

УДК 541.64:678.674

**ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ
3- И 4-НИТРОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ С ГЛИКОЛЯМИ
В РАСТВОРЕ**

А. П. Гиль, А. П. Богданов, Е. В. Кузнечов

В литературе приводятся сведения о влиянии строения дикарбоновых кислот и гликолов на их реакционную способность при взаимодействии [1—4]. Однако для ароматических дикарбоновых кислот многие вопросы, раскрывающие взаимосвязь строения с реакционной способностью, такие, как влияние природы и количества заместителей, их положения в бензольном кольце дикарбоновой кислоты и некоторые другие, остаются пока еще мало изученными. В этой связи нам представлялось интересным исследовать влияние положения электроотрицательного заместителя (NO_2 -группы) в бензольном кольце дикарбоновой кислоты на скорость реакции поликонденсации.

Данная работа посвящена изучению кинетики поликонденсации дихлорангидридов 3- и 4-нитрофталевых кислот (3-ДХНФК и 4-ДХНФК) с этиленгликолем, диэтиленгликолем и триэтиленгликолем.

Ранее нами отмечалось, что 4-нитрофталевая кислота, ее ангидрид и дихлорангидрид по сравнению с 3-нитрофталевой кислотой и ее производными проявляют большую реакционную способность в реакциях с многоатомными спиртами и диаминами [5—8].

Как известно, введение электроотрицательного заместителя в бензольное кольцо кислоты оказывает определенное влияние на функциональные группы последней, причем это влияние зависит как от положения заместителя, так и от способа передачи эффекта.

В *ортого*-положении как мезомерные, так и индукционные эффекты заместителя достигают максимальных значений. В *пара*-положении мезомерные эффекты передаются нормальным образом, но сильно ослаблены индукционные эффекты; в *мета*-положении мезомерные эффекты не передаются вообще, в то время как более заметными становятся индукционные эффекты [9].

Из высказыванного становится очевидным, что активность хлорангидридов групп 3-ДХНФК и 4-ДХНФК в рассматриваемых нами реакциях будет различной. Помимо этого, заметное влияние на реакционную способность хлорангидридов при взаимодействии их с гликолями будут оказывать и пространственные затруднения.

Реакцию поликонденсации проводили в диоксане при эквимолярном соотношении исходных реагентов. Контроль за ходом реакции осуществляли определением количества HCl , выделившегося в процессе поликонденсации. Произведенные по уравнениям первого, второго и третьего порядков расчеты констант скоростей реакции поликонденсации показали, что постоянные значения сохраняют только константы скоростей, определенные по уравнению второго порядка.

Как видно из графиков (рис. 1 и 2) зависимости $x/a(a-x)$ от времени (где x — количество молей HCl , выделившегося к данному моменту

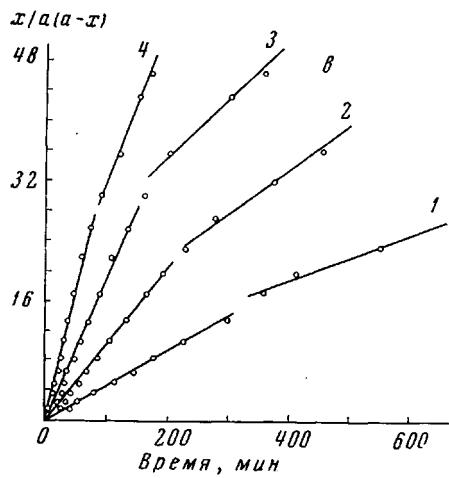
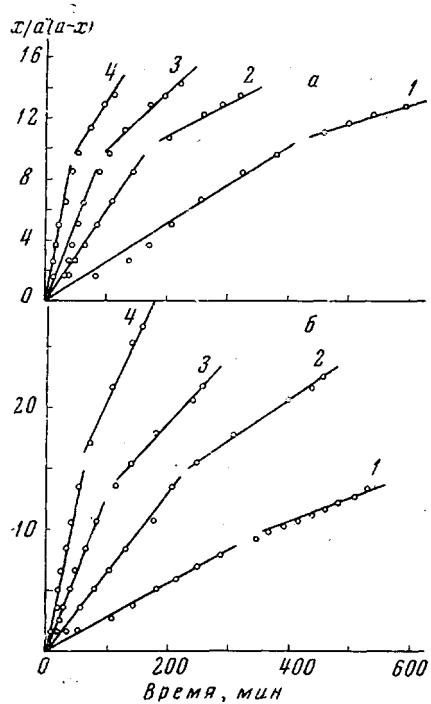


Рис. 1. Зависимость $x/a(a-x)$ от продолжительности поликонденсации 3-ДХНФК: а — с этиленгликолем, б — с диэтиленгликолем; 1 — 65, 2 — 75, 3 — 85, 4 — 95°

времени, a — количество молей HCl, которое должно выделяться при 100%-ном завершении реакции) при достижении степени завершенности реакции 50—55% во всех случаях происходит изменение значений констант скоростей реакций.

Это обстоятельство можно, очевидно, объяснить тем, что до степени завершенности реакции 50—55% (первая стадия) взаимодействие преиму-

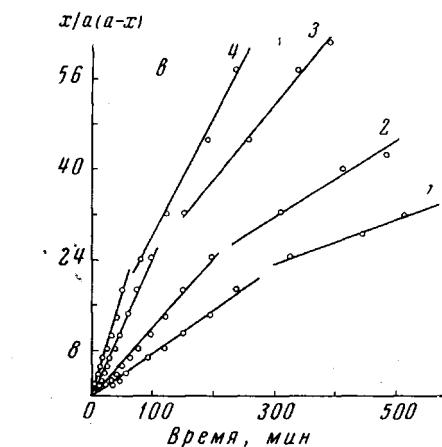
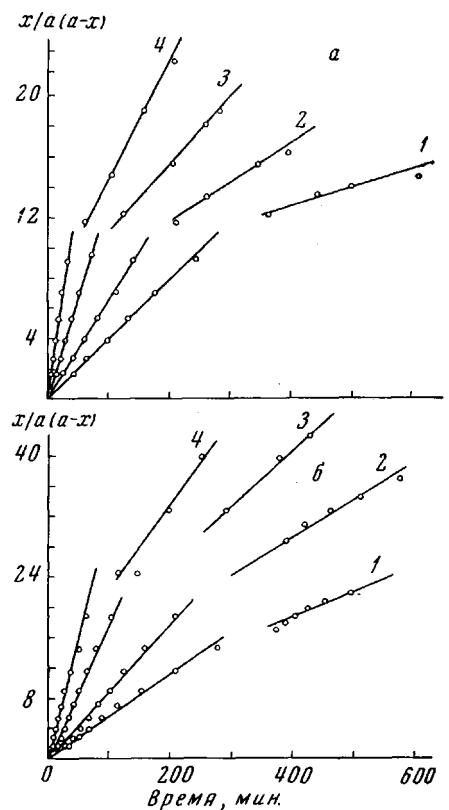


Рис. 2. Зависимость $x/a(a-x)$ от продолжительности поликонденсации 4-ДХНФК: а — с этиленгликолем; б — с диэтиленгликолем; 1 — 65, 2 — 75, 3 — 85, 4 — 95°

щественно протекает по хлорангидридной группе, находящейся по отношению к нитрогруппе в *пара*-положении в случае 4-ДХНФК (см. рис. 2) и в *ортого*-положении — в случае 3-ДХНФК (см. рис. 1). При степенях же завершенности реакции выше 55% (вторая стадия) взаимодействие преимущественно протекает по второй хлорангидридной группе, расположенной как для одной, так и для другой кислоты в *мета*-положении по отношению к заместителю.

Следует подчеркнуть, что и вторая стадия процесса поликонденсации также подчиняется закономерностям реакций второго порядка (экспериментальные точки зависимости $x/a(a - x)$) от времени удовлетворительно ложатся на прямые линии (рис. 1 и 2).

Из табл. 1 видно, что во всех случаях на первой стадии константы скоростей реакции у 4-ДХНФК в 1,5—2 раза больше, чем у 3-ДХНФК.

Такое несоответствие экспериментальных данных с теоретически ожидаемыми для случая 3-ДХНФК можно, по-видимому, объяснить значительными пространственными затруднениями, создаваемыми нитрогруппой и хлорангидридной группой, расположенной в *мета*-положении по отношению к ней, атаке нуклеофильным реагентом второй хлорангидридной группы.

Большие значения констант скоростей реакции в случае 4-ДХНФК наблюдаются при всех температурах и на второй стадии процесса поликонденсации (см. рис. 1, 2 и табл. 1). Это объясняется, на наш взгляд, тем, что у данного дихлорангидрида в *мета*-положение индукционный эффект заместителя передается нормальным образом, тогда как в случае 3-ДХНФК он будет в значительной степени ослабляться за счет уже прошедшего в *ортого*-положение замещения. Из сравнения констант скорости реакций дихлорангидридов нитрофталевых кислот с гликолями видно, что в случае этиленгликоля константы скорости меньше, чем в случае оксиэтиленгликолов. Очевидно, скорость реакции зависит не только от взаимного влияния гидроксильных групп в гликолях, но и от наличия в элементарном звене оксиэтиленгликолов эфирного кислорода.

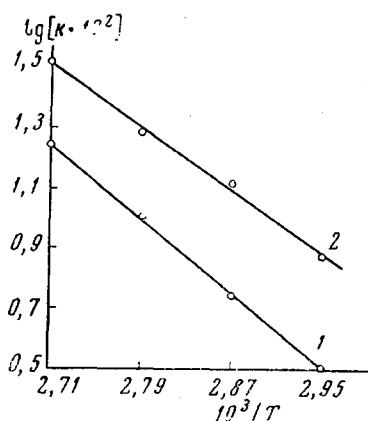


Рис. 3. Зависимость констант скоростей реакции поликонденсации от температуры при взаимодействии 4-ДХНФК с диэтиленгликолем: 1 — первая стадия, 2 — вторая стадия

Таблица 1

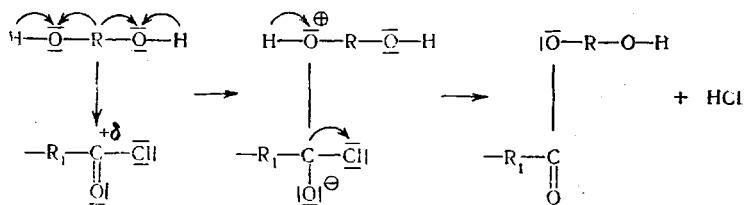
Константы скоростей реакции 3-ДХНФК и 4-ДХНФК с гликолями при различных температурах *

Темпера- тура, °C	Стадия	Константы скорости реакции, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹					
		3-ДХНФК			4-ДХНФК		
		ЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ
65	1	0,0254	0,0281	0,0471	0,0385	0,0574	0,0763
	2	0,0113	0,0183	0,0222	0,0125	0,0313	0,0408
75	1	0,0595	0,0667	0,0968	0,0325	0,0920	0,1220
	2	0,0217	0,0343	0,0566	0,0263	0,0515	0,0667
85	1	0,0962	0,1290	0,1820	0,1350	0,1820	0,2400
	2	0,0380	0,0577	0,0930	0,0500	0,0745	0,1290
95	1	0,1960	0,2500	0,3530	0,2500	0,3120	0,3820
	2	0,0675	0,1250	0,1960	0,0944	0,1330	0,2030

* ЭГ — этиленгликоль, ДЭГ — диэтиленгликоль, ТЭГ — триэтиленгликоль.

Кроме того, следует отметить, что на скорость реакции поликонденсации могут оказывать влияние и протекающие при этом побочные процессы, главным образом, взаимодействие выделяющегося хлористого водорода с этиленгликолем, однако детально эти процессы нами не изучались [10].

Взаимодействие указанных гликолов с дихлорангидридами нитрофталевых кислот протекает по механизму нуклеофильного замещения и, согласно [9], может быть представлено следующей схемой:



Как следует из данных табл. 1, скорость реакции поликонденсации зависит от температуры процесса. Константы скорости реакции, полученные

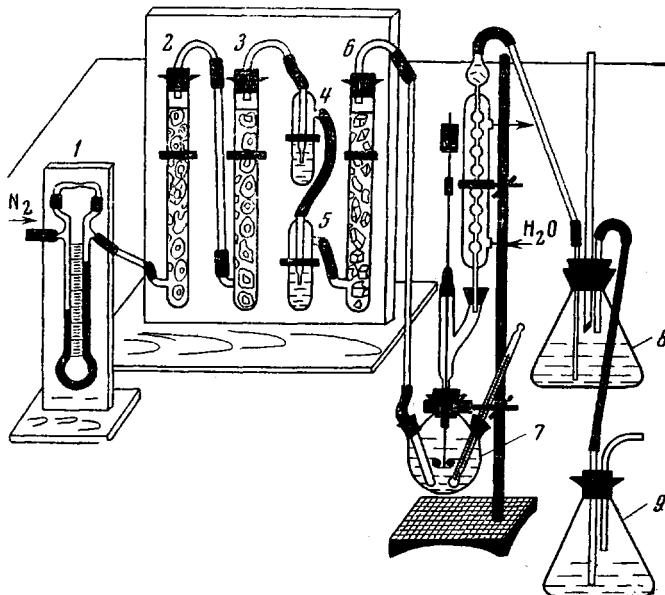


Рис. 4. Установка для поликонденсации и кинетических измерений:

1 — реометр, 2, 3 — очистительные колонки, 4, 5 — склянки с концентрированной и разбавленной серной кислотой, 6 — осушительная колонка, 7 — реакционная колба, 8, 9 — поглотительные склянки с титрованным раствором КОН

из экспериментальных данных при 65—95°, увеличиваются в 1,5—2 раза с ростом температуры на 10°.

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратного значения абсолютной температуры выражается прямой линией (рис. 3).

Математической обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов [11] по уравнению Аррениуса были вычислены энергии активации процессов (табл. 2).

Экспериментальная часть

3-ДХНФК и 4-ДХНФК синтезировали взаимодействием соответствующих кислот с PCl_5 в присутствии небольшого количества POCl_3 по описанной методике [12].

4-ДХНФК очищали перегонкой в вакууме при 153° и 1 мм n_D^{20} 1,5930, d_4^{20} 1,6229. По литературным данным [12], т. кип. 151—154°/1 мм, n_D^{20} 1,5933; d_4^{20} 1,6230.

Таблица 2

Энергия активации процессов поликонденсации
3-ДХНФК и 4-ДХНФК

Стадия	Энергия активации процесса, ккал/моль					
	3-ДХНФК			4-ДХНФК		
	эг	дэг	тэг	эг	дэг	тэг
1	16,0	16,4	16,5	16,0	14,2	13,9
2	15,0	16,1	16,6	16,1	13,7	13,7

3-ДХНФК очищали многократной перекристаллизацией из сухого CCl_4 до постоянной температуры плавления (77°), по литературным данным т. пл. $76-77^\circ$ [12].

Исходные гликоли подвергали азеотропной осушке абсолютным бензолом. Поликонденсацию гликолей с дихлорангидридами проводили в приборе, изображенном на рис. 4. В реакционную колбу, снабженную барботером для ввода азота, термометром, мешалкой и отводной трубкой, помещали раствор 10 г дихлорангидрида в 25 мл диоксана и нагревали до температуры реакции. Через раствор пропускали очищенный от кислорода, влаги и CO_2 азот со скоростью 0,6 л/мин, затем в один прием в колбу вводили раствор рассчитанного количества гликоля в 25 мл диоксана. Выделяющийся в процессе реакции хлористый водород поглощали в поглотительных склянках с 0,1 н. раствором KOH ; по расходу последнего определяли количество выделившегося хлористого водорода.

Выводы

- Проведено кинетическое исследование реакции поликонденсации дихлорангидридов 3- и 4-нитрофталевых кислот с гликолями в растворе.
- Установлено, что изменение констант скоростей, общих по ходу процесса как для первой, так и для второй стадий подчиняется закономерностям реакций второго порядка.
- Показано, что скорость реакций зависит как от положения нитрогруппы в дихлорангидриде, так и от строения исходного гликоля и температуры процесса.
- В интервале $65-95^\circ$ определены константы скоростей первой и второй стадий процесса и вычислены энергии активации.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
16 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Н. Меншуткин. ЖРФХО, 9, 316, 1877.
- Г. С. Петров, К. А. Андрианов, П. А. Муляр, Промышленность органической химии, 1, 265, 1936.
- P. R. Price, J. H. Gibbs, B. H. Zimm, J. Phys. Chem., 62, 972, 1958.
- В. В. Коршак, Ю. А. Черномордик, И. Д. Кискинова, Высокомолек. соед., A9, 195, 1967.
- Е. В. Кузнецов, А. П. Богданов, А. П. Гиль, Высокомолек. соед., 2, 759, 1960.
- Е. В. Кузнецов, А. П. Гиль, И. М. Шермергорн, С. Ф. Кузнецова, Высокомолек. соед., 6, 31, 1964.
- А. П. Богданов, А. П. Гиль, Е. В. Кузнецов, Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, вып. 36, 371, 1967.
- А. П. Богданов, А. П. Гиль, Е. В. Кузнецов, Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, вып. 36, 360, 1967.
- Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 189.
- M. T. Yvergnault, M. O. Guilloton, Compt. rend. Acad Sci., 257, 1923, 1963.
- Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1960, стр. 499.
- Е. В. Кузнецов, А. П. Богданов, Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, вып. 26, 75, 1959.

REACTION OF DICHLORIDES OF 3- AND 4- NITROPHTALIC
ACIDS WITH GLYCOLES IN SOLUTION

A. P. Git', A. P. Bogdanov, E. V. Kuznetsov

Summary

Kinetics of polycondensation of dichlorides of 3- and 4-nitrophthalic acids with ethyleneglycole, diethyleneglycole and triethyleneglycole have been studied in dioxane solution at temperatures 65—95°C. Reactivity of the chloride groups turns out to depend on position of nitrogroup in benzene ring of the acid. The rate constant for the first stage is by 1,5—2 times higher than for the second. The rate of polycondensation is by 1,5—2 times higher in the case of 4-nitrophthalic acid dichloride than in the case of 3-nitrophthalic acid dichloride. Effect of ether oxygen in the exiethyleneglycoles on their reactivity to the dichlorides has been doscovered. Activation energies of the polycondensation have been calculated.