

УДК 541.64

**ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ТРИХЛОРАНГИДРИДА ТРИМЕЗИНОВОЙ
КИСЛОТЫ С ГЛИКОЛЯМИ В РАСТВОРЕ**

B. B. Коршак, Ю. А. Черномордик, И. Д. Кискинова

В литературе известен ряд работ [1—3], посвященных выяснению влияния строения многоатомных спиртов и дикарбоновых кислот на их реакционную способность при взаимодействии. В этих работах установлено влияние первичных и вторичных гидроксильных групп в многоатомных спиртах и длины метиленовой цепочки в дикарбоновых кислотах на кинетику реакции поликонденсации.

Данная работа ставила своей целью изучение влияния строения и длины гликоля на его реакционную способность при поликонденсации с хлорангидридом многоосновной кислоты, влияния на скорость реакции соотношения исходных компонентов и температуры. Нам представлялось интересным определить возможность использования данных кинетических измерений для регулирования процесса получения разветвленных полизифиров.

Мы исследовали кинетику поликонденсации трихлорангидрида trimезиновой кислоты (TXTK) с гликолями различного молекулярного веса и строения.

Реакцию поликонденсации проводили в дитолилметане при эквивалентном соотношении исходных реагентов (3 моля гликоля на 2 моля TXTK). Отсутствие влаги в исходных гликолях и растворителе устанавливали титрованием по Фишеру.

Контроль за ходом реакции осуществлялся определением количества выделяющегося в процессе поликонденсации хлористого водорода.

Расчет констант скоростей поликонденсации по уравнению первого, второго и третьего порядков показал, что только константы скорости реакции, определенные по уравнению второго порядка, сохраняли постоянные значения.

Экспериментальные точки на графике (рис. 1) зависимости $1 / (a - x)$ (где x — количество HCl, выделившегося к моменту протекания реакции, a — количество HCl, которое должно выделяться при 100%-ном протекании реакции) от времени удовлетворительно ложатся на прямые линии

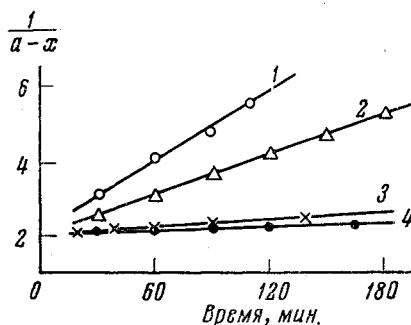


Рис. 1. Зависимость $1 / (a - x)$ от продолжительности поликонденсации при 120° TXTKc: 1 — политетрагидрофураном (мол. вес 1460), 2 — полиэтиленгликолем (мол. вес 1000), 3 — полипропиленгликолем (мол. вес 1700), 4 — этиленгликолем

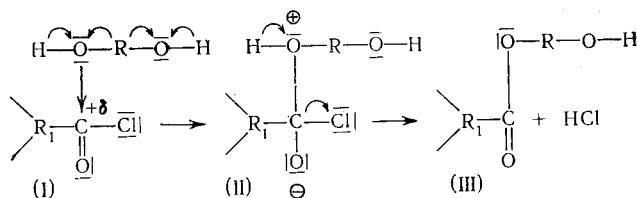
[4]. Второй порядок реакции установлен также расчетом экспериментальных данных по методу Вант-Гоффа.

Мы определили константы скорости реакции при 120° для взаимодействия ТХТК с различными оксиэтиленгликолями. Для взаимодействия с диэтиленгликолем $\kappa = 10,89 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, с триэтиленгликолем $\kappa = 10,72 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, с полиэтиленгликолем молекулярного веса 1000 $\kappa = 10,89 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, и с полиэтиленгликолем молекулярного веса 1550 $\kappa = 10,96 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек. Как видно, идентичные по своему строению, но различные по молекулярному весу оксиэтиленгликоли имеют одинаковую константу скорости реакции с ТХТК.

У этиленгликоля (рис. 1, $\kappa = 1,24 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек) константа скорости значительно меньше, чем у оксиэтиленгликолов. По-видимому, наличие в элементарном звене оксиэтиленгликоля эфирного кислорода влияет на скорость реакции.

Реакция этиленгликоля с ТХТК в полярном растворителе диглиме ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) протекает быстрее ($\kappa = 7,73 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек), чем в дитолилметане.

Взаимодействие этиленгликоля с ТХТК можно представить в следующем виде:



где $R = \text{CH}_2\text{CH}_2$; $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$.

В молекуле ТХТК имеется сильно отрицательный атом хлора. Это облегчает нуклеофильную атаку на карбонильную группу. Электроотрицательный заместитель — хлор — вместе с электронной парой связи отделяется посредством анионоидного отрыва и, вступая во взаимодействие с протоном, выходит из сферы реакции. Отщепление становится возможным вследствие перехода неподеленной электронной пары, сдвигающейся в результате первичной атаки [5].

Полярные растворители сольватируют дипольный комплекс (II), усиливают его поляризацию и облегчают отрыв хлора [6].

В случаях взаимодействия ТХТК с оксиэтиленгликолями в неполярном растворителе — дитолилметане, по-видимому, имеет место эффект внутренней сольватации.

Константа скорости реакции у бутиленгликоля-2,3 ($\kappa = 0,89 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек) меньше, чем у этиленгликоля, а у полипропиленгликоля молекулярного веса 1700 ($\kappa = 2,09 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек) меньше, чем у полиэтиленгликоля (рис. 1). В реакцию вступают в этих случаях вторичные гидроксильные группы. Наличие боковых метильных заместителей вызывает эффект экранирования, создает стерические затруднения для взаимодействия функциональных групп.

Увеличение количества метиловых групп в элементарном звене оксиэтиленгликоля приводит к повышению скорости поликонденсации. Так, скорость взаимодействия у политетрагидрофурана мол. веса 1360 выше ($\kappa = 19,17 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек), чем у полиэтиленгликоля.

На скорость реакции оказывает влияние соотношение исходных компонентов. В случае избытка гликоля скорость реакции возрастает, в случае избытка ТХТК — уменьшается (табл. 1).

Приведенная вязкость продукта реакции с полиэтиленгликолем (мол. вес 1000) и политетрагидрофураном (мол. вес 1360) возрастает по мере увеличения количества ТХТК.

Таблица 1

Приведенная вязкость продуктов поликонденсации

Молярное соотношение гликоль : ТХТК	Взаимодействие ТХТК при 120° С					
	полиэтиленгликолем (мол. вес 1000)			политетрагидрофураном (мол. вес 1360)		
	время, мин.	степень завершенности реакции, %	$\eta^*_{\text{пр.}}$, дж/г	время, мин.	степень завершенности реакции, %	$\eta^*_{\text{пр.}}$, дж/г
3:3	330	58,06	0,1370	210	59,62	0,1980
3:2,5	240	58,22	0,1348	145	59,86	0,1940
3:2	150	58,10	0,1320	100	58,42	0,1920
3:1,5	120	58,44	0,0964	85	60,30	0,1616
3:1	85	58,04	0,0918	60	59,79	0,1360

* 0,5%-ный раствор в диоксане.

Для определения влияния температурных условий процесса на скорость поликонденсации была проведена серия опытов в температурном интервале от 80 до 140°. Константы скорости реакции, полученные на основе экспериментальных данных, увеличиваются с ростом температуры

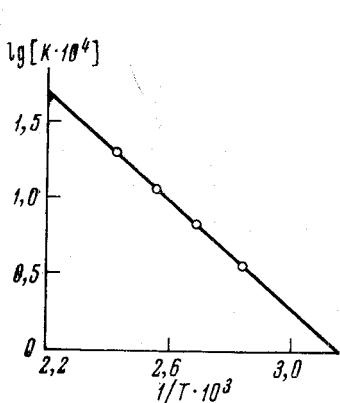


Рис. 2

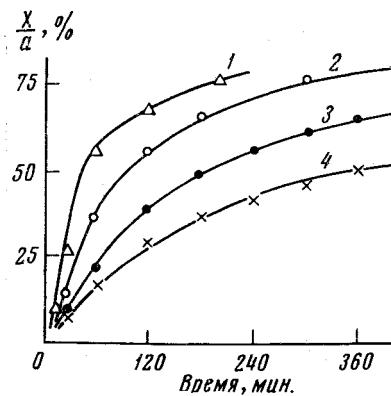


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость констант скоростей реакций поликонденсации от температуры при взаимодействии ТХТК с полиэтиленгликолем (мол. вес 1000)

Рис. 3. Зависимость степени завершенности реакции поликонденсации ТХТК с полиэтиленгликолем (мол. вес 1000) от температуры и продолжительности нагревания:

1 — 140, 2 — 120, 3 — 100, 4 — 80°

процесса поликонденсации. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратного значения абсолютной температуры выражается прямой линией (рис. 2).

Данные зависимости констант скорости от температуры (табл. 2) были подвергнуты математической обработке по методу наименьших квадратов и использованы для определения энергии активации.

В опытах поликонденсации была определена степень завершенности реакции в зависимости от температуры процесса и его продолжительности (рис. 3). Эта зависимость выражается на графике кривыми, наклон которых уменьшается по мере увеличения продолжительности реакции, что соответствует уменьшению скорости роста степени завершенности реакции при приближении к точке желатинизации [7]. Это, по-видимому, связано с уменьшением концентрации в реакционной среде реакционноспособных групп [8].

Таблица 2

Константы скорости реакции ТХТК с гликолями при различных температурах

Гликоль	Константы скорости реакции $\kappa \cdot 10^4$, л/моль·сек				Энергия активации, ккал/моль
	80°	100°	120°	140°	
Этиленгликоль	0,38	0,68	1,24	2,25	8600
Полиэтиленгликоль (мол. вес 1000)	3,80	6,64	10,89	20,25	7950
Полипропиленгликоль (мол. вес 1700)	1,04	1,25	2,09	6,01	12000
Политетрагидрофуран (мол. вес 1360)	5,98	7,37	19,17	22,42	7100

Остановка процесса при высоких степенях превращения до точки желатинизации, и следовательно получение разветвленного полиэфира, в этом случае не представляет затруднений.

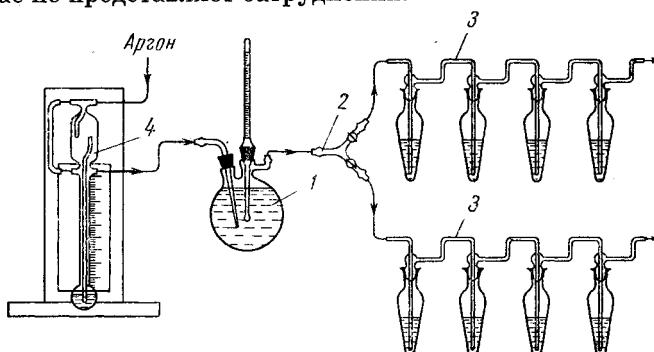


Рис. 4. Прибор для поликонденсации и кинетических измерений:

1 — реакционная колба, 2 — трехходовой кран, 3 — системы поглотительных склянок, 4 — реометр

Более низкой температуре процесса соответствует меньший наклон кривой и для начального этапа реакции. Варьирование температурных условий опыта и продолжительности процесса дает возможность остановки реакции на любой стадии и получения продуктов с желаемой степенью завершенности.

Экспериментальная часть

Синтез ТХТК осуществляли окислением мезитилена перманганатом калия и последующей обработкой тримезионовой кислоты хлористым тионилом по описаным методикам [9, 10]. Продукт очищали перегонкой в вакууме при 145° и 2 мм. Число омыления продукта реакции: найдено 922, 924; вычислено 904.

Продукт плавился при 34°, по литературным данным [10] т. пл. 34—35°.

Исходные гликоли подвергались азеотропной осушке абсолютным бензоловым. Молекулярный вес гликолей определяли по Верлею.

Поликонденсацию полиэтиленгликоля (мол. вес 1000) с ТХТК проводили в приборе, изображенном на рис. 4. В реакционную колбу, снабженную барботером для ввода аргона, термометром и отводной трубкой, помещали раствор 6,5 г полиэтиленгликоля в 60 мл дитолилметана и нагревали до температуры реакции в терmostате. Через раствор пропускали очищенный от кислорода и влаги аргон со скоростью 15—20 мл/мин, затем в один прием прибавляли нагретый до температуры реакции раствор 1,1505 г ТХТК в 40 мл дитолилметана. Общая концентрация полиэтиленгликоля была 0,065 моль/л, хлорангидрида — 0,043 моль/л.

Выделяющийся в ходе реакции хлористый водород поглощали поочередно в двух системах поглотительных склянок, наполненных 0,1 н. КОН. Щелочь из отключенной системы титровали 0,1 н. соляной кислоты.

Поликонденсацию остальных гликолей с ТХТК проводили аналогичным образом. Продукты поликонденсации осаждали из раствора гептаном.

Вязкость определяли в диоксане в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм при $20 \pm 0,1^\circ$.

Выводы

1. Проведено кинетическое исследование реакции поликонденсации трихлорангидрида тримезиновой кислоты с гликолями.

2. Установлено, что реакция поликонденсации протекает по бимолекулярному механизму.

3. Найдено, что скорость реакции не зависит от длины молекулы исходного оксиэтиленгликоля. На скорость реакции оказывает влияние строение элементарного звена гликоля, соотношение исходных компонентов и температура процесса.

4. Показана возможность регулирования процесса синтеза разветвленных полиэфиров на основе результатов кинетических измерений.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Меништкий, ЖРФХО, 9, 316, 1877.
2. Г. С. Петров, К. А. Андрюнов, П. А. Мулляр, Пром-сть органич. химии, 1, 265, 1936.
3. Р. Р. Rice, J. H. Gibbs, B. H. Zimm, J. Phys. Chem., 62, 972, 1958.
4. Т. М. Лаури, С. Сегден, Курс физической химии, Госхимтехиздат, ОНТИ, 1934, стр. 231.
5. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, Изд. иностр. лит., 1962, стр. 189.
6. А. Дж. Паркер, Успехи химии, 32, 1282, 1963.
7. Р. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3090, 1941.
8. С. В. Виноградова, Диссертация, 1959, стр. 384.
9. F. Ullmann, J. B. Uzbachan, Ber., 36, 1799, 1903.
10. W. Ried, F. J. Königstein, Chem. Ber., 92, 2537, 1959.

INTERACTION OF TRIMESYL CHLORIDE WITH GLYCOLS IN SOLUTION

V. V. Korshak, Yu. A. Chernomordik, I. D. Kiskinova

Summary

The polycondensation kinetics of trimesyl chloride with glycols in solution have been investigated. It was found that rate of reaction depended on the structure of glycols, the ratio of the components and the temperature of the synthesis.