, M.Mudrick, G.Rafler, H. Zimmerman, H.Stromeyer. *Acta Polymer.*, **33**, 38 (1982)

44. F. Pilati, P. Manaresi, B. Fortunato, A. Munari, V. Passalacqua. In *IUPAC Macro Mainz. (The 26 th. International Symposium on Macromolecules). Prepr. Short Commun. V.1.* 1979. P.231
45. S. Suvaram, V. Upadhyay, K. Phardway. *Polym. Bull.*, **5**, 159 (1981)
46. T. Yamada. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1821 (1989)
47. С.И. Червина, Е.Г. Максименко, Р.С. Барштейн, Л.М. Воробьева. *Кинетика и катализ*, **32**, 1157 (1991)
48. А.Я. Малкин, М.И. Силинг. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 2275 (1991)
49. В.И. Дмитриев. *Прикладная теория информации*. Высшая школа, Москва, 1989
50. Г.И. Голодец. *Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода*. Наукова думка, Киев, 1977
51. Б. Гейтс, Дж. Катуир, Г. Шуйт. *Химия каталитических процессов*. Мир, Москва, 1981
52. А.Д. Клесов, И.В. Березин. *Ферментативный катализ*. Ч.1, Изд-во МГУ, Москва, 1980
53. М. Бендер, Р. Бергерон, М. Комияма. *Биоорганическая химия ферментативного катализа*. Мир, Москва, 1987
54. В.К. Антонов. *Химия протеолиза*. Наука, Москва, 1991
55. Л.А. Николаев. *Основы физической химии биологических процессов*. Высшая школа, Москва, 1976
56. Г.К. Боресков. *Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, **22**, 495 (1977)
57. О.М. Полтораки. В кн. *Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования*. Изд-во МГУ, Москва, 1987. С.7
58. К.И. Замаев. *Успехи химии*, **62**, 1051 (1993)
59. И. Сиэхара, В.Т. Шварц, Х.В. Пост. *Успехи химии*, **34**, 44 (1965)
60. А.А. Гринберг. *Введение в химию комплексных соединений*. Химия, Ленинград, 1971
61. В.М. Некипелов, К.И. Замаев. *Журн. структ. химии*, **24**, 133 (1983)

TITANIUM COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION REACTIONS

M.I.Siling, T.N.Laricheva

Research Institute of Plastic

35, Perovskii Proezd, 111024 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)273-2958

Published data on activity and selectivity of titanium-containing catalysts for the esterification and transesterification reactions are surveyed. The influence of the nature of ligand and of the composition of the medium on activity of the catalysts is shown. The selectivity of the catalysts is considered from the viewpoint of the information transmission theory.

Bibliography — 61 references

Received 1st August 1995