

## Выводы

Обнаружено явление полимеризации смеси цис-транс-изомеров 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана при разделении их методом зонной плавки. Показана возможность проведения полимеризации смеси изомеров 1,3,5-trиметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана в условиях зонной плавки в присутствии щелочных добавок. Обнаружено влияние фазовых превращений на скорость полимеризации и вязкость образующихся полимеров.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IV 1970

## ЛИТЕРАТУРА

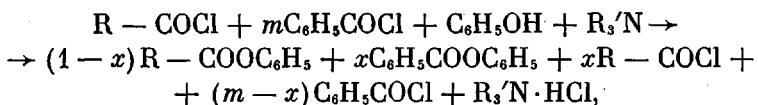
1. А. Г. Аникин, М. Н. Румянцева, Очистка трифенилхлорсилана методом зонной плавки, Вестник МГУ, 1965, № 4, 20.
2. Г. М. Дугачева, А. Г. Аникин, Пласт. массы, 1963, № 10, 21.
3. А. Г. Аникин, Г. М. Дугачева, Н. В. Аврамина, Пласт. массы, 1965, № 1, 20.
4. R. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1115, 1948.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Д. Лаврухин, М. М. Левицкий, Э. Г. Федин, Докл. АН СССР, 182, 97, 1968.
6. К. А. Андрианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 8, 1252, 1966.
7. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. А. Темниковский, Б. Г. Завин, С. А. Голубцов, А. Г. Кузнецова, В. И. Иванов, Высокомолек. соед., Б11, 637, 1969.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., C4, 767, 1964.
9. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1787, 1965.
10. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1965.

УДК 541.64:542.952 / 954:547.461

## ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХЛОРАНГИДРИДОВ, ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

C. B. Виноградова, B. A. Васнев, B. B. Коршак

В настоящее время нет какого-либо критерия, позволяющего оценить реакционную способность хлорангидридов дикарбоновых кислот при синтезе полиэфиров, проводимом в присутствии третичных аминов. Для этой цели нами предложено использовать метод конкурирующего ацилирования, дающий возможность сравнить реакционную способность исследуемого хлорангидрида с хлорангидридом бензойной кислоты



где  $x$  — степень превращения фенола в фенилбензоат,  $m = 1$  для хлорангидридов монокарбоновых кислот и  $m = 2$  для хлорангидридов дикарбоновых кислот.

## Экспериментальная часть

Все использованные в работе соединения были очищены по описанным методикам, и их константы соответствовали литературным данным.

Конкурирующее ацилирование проводили следующим образом. К раствору фенола и третичного амина в дихлорэтане в термостатируемой ячейке при  $25 \pm 0,1^\circ$  при перемешивании быстро добавляли раствор исследуемого хлорангидрида и хлористого бензоила в дихлорэтане. Начальные концентрации фенола, исследуемого хлорангидрида и третичного амина составляли  $0,4$  моль/л. Через 30 мин. термостатирование ячейки прекращали, и реакционную смесь анализировали на газожидкостном хроматографе «Цвет-4», используя для количественного анализа метод непосредственной калибровки. Так как в контрольных опытах суммарная конверсия фенола была близка к 100% ( $\pm 2\text{--}3\%$ ), то в большинстве случаев мы определяли лишь степень превращения фенола в фенилбензоат. Каждое ацилирование проводили не менее двух раз, причем во всех случаях получена хорошая воспроизводимость результатов ( $\pm 1\text{--}2\%$ ).

### Результаты и их обсуждение

При проведении конкурирующего ацилирования в условиях, указанных выше, можно допустить, что отношение степеней превращения фенола  $q$  в реакциях с исследуемым хлорангидридом ( $1 - x$ ) и с хлористым бензоилом ( $x$ ) будет давать представление о величине отношения эффективных констант скоростей

$$q = \frac{1 - x}{x} = \frac{k_{\text{набл}}}{k_{\text{набл}}^0},$$

где  $k_{\text{набл}}$  и  $k_{\text{набл}}^0$  — наблюдаемые константы скорости реакции для исследуемого хлорангидрида и хлористого бензоила соответственно.

Таблица 1

Относительная реакционная способность хлорангидридов монокарбоновых кислот

Заместитель в хлоран- гидриде бензойной кислоты	$pK_a^*$ [1] (H <sub>2</sub> O)	Ацилирование в присутствии				Константы заместителя [2]	
		триэтиламина		пиридин		$\sigma$	$\sigma^*$
		конверсия фенола в фенилбен- зоат, %	$q$	конверсия фенола в фенилбен- зоат, %	$q$		
4-Метокси-	4,47	80	0,25	76	0,32	-0,27	-0,78
4-Метил-	4,37	67	0,49	70	0,43	-0,17	-0,31
4-Хлор-	3,98	31	2,23	35	1,86	0,23	0,11
3-Хлор-	3,83	32	2,13	28	2,57	0,37	0,40
3-Нитро-	3,49	19	4,26	21	3,76	0,71	0,67
4-Нитро-	3,43	22	3,55	18	4,56	0,78	0,79
Хлористый ацетил	4,76	26	2,86	3	32,3	—	—

\* Приведен показатель константы ионизации для соответствующей кислоты.

Таблица 2

Корреляционные уравнения, связывающие  $\lg q$  с константами заместителей хлорангидридов замещенных бензойных кислот (табл. 1) \*

$\lg q = f[\sigma(\sigma^*)]$	$\Sigma$	$r$	$\Sigma$	$r$
Триэтиламин				
$\lg q = -0,11 + 1,05\sigma$	0,11	0,946	$\lg q = -0,10 + 1,07\sigma$	0,09
$\lg q = 0,03 + 0,80\sigma^*$	0,10	0,967	$\lg q = 0,05 + 0,80\sigma^*$	0,09

\* Число коррелируемых точек  $n = 7$ ;  $S$  — стандартная ошибка;  $r$  — коэффициент корреляции.

Т а б л и ц а 3

**Относительная реакционная способность хлорангидридов дикарбоновых кислот**

Хлорангидрид дикарбоно- вой кислоты	Ацилирование в присутствии			
	триэтиламина		пиридина	
	конверсия фено- ла в фенилбен- зоат, %	q	конверсия фено- ла в фенилбен- зоат, %	q
Терефталевой	22	3,55	19	4,26
Изофталевой	27	2,70	27	2,70
4,4'-Дифенилоксидди- карбоновой	43	1,33	—	—
Адипиновой	27	2,70	4	24,0

Данные по реакционной способности хлорангидридов монокарбоновых кислот приведены в табл. 1. Для хлорангидридов замещенных бензойных кислот на основании полученных результатов вычислены корреляционные уравнения, связывающие  $\lg q$  с константами заместителей  $\sigma$  и  $\sigma^*$  (табл. 2), т. е. получена зависимость типа гамметовской:  $\lg k / k_0 = \rho\sigma$ . Как и следовало ожидать, при использовании электрофильных констант заместителей  $\sigma^*$  наблюдается более удовлетворительная корреляция. Найденные величины констант реакции, несмотря на их ориентировочный характер, свидетельствуют об увеличении реакционной способности хлорангидридов в отношении фенола с ростом электроакцепторных свойств заместителей.

Следует отметить, что химическая природа используемых в нашем случае третичных аминов практически не влияет на реакционную способность хлорангидридов ароматических кислот.

При определении реакционной способности хлорангидридов дикарбоновых кислот мы оценивали в основном ацилирующую способность первой хлорангидридной группы. Было найдено, что хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот по своей реакционной способности в отношении фенола располагаются в следующий ряд (указана соответствующие кислоты): терефталевая  $>$  изофталевая  $>$  4,4'-дифенилоксиддикарбоновая (табл. 3)). Необходимо подчеркнуть, что хлорангидриды алифатическихmono- и дикарбоновых кислот в зависимости от химической природы используемого третичного амина обладают существенно различной ацилирующей способностью (табл. 1, 3), причем в случае пиридина их реакционная способность заметно выше.

Для интерпретации этого явления необходимо дальнейшее исследование механизма низкотемпературной полиэтерификации.

### Выводы

1. Найдено, что с ростом электроакцепторных свойств заместителей в бензольном ядре реакционная способность хлорангидридов ароматических кислот в реакции ацилирования фенола возрастает.

2. Хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот по своей реакционной способности в отношении фенола образуют следующий ряд: терефталоил  $>$  изофталоил  $>$  дихлорангидрид 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 122.
2. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1966, стр. 85, 117.