

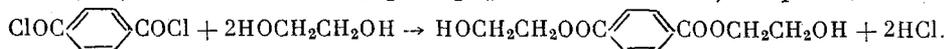
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕРЕФТАЛИЛХЛОРИДА  
С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

I. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ

*С. Г. Эitelис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков*

В последнее время усиливается интерес к проведению синтеза сложных полиэфиров и полиамидов с использованием в качестве мономеров дихлорангидридов карбоновых кислот, с одной стороны, и диаминов, бис-фенолов и гликолей — с другой [1—3]. Данные о кинетике и механизме таких процессов в литературе отсутствуют. Тем не менее подход к количественному расчету максимальных степеней полимеризации при неравновесной поликонденсации невозможен без знания истинных скоростей реакций обрыва и продолжения материальной цепи. К последним относится реакция между терефталилхлоридом (ТФХ) и этиленгликолем (ЭГ) при получении полиэтилентерефталата.

В настоящей работе изучали кинетику реакции ТФХ с большим избытком этиленгликоля в условиях, когда конденсация ограничивается образованием продукта присоединения двух молекул ЭГ к одной молекуле ТФХ (ди-β-оксиэтилового эфира терефталевой кислоты) по реакции



Кинетику реакции исследовали при 35,5°, концентрациях ТФХ от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и ЭГ от 4,5 до 11,6 моль/л. В качестве растворителя использовали диоксан (ДО) или смесь ДО с ацетонитрилом (АЦ). Однако в силу того, что концентрация ЭГ в смесях была сравнима с концентрацией ДО и АЦ, а иногда и превышала их, понятие «растворитель» в нашем случае в значительной мере условно.

Наблюдение за ходом реакции вели спектрофотометрически по уменьшению во времени оптической плотности при длине волны  $\lambda = 260$  мμ, при которой наблюдается наибольшее различие в коэффициентах поглощения исходного и конечного продуктов (коэффициент поглощения ТФХ при  $\lambda = 260$  мμ,  $d_{\text{ТФХ}} = 1,76 \cdot 10^4$  л/моль·см, а ди-β-оксиэтилового эфира  $d_{\text{эф}} = 0,39 \cdot 10^4$  л/моль·см).

Экспериментальная часть

Реакцию конденсации проводили в цельнопаянной кварцевой кювете длиной в 1 см, помещенной в термостатированный кюветодержатель. Температуру в кювете поддерживали с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Измерения проводили на кварцевом однолучевом спектрофотометре типа СФ-4. В рабочую кювету и кювету сравнения вносили смесь растворителя с этиленгликолем определенного состава. Реакция началась при добавлении в рабочую кювету нескольких капель раствора ТФХ в ДО. Количество каждого из компонентов реакционной смеси определяли взвешиванием.

Экспериментально было показано, что в нашем случае в пределах использованных концентраций исходных реагентов хорошо выполняется закон Беера.

Для вычисления констант скорости первого порядка  $k_1$  использовали уравнение

$$k_1 = \frac{2.3}{t} \lg \frac{D - D_\infty}{D_0 - D_\infty}$$

где  $D$ ,  $D_0$  и  $D_\infty$  — оптические плотности соответственно: текущая, исходного раствора и после завершения реакции. Практически константы  $k_1$  находили графически по наклону прямых в координатах  $\lg(D - D_\infty) - t$ .

Диэлектрические постоянные смесей этиленгликоль — диоксан и этиленгликоль — диоксан — ацетонитрил, необходимые для обработки данных, измеряли на диэльтрометре при  $35,5^\circ$  на частоте  $10^4$  гц. В табл. 1 и 2 приведены результаты измерений.

Таблица 1  
Диэлектрические постоянные смесей этиленгликоль—диоксан при  $35,5^\circ$

$c_Э^1$ , моль/л	$c_Д$ , моль/л	$x_Э$	$x_Д$	$\epsilon$ , найдено	$\epsilon$ , вычислено по формуле (1)
18,0	0	1,00	0,00	38,0 <sup>2</sup>	35,2
8,76	6,00	0,59	0,41	12,6	13,1
6,22	7,66	0,45	0,55	8,7	8,7
5,46	8,16	0,40	0,60	7,5	7,5
4,37	8,87	0,33	0,67	6,1	6,0
4,03	9,10	0,31	0,69	5,4	5,6
0	11,8	0,00	1,00	2,23 <sup>3</sup>	—

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем индексы Э, Д, А указывают на то, что величина относится к этиленгликолю, диоксану или ацетонитрилу, соответственно.

<sup>2</sup> Получено, исходя из значения  $\epsilon_Э^{20^\circ} = 41,2$  [15], расчетом по формуле Анерлофа [16]:  $\lg \epsilon_Э = 1,615 - 0,00224(t^\circ - 20)$ .

<sup>3</sup> По данным работы [17].

Таблица 2  
Диэлектрические постоянные смесей этиленгликоль—диоксан — ацетонитрил при  $35,5^\circ$

$c_Э$ , моль/л	$c_Д$ , моль/л	$c_А$ , моль/л	$x_Э$	$x_Д$	$x_А$	$\epsilon$ , найдено	$\epsilon$ , вычислено по формуле (2)
5,84	5,05	4,61	0,378	0,326	0,296	17,4	17,6
5,76	5,55	3,88	0,380	0,366	0,254	16,1	15,8
6,01	5,65	3,46	0,398	0,374	0,228	15,0	15,9
5,76	6,44	2,46	0,394	0,440	0,166	13,4	12,9
5,75	6,87	1,78	0,399	0,477	0,124	12,0	11,7
7,42	5,93	1,54	0,498	0,398	0,104	14,2	14,5
5,72	7,30	1,12	0,410	0,510	0,080	10,6	10,6
			1,0	0,0	0,0	38,0	—
			0,0	1,0	0,0	2,23 <sup>1</sup>	—
			0,0	0,0	1,0	35,2 <sup>1</sup>	—

<sup>1</sup> По данным работы [17].

Связь между  $\epsilon$  и концентрацией этиленгликоля в бинарной смеси хорошо описывается эмпирической формулой

$$\lg(\epsilon - \epsilon_Д) = 1,54 \lg c_Э - 0,412,$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная смеси, а  $c_Э$  — концентрация ЭГ, моль/л. Для тройных смесей удовлетворительно выполняется следующая эмпирическая зависимость:

$$\lg \epsilon = x_Э \lg \epsilon_Э + x_Д \lg \epsilon_Д + x_А \lg \epsilon_А + 0,078,$$

где  $\epsilon_Э$ ,  $\epsilon_Д$  и  $\epsilon_А$  — диэлектрические постоянные соответствующих чистых жидкостей, а  $x$  — мольные доли. Эти формулы использованы в работе для вычисления значений  $\epsilon$  смесей любого состава.

Терефталилхлорид получали действием хлористого тионила на терефталевую кислоту в присутствии пиридина. Полученный продукт перекристаллизовывали из абсолютного эфира и дважды возгоняли в вакууме на поверхность, охлаждаемую жидким азотом; т. пл.  $78-79^\circ$ .

Этиленгликоль марки «чистый» перегоняли под атмосферным давлением, при этом отбирали фракцию, кипящую в интервале  $193-195^\circ$ . Вторую разгонку производили в вакууме при  $3-4$  мм над щелочью, взятой в количестве  $1,2\%$  от веса гликоля. Отбирали фракцию, кипящую при  $81-82^\circ$ .

Диоксан марки «чистый» освобождали от следов перекиси, сушили сначала хлористым кальцием, а затем металлическим натрием. Перегонанный над натрием диоксан имел т. кип. 100,8—101,0°.

Ди-β-оксиэтиловый эфир терефталевой кислоты был синтезирован по методике [4] из терефталевой кислоты и окиси этилена в присутствии едкого кали. Неочищенный эфир дважды перекристаллизовывали из воды, сушили на воздухе и окончательно очищали перекристаллизацией из дихлорэтана; т. кип. 109—110°.

Ацетонитрил марки «чистый» сушили хлористым кальцием, затем многократно кипятили над  $P_2O_5$  до прекращения желтого окрашивания  $P_2O_5$  и перегоняли над прокаленным поташом; т. кип. 80—81°.

### Результаты эксперимента

В избытке ЭГ кинетика реакции имитирует первый порядок.

В силу необходимости работать с малыми концентрациями ТФХ продукт реакции не мог быть идентифицирован химическим путем. Однако из рис. 1 видно, что УФ- и ИК-спектры поглощения раствора после полного завершения в нем реакции конденсации и раствора ди-β-оксиэтилового эфира терефталевой кислоты в диоксане весьма близки. Это является подтверждением нашего предположения о том, что эфир указанного строения является основным, и, по-видимому, единственным продуктом реакции. УФ-спектр эфира в диоксане имеет максимум при  $\lambda = 241,5$  мμ; максимум ТФХ соответствует длине волны  $\lambda = 256$  мμ.

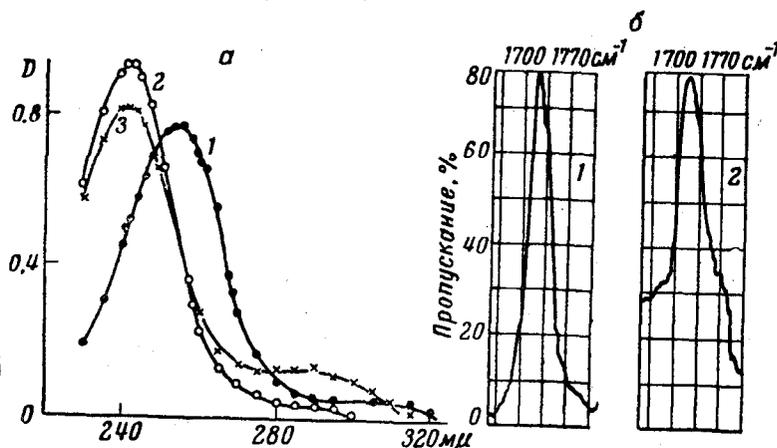


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: а — УФ-спектры: 1 —  $C_6H_4(COCl)_2$  в диоксане; 2 —  $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$  в диоксане; 3 — спектр конечного раствора. Концентрации случайные;

б — ИК-спектры:

1 — 0,15 моль/л  $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$  + 5,8 моль/л  $C_2H_4(OH)_2$  в диоксане; 2 — спектр раствора после завершения реакции 0,15 моль/л  $C_6H_4(COCl)_2$  + 5,8 моль/л  $C_2H_4(OH)_2$  в диоксане

Справедливость сделанного предположения подтверждается также тем, что между измеренными и вычисленными по формуле  $D = d_{эф} c_0$ <sup>1</sup> значениями конечной оптической плотности имеется удовлетворительное соответствие (табл. 3); кроме того, интенсивности в максимуме ИК-спектра равны для одинаковых концентраций эфира в стандартном и конечном растворах.

С увеличением концентрации ЭГ в реакционной смеси константа скорости  $k_1$  растет.

<sup>1</sup> В формуле  $d_{эф}$  л/моль·см — коэффициент поглощения раствора ди-β-оксиэтилового эфира терефталевой кислоты в диоксане;  $c_0$  — начальная концентрация ТФХ

Таблица 3  
Зависимость крайних значений оптической плотности растворов от исходной концентрации терефталилхлорида

$10^3 c_0$ , моль/л	$D_0$ , эксп.	$D_0 = d_{\text{ТФХ}} \cdot c_0$	$D_{0\text{эксп}}/D_{0\text{выч}}$	$D_{\infty}$ , эксп.	$D_{\infty} = d_{\text{ЭФ}} \cdot c_0$	$D_{\infty, \text{эксп}}/D_{\infty, \text{выч}}$
3,54	0,464	0,605	0,77	0,145	0,138	1,05
3,25	0,380	0,572	0,67	0,118	0,126	0,94
3,55	0,487	0,608	0,80	0,134	0,138	0,97
			Среднее 0,75	Среднее 0,99		

Таблица 4  
Зависимость констант скорости реакции  $k_1$  и  $k_2$  от концентрации этиленгликоля в реакционной смеси при  $35,5^\circ$

$c_0$ , моль/л	$10^4 k_1$ , сек $^{-1}$	$10^4 k_2$ , л/моль·сек	$\varepsilon$	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$
4,51	0,57	1,26	6,1	0,386
5,52	0,84	1,52	7,6	0,406
5,81	1,0	1,72	8,0	0,412
6,30	1,05	1,67	8,8	0,419
7,19	1,52	2,12	10,3	0,430
8,76	2,19	2,50	13,3	0,445
9,20	2,65	2,88	14,4	0,450
10,50	2,88	2,74	16,7	0,456
11,38	3,96	3,48	18,7	0,461

Из табл. 4 видно, что константа скорости  $k_2 = k_1/c_0$ , постоянство которой естественно было ожидать, также возрастает с ростом  $c_0$ .

Линейная зависимость  $k_2$  от  $c_0$  может быть либо следствием второго порядка по ЭГ, либо отражает его влияние на свойства среды, например ее диэлектрическую проницаемость.

Для проверки последнего предположения была проведена серия опытов, в которой при изменении концентрации ЭГ в реакционной смеси от 4,6 до 9,23 моль/л поддерживали постоянной диэлектрическую проницаемость раствора путем добавления в систему нужной концентрации ацетонитрила ( $\varepsilon^{20^\circ} = 37,5^\circ$ ).

Таблица 5  
Зависимость константы скорости реакции от концентрации этиленгликоля при постоянном  $\varepsilon$  ( $35,5^\circ$ )

$c_0$ , моль/л	$c_d$ , моль/л	$c_a$ , моль/л	$10^4 k_2$ , л/моль·сек	$\varepsilon$	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$
4,59	6,20	5,2	2,71	14,7	0,450
5,50	5,90	3,65	2,41	14,7	0,450
5,78	5,97	3,20	2,78	14,4	0,450
6,10	5,80	3,00	2,62	14,9	0,451
7,59	5,72	1,68	2,71	15,2	0,451
9,23	5,69	0	2,76	14,2	0,450

Из табл. 5 видно, что, несмотря на изменение  $c_0$ , константа скорости второго порядка  $k_2$  сохраняет удовлетворительное постоянство. Эти опыты подтверждают наше предположение о том, что зависимость  $k_2$  от содержания этиленгликоля в реакционной смеси обусловлена влиянием  $c_0$  на диэлектрическую постоянную среды; следовательно, изучаемая нами реакция ТФХ и ЭГ является реакцией второго порядка, и скорость ее описывается уравнением [2]

$$\frac{dc_{\text{ТФХ}}}{dt} = k_2 c_{\text{ТФХ}} c_0.$$

Как видно из табл. 6, рост  $\epsilon$  растворов при добавлении в реакцию смесь ацетонитрила приводит к одновременному увеличению значений  $k_2$ , даже если концентрация ЭГ поддерживается постоянной.

Таблица 6

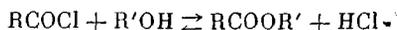
Зависимость константы скорости реакции  $k_2$  от диэлектрической постоянной среды при  $c_a = \text{const}$  и  $35,5^\circ$

$c_a$ , моль/л	$c_d$ , моль/л	$c_a$ , моль/л	$10^4 k_2$ , л/моль·сек	$\epsilon$	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$
5,83	7,91	0	1,72	8,0	0,412
5,87	7,12	1,24	2,06	11,0	0,435
5,80	6,58	1,86	2,38	12,2	0,444
5,85	6,34	2,51	2,60	13,3	0,445
5,84	5,48	3,90	2,87	16,0	0,455
5,96	3,43	6,44	3,46	23,8	0,469

Для подавления возможной ионизации ТФХ было проведено несколько опытов с добавлением в реакцию смесь NaCl при насыщающей концентрации, которая более чем в 1000 раз превышала концентрацию ТФХ. Оказалось, что добавка соли практически не оказывает влияния на скорость реакции. Так, при  $c_a = 6,32$  моль/л,  $c_{\text{ТФХ}} = 3,18 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $c_{\text{NaCl}} = 4,65 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $k_2 = 1,62 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек; в отсутствие соли при  $c_a = 6,27$  моль/л и  $c_{\text{ТФХ}} = 4,15 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $k_2 = 1,66 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек. Добавление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (возможного катализатора реакции) в концентрации до 30 вес. % также не приводит к существенному изменению скорости. При  $22^\circ$   $c_a = 5,63$  моль/л,  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 28$  вес. %,  $k_2 = 0,72 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек. В отсутствие кислоты при том же значении  $k_2 = 0,73 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек. Добавление щелочи (NaOH и KOH) в концентрации до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л вызывает резкое ускорение наблюдаемой реакции с одновременным увеличением видимого порядка реакции. Это, вероятно, связано с началом непосредственного взаимодействия щелочи с ТФХ.

### Обсуждение результатов ]

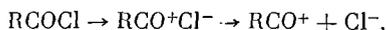
Взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами идет с существенным уменьшением свободной энергии. В реакциях типа



равновесие оказывается сильно сдвинутым вправо. Они практически необратимы. Например, приближенный расчет изменения свободной энергии при реакции бензоилхлорида с этиловым спиртом дает  $\Delta F_0 \approx -6000$  кал/моль<sup>1</sup>. Подобный расчет для реакции ТФХ с ЭГ не мог быть проведен из-за отсутствия данных. Однако близость систем позволяет по аналогии заключить, что при температуре опыта реакция ТФХ с ЭГ практически необратима. Сдвиг реакции вправо усиливается значительным избытком этиленгликоля в реакционной смеси. Указанное выше удовлетворительное соответствие между измеренными значениями  $D_\infty$  и вычисленными из предположения, что в конечном растворе присутствует в качестве продукта реакции только ди- $\beta$ -оксиэтиловый эфир терефталевой кислоты, также подтверждает то, что реакция ТФХ с ЭГ в наших условиях необратима.

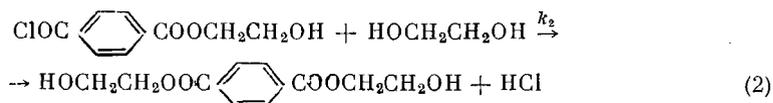
<sup>1</sup> Свободные энергии образования отдельных веществ вычисляли по табличным данным. Приближение в расчетах состояло в том, что вычисление энтропий бензоилхлорида и этилового эфира бензойной кислоты проводили по формуле  $S_{\text{ж}}^\circ = 1,4C_p [5]$  с применением табличных данных о молярных теплоемкостях.

Наблюдаемый на опыте второй порядок реакции исключает возможность принятия в качестве предварительной и лимитирующей стадии реакцию ионизации исходного хлорангирида с образованием ацилий-иона



как это делает Ингольд для аналогичных процессов [6]. Опыты, проведенные в присутствии хлористого натрия, взятого в количестве, значительно превышающем концентрацию исходного хлорангирида, указывают на отсутствие в реакционной смеси свободных ионов хлора, т. е. быстрой и равновесной ионизации  $\text{RCOCl}$ .

Обращает на себя внимание и тот факт, что в нашем случае наблюдается рост константы скорости  $k_2$  с увеличением диэлектрической постоянной среды, тогда как метод активированного комплекса для реакций ионов с диполями дает во всех случаях падение константы скорости с ростом  $\epsilon$ . Это теоретическое положение, подтвержденное большим числом экспериментальных данных [7], свидетельствует о том, что в лимитирующем акте нашей реакции свободные ионы участия не принимают. Образование конечного продукта происходит, по-видимому, в результате двух последовательных реакций, идущих молекулярным путем:



Несложность наблюдаемой на опыте кинетики указывает на то, что скорость одной из реакций во много раз превышает скорость другой. Скорее всего можно предположить, что  $k \gg k_2$ , так как при прочих равных условиях реакционная способность хлорангирида терефталевой кислоты должна быть выше, чем у смешанного эфирхлорангирида (ЭХ). В самом деле, известно, что введение в бензольное кольцо ароматического хлорангирида электрофильного заместителя в пара-положение к активной хлорангиридной группе понижает электронную плотность на карбониле и повышает, тем самым, его реакционную способность [9—12]. Отрицательный мезомерный эффект хлорангиридной группы превышает тот же эффект сложноэфирной группы; следовательно,  $\text{COCl}$ -группа является более сильным электроотрицательным заместителем, а потому реакционная способность ТФХ должна быть выше, чем у смешанного ЭХ.

Интересно заметить, что измеренная нами скорость реакции этиленгликоля с бензоилхлоридом меньше скорости реакции с ТФХ в тех же условиях. Так, при  $35,5^\circ$  и  $c_0 = 5,6$  моль/л константа скорости реакции в случае хлористого бензоила  $k_2 = 5,9 \cdot 10^{-5}$  л/моль · сек, а в случае ТФХ  $k_2 = 15,5 \cdot 10^{-5}$  л/моль · сек.

Если следовать условию, что  $k \gg k_2$ , то течение процесса можно представить себе так, что спустя очень короткое время после введения в реакцию ТФХ он почти полностью превращается в промежуточный ЭХ, который затем медленно переходит в конечный продукт. В первых двух столбцах табл. 3 для сравнения приведены значения исходной оптической плотности  $D_0$ , найденные путем экстраполяции кинетической кривой к  $t = 0$  и вычисленные по закону Беера с использованием коэффициента поглощения ТФХ в диоксане  $d_{\text{ТФХ}} = 1,76 \cdot 10^4$  л/моль · см. Различие вычисленных и экспериментально найденных величин  $D_0$  служит указанием на то, что они относятся к разным продуктам. Используя опытные значения  $D_0$ , можно вычислить коэффициент поглощения ЭХ при  $\lambda = 260$  мμ ( $d_{\text{ЭХ}} = 1,32 \cdot 10^4$  л/моль · см). Величина лежит между значениями  $d_{\text{ТФХ}}$  и  $d_{\text{ЭХ}}$ .

Лимитирующую реакцию 2 можно представить себе как результат взаимодействия двух сильно полярных молекул: ЭГ и ЭХ.

В случае, когда в лимитирующем акте взаимодействуют два диполя с моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , константа скорости реакции зависит от диэлектрической постоянной так, что

$$\lg k_2 = \lg k_0 - \frac{1}{2,3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{r^3}, \quad (3)$$

где  $k_0$  — константа скорости гипотетической реакции в газовой фазе;  $k$  — константа Больцмана:

$$\sum \frac{\mu^2}{r^3} = \frac{\mu_1^2}{r_1^3} + \frac{\mu_2^2}{r_2^3} - \frac{\mu_*^2}{r_*^3}, \quad (4)$$

где  $\mu_*$  — дипольный момент активированного комплекса.

В основе уравнения (3) лежит учет влияния электростатической сольватации исходных молекул и активированного комплекса на свободную энергию активации.

На рис. 2 в координатах  $\lg k_2 - [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$  представлена зависимость константы скорости от диэлектрической постоянной среды.

Несмотря на наличие разброса, можно считать, что данные удовлетворительно спрямляются в этих координатах. Темными кружками отмечены данные для тройных смесей. Это служит подтверждением правильности

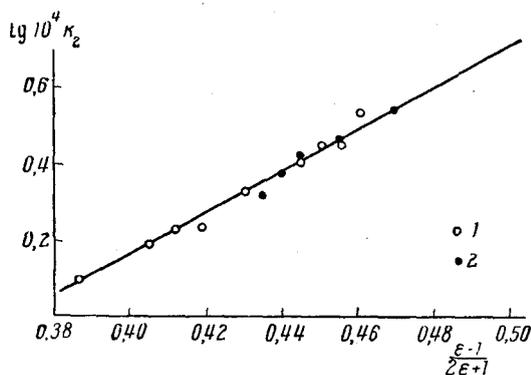


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости от функции  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  при  $35,5^\circ$ :

1 — данные для бинарных систем; 2 — для тройных систем

предположения о взаимодействии в лимитирующей стадии двух диполей. Для проведения на графике объективной прямой результаты подсчитывали по методу наименьших квадратов. Уравнение прямой

$$\lg k_2 = -6,05 + 5,54 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}, \quad (5)$$

откуда величина

$$-\frac{1}{2,3kT} \sum \frac{\mu^2}{r^3} = 5,54. \quad (6)$$

Факт ускорения реакции с ростом диэлектрической постоянной среды говорит о высокой полярности активированного комплекса, так как член

$$\frac{1}{2,3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{r^3} < 0$$

только при условии, что

$$\left| \frac{\mu_*^2}{r_*^3} \right| > \left| \frac{\mu_1^2}{r_1^3} + \frac{\mu_2^2}{r_2^3} \right|.$$

Зная значения дипольных моментов реагирующих молекул  $\mu_1$  и  $\mu_2$  и эффективные радиусы частиц, можно примерно оценить величину дипольного момента активированного комплекса, пользуясь уравнением (6)

$$\frac{\mu_*^2}{r_*^3} = 5,54 \cdot 2,3kT + \frac{\mu_{ЭГ}^2}{r_{ЭГ}^3} + \frac{\mu_{ЭХ}^2}{r_{ЭХ}^3} \quad (6')$$

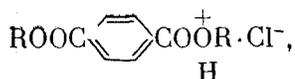
Необходимые для расчета значения дипольных моментов реагирующих молекул приняты следующие: для этиленгликоля  $\mu_{\text{ЭГ}} = 2,28 \cdot 10^{-18}$  CGSE [13], для эфирхлорангидрида,  $\mu_{\text{ЭХ}}^1 = 3,1 \cdot 10^{-18}$  CGSE; для оценки величин  $r^3$  были использованы значения молярных объемов, найденных из плотности и молекулярного веса. В случае ЭХ было принято, что его плотность равна плотности хлористого бензоила  $1,219 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ$ , значения  $r^3$  вычисляли по формуле [8]:  $r^3 = r_1^3 + r_2^3$ . Расчетом получены следующие значения:  $r_{\text{ЭГ}}^3 = 2,2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ ;  $r_{\text{ЭХ}}^3 = 6,3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$  и  $r_*^3 = 8,5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ .

Подставив значения  $\mu$  и  $r^3$  в уравнение (6') и решая его относительно  $r_*$ , найдем при  $308,5^\circ \text{K}$

$$\mu_* = 9 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE.}$$

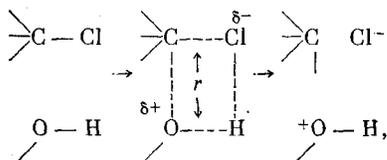
Интересно, что весьма полярные комплексы органических молекул с  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{SnCl}_4$  имеют дипольные моменты такого же порядка: например, по Смайсу [14], у  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$   $\mu = 9,3 \cdot 10^{-18}$ ; у  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$   $\mu = 9,25 \cdot 10^{-18}$ ; у  $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$   $\mu = 8,3$ ; у  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$   $\mu = 9,04$  и т. д.

Судя по весьма большому дипольному моменту активированного комплекса, в лимитирующей стадии образуется ионная пара вида



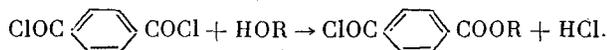
где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Можно себе представить, что переходное состояние имеет следующее строение

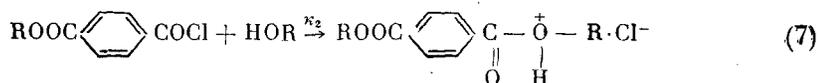


где  $r$  — расстояние предельного сближения реагирующих молекул или размер «активной части» активированного комплекса.

На основе изложенного выше можно сделать следующее заключение о механизме реакции конденсации ТФХ с ЭГ. Реакция конденсации ТФХ с ЭГ в присутствии избытка ЭГ идет с образованием ди-β-оксиэтилового эфира терефталевой кислоты. Присоединение первой молекулы ЭГ и ТФХ идет быстро с образованием промежуточного ЭХ по реакции



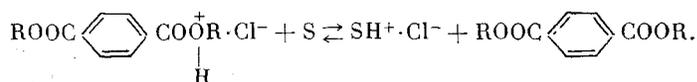
Молекула ЭХ реагирует с молекулой ЭГ; эта реакция является лимитирующей стадией процесса:



Продукт реакции (ди-β-диоксиэтиловый эфир терефталевой кислоты) получается по реакции (7) в виде протонизованной частицы — ониевого

<sup>1</sup> Значение  $\mu_{\text{ЭХ}}$  было вычислено путем векторного сложения дипольных моментов отдельных групп и связей при знании валентных углов.

иона, образующего ионную пару с  $\text{Cl}^-$ . Следующим актом является отдача протона среде с образованием непротонизованного эфира — конечного продукта реакции:



Изученная зависимость скорости реакции от полярности среды открывает новую возможность регулирования скорости поликонденсации при образовании полиэтилентерефталата из ТФХ и ЭГ.

Следующим этапом работы должно быть сопоставление константы скорости реакции образования полимера с константой начальной стадии.

### Выводы

1. Изучена кинетика начальной стадии поликонденсации терефталилхлорида (ТФХ) и этиленгликоля (ЭГ) в растворах в диоксане и смеси диоксан — ацетонитрил.
2. Найдено, что реакция следует второму порядку: первый порядок по каждому реагенту.
3. Лимитирующей стадией является акт присоединения ЭГ к промежуточному хлорангидрид- эфиру. Реакция идет молекулярным путем.
4. Константа скорости растет с диэлектрической постоянной среды по закону

$$\lg k_2 = \lg k_0 - \frac{1}{2, 3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{r^3}.$$

для реакции двух диполей.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 X 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, F. S. Leutner, Пат. США 2589687 от 18 III 1952, Chem. Abstrs. 46, 5891, 1952.
2. P. J. Flory, F. S. Leutner, Пат. США 2594144 от 22 IV 1952; 46, 6433, Chem. Abstrs., 1952.
3. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 2018, 1950.
4. Н. И. Бекасова, Диссертация, М., 1958 г.
5. М. Х. Карачетьянц, Химическая термодинамика, ГХИ, М.—Л., 1953 г., стр. 467.
6. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений. Изд. ин. лит., 1959, стр. 238.
7. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд. ин. лит., 1948, 423.
8. Там же, стр. 408.
9. G. E. Branch, A. C. Mixon, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2499, 1936.
10. J. F. Norris, Dv. Gregory, J. Amer. Chem. Soc., 50, 1813, 1928.
11. J. F. Norris, F. V. Fasci, C. J. Stand, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1415, 1935.
12. N. O. V. Sonntag, Chem. Revs., 52, 237, 1953.
13. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд. ин. лит., М., 1958, стр. 112.
14. У. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, М., ОНТИ, 1937 г.
15. Handbook of Chem. and Phys. USA изд. 37, 1955—1956, стр. 2324.
16. G. Akerlöf, J. Amer. Chem. Soc., 54, 4125, 1932.
17. H. Ulich, W. Nespilal, Z. phys. Chem., 16B, 221, 1932.

## KINETICS AND MECHANISM OF THE INITIAL STAGE OF ETHYLENE GLYCOL — TEREPHTHALYL CHLORIDE POLYCONDENSATION.

## I. DEPENDENCE OF REACTION RATE ON SOLVENT POLARITY

S. G. Entelis, G. P. Kondrateva, N. M. Chirkov

## S u m m a r y

The polycondensation kinetics of terephthalyl chloride (conc.  $\sim 10^{-5}$  mole/l) and ethylene glycol (EG) (conc.  $\sim 4.5$ — $11.5$  mole/l) in EG-dioxane and EG-dioxane-acetonitrile solutions have been investigated spectrophotometrically. It has been found that in excess EG the reaction proceeds via formation of di- $\beta$ -hydroxyethyl terephthalate. The reaction is of the second order, first order for each of the reagents. The limiting stage is addition of EG to the intermediate ester-chloride, the molecules reacting directly as two dipoles. The rate constant of the reaction  $k_2$  increases with the dielectric constant of the medium  $\epsilon$  according to the expression:

$$\lg k_2 = \lg k_0 - \frac{1}{2,3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{r^3}$$

which bears evidence of the high polarity of the activated complex. The dipole moment of the activated complex has been estimated as 9.0 debyes.