

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 8

УДК 541.64:678.674

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ

*М. И. Винник, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская,
А. А. Берлин*

Используемая для синтеза полимеризационноспособных олигомеров реакция конденсационной теломеризации основана на полиэтерификации гликолов или бисфенолов двухосновными кислотами в присутствии монофункциональных α,β -ненасыщенных кислот, выполняющих роль регулятора (телогена) [1].

Для изучения механизма этого сложного процесса необходимо знание кинетики элементарных реакций и в первую очередь взаимодействия гликолов с двухосновными кислотами или их ангидридами.

В связи с этим представляет интерес исследование начальных стадий этерификации гликоля фталевым ангидридом.

Механизм этой реакции в расплаве в отсутствие катализитических добавок изучался рядом исследователей [2–8].

Было показано, что протекание ее осуществляется через стадию образования кислых эфиров (быстрая реакция) с последующей этерификацией карбоксильных групп гликолем или HO-группами кислого эфира (медленная реакция) [4–7].

При исследовании было показано, что реакция протекает по второму порядку независимо от того, в каком соотношении берут исходные компоненты. В случае избытка гликоля при осуществлении процесса в расплаве возможно протекание побочной реакции гидроксильных групп друг с другом с образованием простых эфирных связей [4, 5].

На основании изучения кинетики образования кислых эфиров при взаимодействии фталевого ангидрида с этиленгликolem Школьман [6] считает, что эта реакция является биомолекулярной и гидроксильные группы гликоля равнозначны по своей реакционной способности при различных соотношениях реагирующих компонентов. Энергия активации этого процесса оказалась равной 13240 ± 240 кал/моль.

Макей-Боди и Бандо-Сморцени [8], исследуя кинетику полиэтерификации фталевого ангидрида этиленгликолем, показали, что после быстрой начальной экзотермической реакции поликонденсация протекает по второму порядку. Такое течение процесса, по мнению авторов, характерно для тех случаев, когда в составе исходных продуктов используют дикарбоновые кислоты, у которых константы диссоциации первой и второй карбоксильных групп сильно отличаются друг от друга.

Судя по литературным данным, количественные результаты кинетического изучения взаимодействия фталевого ангидрида с этиленгликолем, относящегося к неактивизируемой этерификации в расплаве, у различных авторов не всегда совпадают.

Данные о кинетике и механизме процесса конденсационной теломеризации, осуществляемой в растворе в присутствии катализаторов кислотного типа, в литературе практически отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение механизма лимитирующей стадии взаимодействия фталевого ангидрида с диэтленгликолем в среде дихлорэтана при катализитическом воздействии *n*-толуолсульфокислоты.

Изучали также состав продуктов реакции при начальных концентрациях фталевого ангидрида и этиленгликоля 0,25 и 2 моль/л, соответственно, в интервале температур 54,8–74,6°.

Методика эксперимента

Исходные продукты. Фталевый ангидрид марки «чистый» перекристаллизовывали из бензола и тщательно сушили в вакууме, т. пл. 131–132°. Диэтленгликоль перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 100–105°/2 мм, n_D^{20} 1,4466.

Дихлорэтан сушили CaCl_2 , перегоняли над P_2O_5 ; отбирали фракцию с т. кип. 83—83,5°, $n_D^{15} 1,4470$. *n*-Толуолсульфокислота — марки «для хроматографии» фирмы Merck's Reagenzum.

Кинетику конденсации фталевого ангидрида с диэтиленгликолем изучали спектрофотометрическим методом. Опыты проводили в терmostатированных оптических кюветах, температуру которых поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ$. Оптическую плотность реакционной смеси измеряли с помощью спектрофотометра СФ-4А.

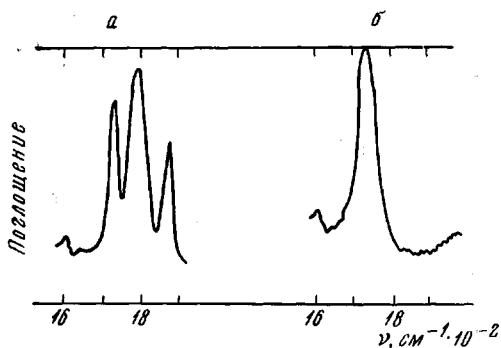


Рис. 1. ИК-спектры:

a — исходной смеси фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и *n*-толуолсульфокислоты в растворе в дихлорэтане; *b* — после завершения реакции

Коэффициент активности фталевого ангидрида, определяли по растворимости в насыщенном растворе определяли спектрофотометрическим методом.

Коэффициент активности фталевого ангидрида ($f_{\text{фта}}$) вычисляли как отношение растворимости в дихлорэтане к растворимости в смеси дихлорэтана с диэтиленгликolem.

ИК-спектроскопическое исследование проводили на спектрофотометре UR-10 с призмой из NaCl в области 1600—1900 cm^{-1} .

Введенная в реакционную смесь *n*-толуолсульфокислота в условиях эксперимента остается неизменной и после завершения реакции. Этот вывод можно сделать на основании следующих опытов. Приготавливали раствор диэтиленгликоля и *n*-толуолсульфокислоты в дихлорэтане в соотношениях, соответствующих кинетическим опытам. Растворы выдерживали при температурах 74,6, 64,9 и 54,8° в течение 8, 10 и 12 час. соответственно. После охлаждения алкалиметрическим титрованием определяли концентрацию кислоты. Найденное и взятое количество *n*-толуолсульфокислоты практически совпадали.

Судя по ИК-спектрам, продукты реакции не имеют полос поглощения с максимумами при 1795 и 1860 cm^{-1} , характерных для фталевого ангидрида. Следовательно, в процессе превращения фталевый ангидрид расходуется полностью (рис. 1).

В результате конденсации фталевого ангидрида с диэтиленгликолем могут образовываться кислые и средние эфиры. Для определения состава продуктов реакции были проведены специальные опыты. После завершения процесса содержание кислот определяли титрованием щелочью. В этих опытах исходные концентрации гликоля и фталевого ангидрида были соответственно равны 2,0 и 0,25 моль/л.

Из полученных данных следует, что в условиях проведения эксперимента основным продуктом реакции являются кислые моно- или диэфиры $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ и $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$.

Средний диэфир: $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$, по-видимому, образуется только в количествах 8—10 %. Данные в расчете на фталевый ангидрид приведены ниже

Температура опыта, °C	74,6	64,9	54,8
Выход кислого эфира, %	$91,95 \pm 0,5$	$90,5 \pm 0,45$	$89,6 \pm 0,75$
Выход среднего эфира, % (по разности)	8,05	9,5	10,4

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые конденсации фталевого ангидрида с диэтиленгликолем. Оказалось, что в данном опыте скорость расходования фталевого ангидрида определяется только концентрацией последнего и не зависит от концентрации диэтиленгликоля в растворе.

Кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением для мономолекулярных процессов:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty}, \quad (1)$$

где D_0 , D и D_∞ — начальная, текущая и конечная оптические плотности раствора; t — время в мин.

На рис. 2 приведены также логарифмические анаморфозы кинетических кривых, а на рис. 3 — зависимость $1/(D - D_\infty)$ от времени. Если бы

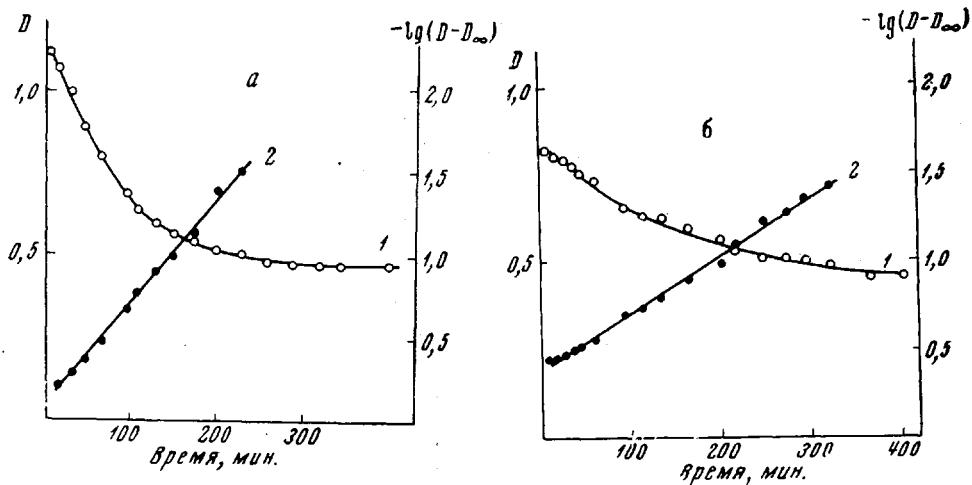


Рис. 2. Кинетические кривые (1) и их логарифмические анаморфозы (2) реакции фталевого ангидрида с диэтиленгликолем при $74,6^\circ$.

Концентрация (моль/л) фталевого ангидрида — 0,5, (а) и 0,25 (б); диэтиленгликоля — 2,0 (а) и 0,25 (б); *n*-толуолсульфокислоты — 0,05 (а) и 0,0251 (б)

процесс описывался уравнением 2-го порядка, то в этих координатах должна была бы получиться прямая линия. Как видно из рис. 3, опытные данные не подтверждают этого.

Вычисленная по уравнению (1) константа скорости описывает кинетическую кривую практически до полного расходования фталевого ангидрида. Однако вычисленная таким образом константа скорости при постоянной концентрации катализатора является функцией исходных концентраций фталевого ангидрида и диэтиленгликоля.

В табл. 1 приведены измеренные константы скорости процесса при различных концентрациях реагентов и температурах.

При постоянных начальных концентрациях фталевого ангидрида и диэтиленгликоля мономолекулярная константа скорости $k_{\text{эфф}}$ пропорциональна концентрации катализатора (рис. 4).

На основании этого факта, а также ввиду того, что концентрация катализатора намного меньше концентрации фталевого ангидрида, можно сделать вывод, что степень протонизации ангидрида мала.

Через k_2 обозначили бимолекулярную константу скорости, которая равна отношению константы скорости первого порядка ($k_{\text{эфф}}$) к концентрации катализатора (c).

Независимость константы скорости расходования фталевого ангидрида от концентрации диэтиленгликоля, при заданных начальных концентра-

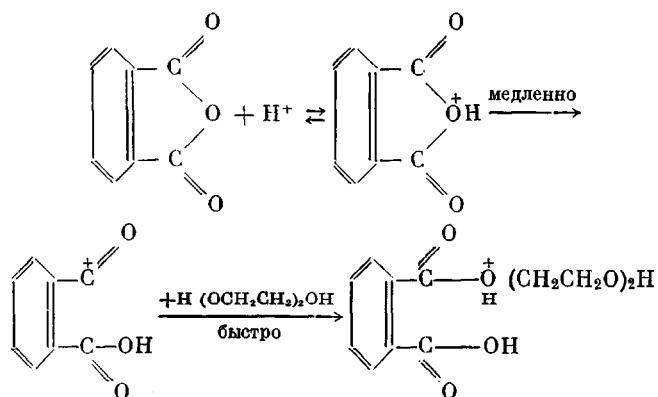
Таблица 1

Константы скорости расходования фталевого ангидрида
при различных температурах и начальных концентрациях
реагентов и катализатора

Концентрация, моль/л			$T, ^\circ\text{C}$	$k_3\Phi\cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$k_2 = k_3\Phi/c, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$
фталевый ангидрид	диэтилен- гликоль	<i>n</i> -толуол- сульфокислота, (с)			
1,0	2,0	0,05	74,6	14,4	0,288
0,75				15,0	0,300
0,50				14,1	0,282
0,25				13,3	0,266
0,25	5,0	0,05	74,6	25,0	0,500
	4,0			16,0	0,320
	3,0			17,6	0,352
	2,0			13,3	0,266
	1,0			13,5	0,270
	0,5			12,5	0,250
0,25	0,25	0,0251	74,6	0,75	0,300
		0,05		12,6	0,252
		0,0751		21,3	0,283
		0,0997		25,6	0,256
0,25	4,0	0,05	74,6	13,6	0,272
			74,6	14,0	0,280
			74,6	14,4	0,288
			64,9	98,0	0,196
			64,9	87,5	0,175
			64,9	98,5	0,197
			54,8	63,8	0,128
			54,8	62,3	0,125
0,25	0,5	0,05	74,6	8,55	0,171
			74,6	7,10	0,142
			74,6	7,35	0,147
			64,9	4,85	0,097
			64,9	4,14	0,083
			54,8	2,70	0,054
			54,8	2,24	0,045
			54,8	2,30	0,046

циях реагентов, можно объяснить только тем, что лимитирующая стадия заключается в превращении ангидрида в другую более реакционноспособную форму. Эта форма быстро реагирует с молекулой диэтиленгликоля.

Можно предположить, что в лимитирующей стадии разрывается ангидридная связь у протонизованной молекулы ангидрида. Затем молекулы диэтиленгликоля быстро реагируют с реакционноспособной формой, например, по следующей схеме:



Таким образом, к карбонильной группе с положительно заряженным углеродом (ацилий-ион) присоединяется молекула диэтиленгликоля с образованием протонизированной формы кислого эфира. Протон от протонизированной формы кислого эфира отщепляется быстро и устанавливается равновесная концентрация протонизированной и непротонизированной форм, которая определяется кислотностью среды и константой основности эфира.

Как уже упоминалось выше, при заданных концентрациях катализатора и диэтиленгликоля в ходе опыта $k_{\text{эфф}}$ практически не зависит от концентрации диэтиленгликоля. Однако при постоянных начальных концентрациях катализатора и фталевого ангидрида наблюдается зави-

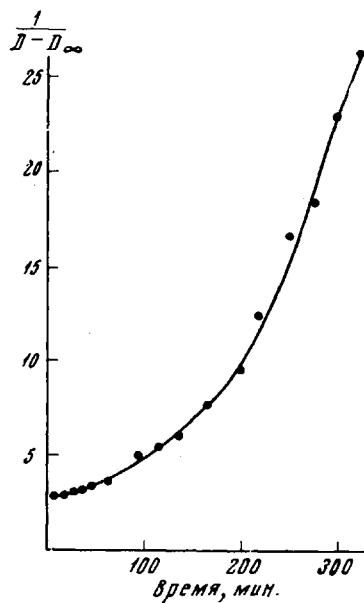


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины $1 / (D - D_\infty)$ от времени при концентрации фталевого ангидрида и диэтиленгликоля 0,25 моль/л

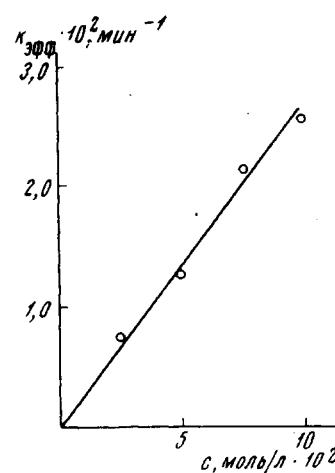


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $k_{\text{эфф}}$ от концентрации *n*-толуолсульфокислоты при 74,6° Концентрация фталевого ангидрида и диэтиленгликоля — 0,25 моль/л

симость $k_{\text{эфф}}$ от начальной концентрации диэтиленгликоля при относительно больших концентрациях последнего. Так, при увеличении концентрации диэтиленгликоля от 0,25 до 0,5 моль/л k_2 практически не изменяется; при увеличении концентрации диэтиленгликоля от 0,5 до 5 моль/л бимолекулярная константа скорости k_2 возрастает в два раза (табл. 1).

Следовательно, при больших концентрациях диэтиленгликоля изменяется каталитическая активность среды.

Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом. Уравнение для скорости (w) и константы скорости (k_2) процесса взаимодействия фталевого ангидрида с диэтиленгликолем имеет вид

$$w = k \frac{a^*}{f^*} = k c_{\text{фта}} c \cdot \frac{k_{\text{фта}} f_{\text{H}^+}}{f^*},$$

где a^* — активность активированного комплекса, $f_{\text{фта}}$, f_{H^+} и f^* — коэффициенты активности фталевого ангидрида, протонов и переходного комплекса, соответственно; $c_{\text{фта}}$ и c — концентрации фталевого ангидрида и *n*-толуолсульфокислоты.

Переходное состояние процесса образуется из протонизированной формы фталевого ангидрида:

$$\frac{w}{c_{\text{фта}} \cdot c} = k_2 = k \frac{k_{\text{фта}} \cdot f_{\text{H}^+}}{f^*}$$

Таблица 2

Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от коэффициента активности фталевого ангидрида

Концентрация, моль/л	Коэффициент активности фталевого ангидрида, $f_{\text{фта}}$	k_2 , л/моль·мин	Концентрация, моль/л		Коэффициент активности фталевого ангидрида, $f_{\text{фта}}$	k_2 , л/моль·мин
			диэтиленгликоль	фталевый ангидрид		
5,0	0,2847	2,97	0,168	1,0	0,7334	1,15
4,0	0,4927	1,72	0,186	0,5	0,7760	1,09
3,0	0,5390	1,57	0,224	0,25	0,8072	1,05
2,0	0,6618	1,28	0,208	0,0	0,8458	1,00

В данном случае имеем дело с разбавленными растворами электролита (*n*-толуолсульфокислоты), поэтому можно предположить, что коэффициенты активности f_{H^+} и f^* определяются только уравнением Дебая — Гюккеля и отношение f_{H^+}/f^* не зависит от концентрации диэтиленгликоля в растворе. Если такое предположение правильно, то изменение k_2 при добавлении в раствор больших количеств диэтиленгликоля связано с изменением коэффициента активности фталевого ангидрида

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{ист}} \cdot f_{\text{фта}} \quad \text{или} \quad k_{\text{ист}} = k \frac{f_{\text{H}^+}}{f^*}.$$

Величины $f_{\text{фта}}$ измерены при 20° методом растворимости и приведены в табл. 2. Исследовать растворимость при температуре кинетических опытов не представлялось возможным из-за летучести растворителя. Поэтому мы сопоставили $k_{\text{эфф}}$ для 80° со значениями для 20° .

Из табл. 2 следует, что отношение $k_2/f_{\text{фта}}$ практически постоянно при изменении концентрации диэтиленгликоля от 0,25 до 4,0 моль/л. Следовательно, изменение k_2 при добавлении больших количеств диэтиленгликоля обусловлено увеличением коэффициента активности неионизированной формы фталевого ангидрида.

Рис. 5. Температурная зависимость бимолекулярных констант скорости при мольном отношении фталевый ангидрид : диэтиленгликоль 1 : 2 (1) и 1 : 16 (2)

Была измерена также температурная зависимость k_2 для процесса конденсации фталевого ангидрида с диэтиленгликолем.

На рис. 5 представлены зависимости $\lg k_2$ от $1/T$.

При мольном соотношении фталевого ангидрида и диэтиленгликоля 1 : 2 $E_{\text{эфф}} = 12,7$ ккал/моль, а при соотношении 1 : 16 $E_{\text{эфф}} = 9,7$ ккал/моль.

Выводы

1. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика начальной стадии взаимодействия фталевого ангидрида с диэтиленгликолем в растворе в дихлорэтане в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.

2. Показано, что при взаимодействии фталевого ангидрида с диэтиленгликолем в интервале температур $54,8 - 74,6^\circ$ образуется равновесная смесь, состоящая из $\sim 90\%$ кислыхmono- или диэфиров и $\sim 10\%$ нейтрального афира.

3. Скорость образования кислых эфиров в ходе опыта определяется только концентрацией фталевого ангидрида и не зависит от концентрации диэтиленгликоля. На основании этого сделан вывод о том, что лимитирующей является стадия разрыва ангидридной связи.

4. Установлено, что константа скорости бимолекулярной реакции фталевого ангидрида с диэтиленгликолем зависит от концентрации диэтиленгликоля в растворе и связана с изменением коэффициента активности фталевого ангидрида в растворе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
2. R. H. Kienly, Ag. Hövey, J. Amer. Chem. Soc., 51, 509, 1929; 52, 3636, 1930.
3. K. H. Nonel, Kunststoffe, 21, 76, 105, 132, 1931.
4. А. И. Коган, Ж. прикл. химии, 10, 900, 1937.
5. А. И. Коган, Ж. прикл. химии, 9, 1070, 1936.
6. Е. Е. Школьман, Ж. прикл. химии, 25, 70, 1952.
7. Е. Е. Школьман, Ж. прикл. химии, 26, 4, 1953.
8. E. Makosy-Bödy, Y. Vancso-Szamosányi, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965 г., препринты 338, 402.

KINETICS AND MECHANISM OF ESTERIFICATION OF PHTALIC ANHYDRIDE WITH DIETHYLENEGLYCOLE

*M. I. Vinnik, T. Ya. Kefeli, Yu. M. Filippovskaya,
A. A. Berlin*

Summary

Kinetics of initial stages of phthalic anhydride reaction with diethyleneglycole in dichloroethane solution in presence of catalyst (*p*-toluenesulphonic acid) have been studied, by spectrophotometric method. The reaction products are acidic mono- and diesters and neutral ester. Rate constants of esterification at different reagent concentrations and temperatures have been determined. The reaction is of the first order in respect to anhydride. Monomolecular rate constant is hardly depended on concentration of diethyleneglycole. Inference about opening of anhydride cycle as the limiting stage has been made.