

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ
РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕРЕФТАЛИЛХЛОРИДА
С ЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ**

II. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

C. Г. Энтелис, Г. П. Кондратъева, Н. М. Чирков

Настоящая работа посвящена изучению кинетики начальной стадии поликонденсации терефталилхлорида (ТФХ) и этиленгликоля (ЭГ) при различных температурах. Работа является продолжением ранее выполненного исследования [1]. Кинетику реакции изучали при 25,0; 35,5; 42,5; 51,0 и 62,5°. Концентрация ТФХ составляла от $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация ЭГ — от 4,5 до 11,6 моль/л. Разбавителем служил диоксан (ДО). Наблюдение за ходом реакции вели спектрофотометрически по убыли оптической плотности при длине волны $\lambda = 260 \text{ мкм}$. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Методика проведения эксперимента та же, что и в предыдущей работе [1].

Значения диэлектрических постоянных для смесей ЭГ-ДО при различных температурах находили расчетом из данных для 35,5°

$$\lg \varepsilon_t = \lg \varepsilon_{35,5} + x_0 \cdot 2,24 \cdot 10^{-3} (35,5 - t),$$

где $\varepsilon_{35,5}$ и ε_t — диэлектрические постоянные данной смеси при 35,5° и температуре t (°C) соответственно, x_0 — мольная доля ЭГ в смеси.

Эта формула представляет собой проверенное на широком экспериментальном материале уравнение Акерлофа [2] в применении к системе ЭГ-ДО. Для чистого неполярного диоксана величина диэлектрической постоянной практически не зависит от температуры.

В результате изучения кинетики установлено, что с повышением температуры реакция ускоряется. В табл. 1 приведены значения констант скорости второго порядка k_2 для ряда температур и смесей различного состава. Данные для 35,5° взяты из работы [1].

Пользуясь данными, приведенными в табл. 1, нетрудно найти значения энергии активации для смесей ЭГ-ДО определенного состава при $c_0 = \text{const}$. На рис. 1 приведены аррениусовские зависимости для $c_0 = 5,8 \text{ моль/л}$ и $c_0 = 11,6 \text{ моль/л}$. С увеличением c_0 энергия активации E_c^1 испытывает небольшой, но определенный рост и равна $11,3 \pm 0,3$ и $13,2 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$, соответственно.

Как видно из рис. 2, построенного по данным табл. 1, ранее отмеченная [1] зависимость константы скорости от диэлектрической постоянной среды

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

удовлетворительно выполняется при всех изученных температурах. Прямые на графике проведены после обработки данных по методу наименьших квадратов. Пользуясь рис. 2, можно найти изодиэлектриче-

¹ E_c — энергия активации при $c_0 = \text{const}$.

Таблица 1
Зависимость константы скорости реакции k_2 от температуры
и состава реакционной смеси

c_0 , моль/л	$10^4 k_2$, л/моль·сек	ϵ	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$
$t = 25,0^\circ$			
5,77	0,80	8,1	0,413
5,88	0,94	8,4	0,416
7,42	1,03	11,0	0,435
8,90	1,22	13,8	0,446
10,53	1,66	17,4	0,458
11,61	1,69	19,8	0,463
$t = 35,5^\circ$			
4,51	1,26	6,1	0,386
5,52	1,52	7,6	0,406
5,81	1,72	8,0	0,412
6,30	1,67	8,8	0,419
7,19	2,12	10,3	0,430
8,76	2,50	13,3	0,445
9,20	2,88	14,4	0,450
10,50	2,74	16,7	0,456
11,38	3,48	18,7	0,461
$t = 42,5^\circ$			
5,82	2,36	7,9	0,410
7,13	3,04	9,9	0,426
10,63	4,58	16,5	0,456
11,45	5,51	18,3	0,460
$t = 51,0^\circ$			
5,75	4,06	7,6	0,406
6,30	4,45	8,5	0,417
6,53	4,56	8,8	0,419
8,82	6,95	12,4	0,440
10,57	8,46	15,8	0,454
11,26	9,19	17,3	0,458
$t = 62,5^\circ$			
5,86	7,41	7,4	0,405

Таблица 2
Зависимости E_ϵ и A от диэлектрической постоянной среды

$c_0^{25^\circ}$, моль/л ¹	ϵ	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$	E_ϵ , ккал/моль	A , л/моль·сек
5,77	8,1	0,413	$12,1 \pm 0,3$	$5,6 \cdot 10^4$
7,42	11,0	0,435	$12,9 \pm 0,3$	$2,8 \cdot 10^5$
8,90	13,8	0,446	$13,2 \pm 0,3$	$5,3 \cdot 10^5$
10,53	17,4	0,458	$13,7 \pm 0,3$	$1,4 \cdot 10^6$
11,61	19,8	0,463	$14,4 \pm 0,3$	$4,7 \cdot 10^6$
—	∞	0,5	$15,0 \pm 0,3$	$2,1 \cdot 10^7$

¹ В этом столбце приведены c_0 для смесей, имеющих указанные значения ϵ при 25° .

ские значения k_2 при разных температурах и вычислить энергию активации E_ϵ при $\epsilon = \text{const}$.

В табл. 2 приводятся значения E_ϵ и соответствующих предэкспоненциальных множителей A в уравнении Аррениуса $k_2 = Ae^{-E_\epsilon/RT}$. Так как в изодиэлектрическую энергию активации E_ϵ входит теплота изме-

нения ϵ с температурой, то $E_a > E_c$. Как видно E_a несколько увеличивается с диэлектрической постоянной среды.

Пользуясь¹ значениями k_2 для заданных ϵ и приведенными в таблице E_a , мы нашли предэкспоненциальные множители A . Из табл. 2 видно, что A растет с увеличением ϵ .

Зависимость k_2 от диэлектрической постоянной при разных температурах имеет вид:

$$25^\circ \quad \lg k_2 = -6,21 + 5,20 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

$$35,5^\circ \quad \lg k_2 = -6,05 + 5,54 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

$$42,5^\circ \quad \lg k_2 = -6,56 + 7,12 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

$$51,0^\circ \quad \lg k_2 = -6,41 + 7,36 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

Наклон прямых в координатах $\lg k_2 - [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$ растет с температурой. При $\epsilon \rightarrow \infty$ функция $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) \rightarrow 0,5$, а константа скоп-

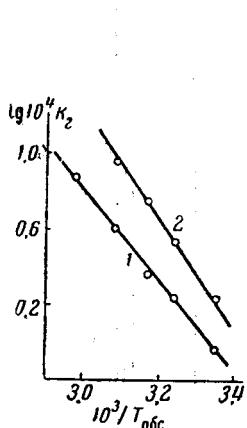


Рис. 1

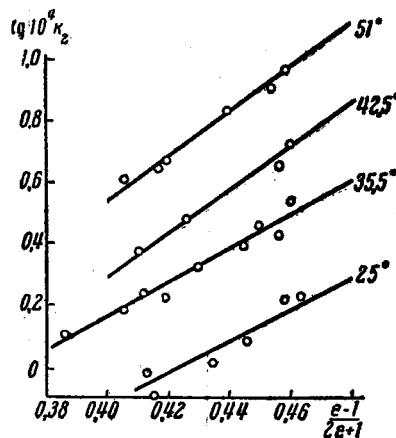


Рис. 2

Рис. 1. График для вычисления энергии активации E_a

1 — $c_0 = 5,8$ моль/л; 2 — $c_0 = 11,6$ моль/л

Рис. 2. Зависимость бимолекулярной константы скорости от диэлектрической постоянной

ности стремится к величине $k_{\epsilon \rightarrow \infty}$, т. е. к константе, характеризующей реакцию двух диполей в условиях, когда электростатическое взаимодействие минимально.

Из табл. 2 видно, что

$$k_{\epsilon \rightarrow \infty} = 2,1 \cdot 10^7 e^{-15000^\circ / RT}, \quad (3)$$

Зависимость другой предельной константы скорости k_0 от температуры, видимо в силу неточности эксперимента, трудно установить. Не исключено, что при $\epsilon \rightarrow 1$, когда $k_2 \rightarrow k_0$, электростатическое взаимодействие диполей так велико, что энергия активации становится весьма малой и мы вместо температурного хода величины k_0 наблюдаем разброс.

¹ Значения k_2 для каждой температуры и ϵ находили по уравнению соответствующей прямой на рис. 2.

Обсуждение результатов

Изменение энергии активации в реакциях полярных или заряженных частиц в растворе — известный в литературе факт [3]. В этом случае энергию активации можно представить в виде двух членов:

$$E = E_{\epsilon \rightarrow \infty} - q, \quad (4)$$

где $E_{\epsilon \rightarrow \infty}$ — энергия активации в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной, обусловленная только обменным взаимодействием между частицами; q — энергия кулоновского взаимодействия частиц в растворе.

Известно, что энергия кулоновского взаимодействия двух диполей в среде с диэлектрической постоянной ϵ равна

$$q = 28,9 \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}, \quad (5)$$

если q — в ккал/моль, μ — в дебаях, а r — расстояние наибольшего сближения диполей в Å. Подставляя в (5) значения μ_0 и μ_∞ [1], получим

$$q \cong 2 \cdot 10^2 \frac{1}{r^3},$$

откуда

$$E = E_{\epsilon \rightarrow \infty} - B / \epsilon, \quad (6)$$

где $B = 200/r^3$. На рис. 3 представлены данные табл. 2 в координатах E_ϵ — $(1/\epsilon)$. Удовлетворительное спрямление подтверждает справедливость предположения (4). Из наклона прямой можно оценить значение $B = -25 \pm 3$ ккал/моль и далее: $r \cong 2 \pm 0,1$ Å.

Прямая отсекает на оси ординат при $\epsilon \rightarrow \infty$ значение $E_\epsilon = 15,15$ ккал/моль, что хорошо соответствует величине 15,0 ккал/моль, найденной из температурного хода $k_{\epsilon \rightarrow \infty}$.

Несмотря на возрастание энергии активации с диэлектрической постоянной, константа скорости k_2 растет, что является следствием значительного увеличения предэкспоненциального множителя. Так как согласно теории абсолютных скоростей реакций предэкспонент

$$A = e \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R}, \quad (7)$$

то зависимость A от ϵ определяется зависимостью ΔS^* от ϵ . Рост предэкспонента при увеличении полярности среды, видимо, связан с тем, что вероятность образования полярного комплекса растет.

Принимая, что энтропия активации состоит из двух частей: электростатической ΔS_e^* и неэлектростатической $\Delta S_{\epsilon \rightarrow \infty}^*$,

$$\Delta S^* = \Delta S_{\epsilon \rightarrow \infty}^* + \Delta S_e^*,$$

следует предположить, что с ростом ϵ величина ΔS_e^* уменьшается по абсолютной величине, стремясь к нулю.

При $\epsilon \rightarrow \infty$, $\Delta S_{\epsilon \rightarrow \infty}^* = -23$ кал/моль·град, как следует из уравнения (3). Так как в нашем случае, согласно уравнению (1), электростатическая часть свободной энергии активации

$$\Delta F_e^* = -\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{r^3},$$

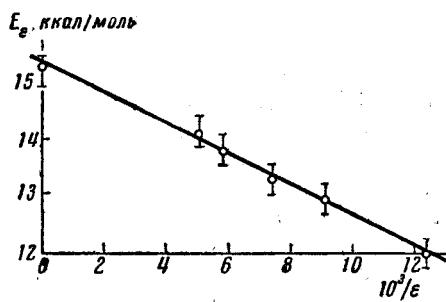


Рис. 3. Зависимость изодиэлектрической энергии активации E_ϵ от диэлектрической постоянной

то

$$\Delta S_a^* = -\frac{\partial \Delta F_a^*}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \sum \frac{\mu^2}{r^3} \right). \quad (8)$$

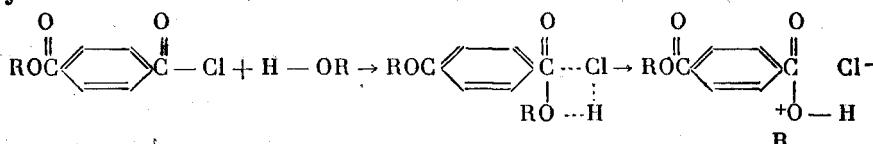
Как следует из уравнений (2), вопреки ожиданию, величина $\sum \mu^2/r^3 = \psi(T)$. Однако недостаток данных не дает возможности установить вид функции $\psi(T)$, произвести дифференцирование в правой части уравнения (8) и найти количественную связь между ΔS_a^* и ε .

Так как

$$\sum \frac{\mu^2}{r^3} = \frac{\mu_1^3}{r_1^3} + \frac{\mu_2^2}{r_2^3} - \frac{\mu_*^2}{r_*^3} < 0,$$

то рост $|\sum (\mu^2 / r^3)|$ с температурой предположительно можно связать с ростом дипольного момента активированного комплекса с температурой от 8,7 дебаев при 25° до 9,9 дебаев при 51° , что может быть как следствием изменения характера связей в активированном комплексе, так и их длины. Величину $r = 2 \pm 0,1 \text{ \AA}$, найденную из зависимости E_ε от ε по уравнению (5), можно отождествить с одним из размеров «активной части» активированного комплекса (см. [1]).

Если принять, что практически за всю полярность комплекса ответственна его «активная часть», то при образовании ионной пары, между зарядами которой расстояние 2 \AA , а величина заряда равна $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$, возникает диполь с моментом $\mu = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 10^{-8} = 9,6 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$, близким к вычисленной ранее величине [1]. Это подтверждает сделанное предположение [1] о том, что активированный комплекс, возникший при реакции молекулы эфирхлорангидрида терефталевой кислоты и молекулы этиленгликоля, разрушается с образованием протонизованного ди-β-оксиэтилового эфира терефталевой кислоты и Cl^- , составляющих ионную пару



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

Весьма вероятно, что образование полiamидов из дихлорангидридов и диаминов идет подобным образом с образованием протонизированного амида и Cl^- .

Выводы

1. Проведено исследование начальной стадии поликонденсации терефталилахлорида и этиленгликоля при 25° ; $35,5^\circ$; $42,5^\circ$ и 51° , при изменении диэлектрической постоянной среды от 8 до 20.

2. Найдено, что энергия активации реакции растет с ростом полярности по закону

$$E_\varepsilon = \left(15,1 - \frac{23}{\varepsilon} \right) \text{ ккал/моль.}$$

3. Предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса растет с полярностью среды так, что при изменении ε от 8 до 19,8 величина A растет от $5,6 \cdot 10^4$ до $4,7 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, при $\varepsilon \rightarrow \infty$; $A = 2,1 \cdot 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$.

4. Оценены размеры «активной части» активированного комплекса в лимитирующей стадии реакции поликонденсации: $r = 2 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Найденная величина r подтверждает предположение о том, что продукт реакции (сложный эфир) в первый момент образуется в виде протонизированной молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратева, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., 3, 1044, 1961.
2. G. Akerlöf, J. Amer. Chem. Soc., 54, 4125, 1932.
3. E. S. Amis, Kinetics of chemical change in solutions, N.Y., 1949, 95—96.

**KINETICS AND MECHANISM OF THE INITIAL STAGE OF CONDENSATION
BETWEEN TEREPHTHALYL CHLORIDE AND ETHYLENE GLYCOL.**

II. TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE REACTION RATE

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

Summary

The initial stage of polycondensation between terephthalyl chloride and ethylene glycol has been carried out at 25, 35.5, 42.5, 51.0 and 62.5° and dielectric constant values of the medium varying from 8.0 to 20.0. The activation energy E of the reaction has been shown to increase with the polarity of the medium according to the equation:

$$E = \left(15.1 - \frac{23.0}{\epsilon} \right) \text{ kcal / mole}$$

The pre-exponential coefficient A of the Arrhenius equation increases with the polarity of the medium in such manner that on change of ϵ from 8 to 19.8 Å increases from $5.6 \cdot 10^4$ to $4.7 \cdot 10^6$ l/(mole. sec.). At $\epsilon \rightarrow \infty$ Å = $2.1 \cdot 10^7$ l/(mole. sec.). The size of the «active part» of the activated complex in the limiting stage of the polycondensation reaction was estimated, from the dependence of the activation energy upon the dielectric constant, to be $r = 2 \pm 0.1$ Å. This value for r , together with the previously found high value for the dipole moment of the activated complex $\mu^* \approx 9.0$ debyes confirm the proposal that the reaction product, an ester, first comes into existence in the protonized form and is joined in an ionic pair with Cl^- .