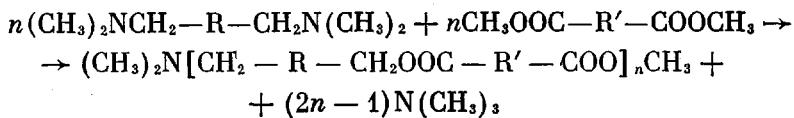


УДК 541.64:542.954:547.(554+46)

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛКСИЛИЕНДИАМИНОВ С ЭФИРАМИ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАСПЛАВЕ**

B. С. Кравцов, В. А. Миньков, Е. В. Пыхтина

Ранее нами был предложен новый способ получения полиэфиров типа поликсилиенгликольфталатов [1] путем поликонденсации N,N,N',N'-тетраметилксилилендиаминов с эфирами дикарбоновых кислот



Полиэфиры указанного типа были синтезированы ранее из *n*- или *m*-ксилиленгликолей и дикарбоновых кислот [2, 3].

Продолжая начатые работы по исследованию нового способа получения полиэфиров, мы изучали скорость выделения trimетиламина и анализировали кинетические кривые начального периода реакции в зависимости от строения исходных мономеров, их соотношения и температуры процесса. Реакцию изучали на примерах получения поли-*n*-ксилиленгликольфталата и терефталата и поли-2,5-диметил-*n*-ксилиленгликольтерефталата из N,N,N',N'-тетраметил-*n*-ксилилендиамина (КА), N,N,N',N'-тетраметил-2,5-диметил-*n*-ксилилендиамина (ДКА) и диметиловых эфиров фталевой (ДМФ) и терефталевой (ДМТФ) кислот.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ДМТФ, выпускаемый промышленностью для производства лавсана, применяли после двукратной перекристаллизации из бензола; т. пл. 141,0—141,5°; эфирное число: найдено — 578, вычислено — 577.

ДМФ перегоняли в вакууме 5—6 мм, фракция с т. кип. 148—150°; n_D^{20} 1,5149; эфирное число: найдено — 577, вычислено — 577. КА получен реакцией алкилгалогенидов с диметиламином [5] из *n*-ксилиленхлорида и водного раствора диметиламина. После перегонки в вакууме и кристаллизации из смеси пропиловый спирт — вода КА получен в виде бесцветных игл с т. пл. 29°. Найдено, %: N 14,38; 14,41. C₁₂H₂₀N₂. Вычислено, %: N 14,56.

ДКА получен аналогично КА из 2,5-диметил-*n*-ксилиленхлорида; т. пл. 38—39° (из смеси пропиловый спирт — вода). Найдено, %: N 12,63; 12,27. C₁₄H₂₄N₂. Вычислено, %: N 12,71.

Реакцию поликонденсации проводили в пробирке с боковым отростком, в которую загружали навески исходных мономеров по 0,01 моля с точностью 0,0002 г. В отросток обычно загружали амин. Пробирку в вертикальном положении помещали в хорошо термостатированную баню и выдерживали до установления необходимой температуры, контролируемой по термометру в реакционной массе, после чего пробирку поворачивали так, чтобы из отростка перелился амин. Этот момент отмечали как начало реакции. Во время разогревания и в ходе реакции через реакционную массу непрерывно пропускали очищенный азот с постоянным расходом, который контролировали по движущкостному реометру [4]. Азот, проходя через реакционную массу, перемещивал ее, захватывал выделившийся trimетиламин и увлекал его через барботер в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и buretкой с 0,1 н. соляной кислотой. Время нейтрализации 10 мл кислоты trimетиламином отмечали по изменению окраски индикатора или pH-метром и снова приливали такую же

**Результаты кинетических исследований начального периода поликонденсации
 N,N,N',N' -тетраметилксиллендиаминов с эфирами дикарбоновых кислот**

Мономеры		Мольное соотношение амин : эфир	$T, ^\circ C$	$k \cdot 10^{-4}, \text{сек}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	Частотный фактор $\lg \bar{A}$	$\Delta S^\neq, \text{ккал/моль}\cdot\text{град}$
амин	эфир						
КА	ДМТФ	1 : 1	210	$4,410 \pm 0,024$	$20,157 \pm 0,745$	$5,7602 \pm 0,0147$	$-35,177 \pm 0,112$
		1 : 1	220	$6,464 \pm 0,104$			
		1 : 1	230	$10,210 \pm 0,316$			
		1 : 1	240	$14,810 \pm 0,332$			
		2 : 1	220	$8,61 \pm 0,033$			
		5 : 1	220	$8,75 \pm 0,061$			
		10 : 1	220	$8,67 \pm 0,073$			
		1 : 2	220	$0,221 \pm 0,016^*$			
		1 : 5	220	$0,267 \pm 0,013^*$			
		1 : 1	210	$6,985 \pm 0,032$			
КА	ДМФ	1 : 1	220	$10,240 \pm 0,166$	$18,395 \pm 0,307$	$5,1682 \pm 0,0041$	$-37,884 \pm 0,086$
		1 : 1	230	$15,078 \pm 0,159$			
		1 : 1	240	$21,310 \pm 0,306$			
		1 : 1	210	$2,505 \pm 0,068$			
ДКА	ДМТФ	1 : 1	220	$4,076 \pm 0,090$	$21,736 \pm 0,443$	$6,2387 \pm 0,0095$	$-32,985 \pm 0,093$
		1 : 1	230	$6,137 \pm 0,344$			
		1 : 1	240	$9,507 \pm 0,411$			

* Константа скорости реакции второго порядка, $\text{г-экв}/\text{г}\cdot\text{сек}$.

порцию кислоты из burette и т. д. Время нейтрализации и порядковый номер порции кислоты являлись исходными данными для расчетов.

Обработка результатов. Текущую концентрацию определяли с учетом взаимодействия бифункциональных мономеров и уменьшения веса реакционной массы пропорционально выделяющемуся trimetilaminu и рассчитывали по формуле

$$c = \frac{m_0 - i\Delta t}{g_0 - i\Delta g},$$

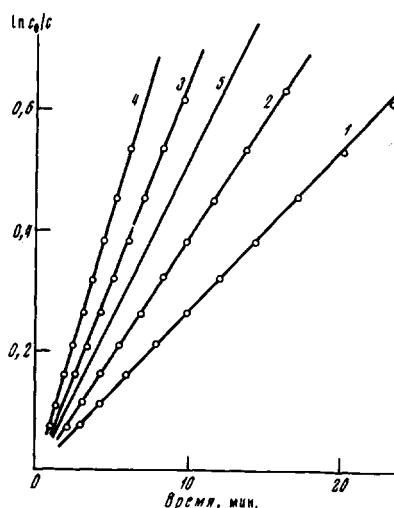
где m_0 — начальное количество функциональных групп (г-экв), g_0 — начальный вес реакционной массы (г), Δt — количество trimetilamina, поглощенное 10 мл 0,1 н. раствором соляной кислоты (г-экв), Δg — вес поглощенного trimetilamina той же порцией кислоты, i — порядковый номер порции кислоты.

Для всех опытов, проведенных с мольными соотношениями 1 : 1, найдено, что реакция подчиняется уравнению первого порядка до степени превращения 60—65%. Порядок реакции установлен дифференциальным и дифференциально-интегральным методами [6], а также по графикам зависимости логарифма текущей концентрации от времени (рисунок).

При избытке KA в реакции с ДМТФ теми же методами установлен первый порядок реакции и, поскольку избыток KA не оказывает влияния на скорость реакции (прямая 5), расчет концентрации производили как для эквимолярных соотношений.

При избытке ДМТФ в реакции с KA всеми указанными выше способами доказан второй порядок реакции.

На основании того, что изучали только начальный период реакции, применяли азот для перемешивания и более интенсивного отвода газообразного trimetilamina из реакционной зоны и проводили процесс при повышенной температуре, можно было считать описываемую реакцию условно необратимой.



Зависимость $\ln c_0 / c$ от времени для реакции KA с ДМТФ при мольных соотношениях 1 : 1 (1—4); 2 : 1; 5 : 1 и 10 : 1 (5) при 210 (1); 220 (2, 5); 230 (3) и 240° (4)

Поэтому для расчета констант скоростей применяли интегральные формы уравнений первого и второго порядка в виде $2,303 \lg c_0 / c = kt$ и $2,303 \lg a_0 b / b_0 a = k(a_0 - b_0)t$, где c_0 и c — начальная и текущая концентрации (при эквимолярном соотношении мономеров), a_0 , a , b_0 , b — начальные и текущие концентрации амина и эфира (при избытке одного из мономеров), k — константа скорости реакции, t — время.

Константу скорости для всех опытов определяли как коэффициент регрессии линейного уравнения первого порядка методом наименьших квадратов [7]. Коэффициент корреляции для всех уравнений кривых был не ниже 0,99 с вероятностью, большей 0,95 [8].

Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для исследованных пар мономеров подчиняется уравнению Аррениуса; это позволило вычислить энергию активации и частотный фактор методом регрессивного анализа. Частотный фактор определен как свободный член линейной регрессии [7], а энергия активации как коэффициент регрессии уравнения Аррениуса в логарифмической форме.

Энтропия активации определена по уравнению

$$\Delta S^{\#} = -49,19 + 4,575 S \lg k / T + E / T$$

с допущением о протекании реакции в растворе в идеальных условиях [9].

Доверительные пределы для константы скорости и энергии активации найдены по уравнению Барлетта при доверительной вероятности 0,95, а для частотного фактора и энтропии активации — путем оценки среднего значения по среднеквадратичному отклонению и квантилям распределения Стьюдента при той же доверительной вероятности 0,95 [8].

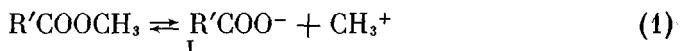
При проверке значений констант скоростей, энергий активации и частотных факторов графическими методами оказалось, что они находятся в доверительных пределах значений, полученных аналитическими методами.

Кинетические данные исследованных реакций приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение

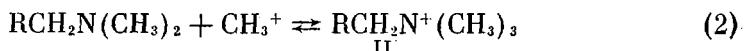
Влияние соотношения мономеров на скорость реакции, низкое значение предэкспоненциального множителя и значительная отрицательная энтропия активации, обнаруженные нами, позволяют предположить, что реакция проходит через стадию образования весьма полярного активированного комплекса [10], причем этот процесс затрудняется при избытке малополярного эфира или при исчерпании полярного амина в ходе реакции.

В исследованной реакции проявляется зависимость скорости реакции от строения эфира; так, диметиловый эфир более сильной кислоты (ДМФ) реагирует лучше, чем ДМТФ, причем возможные пространственные затруднения не проявляются. Увеличение скорости реакции метиловых эфиров кислот с триметиламином с увеличением силы кислоты также наблюдал Гаммет [11]. Поскольку для всех реакций с эквимолярными соотношениями мономеров определен общий первый порядок, можно предположить, что наиболее медленной стадией реакции будет диссоциация эфира

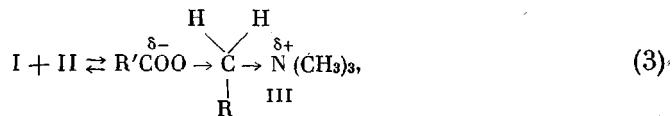


Такое предположение подтверждается также тем, что скорость и порядок реакции не изменяются с увеличением концентрации амина.

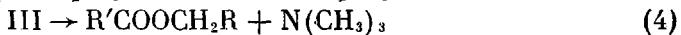
Образовавшийся анион I не может сразу участвовать в нуклеофильной атаке на CH_2 -группу амина с образованием конечного продукта, поскольку амин, обладая большим средством к протону, присоединяет вначале CH_3^+



Далее анион I и катион II реагируют с образованием переходного комплекса, обладающего большой полярностью



который иногда отождествляют с четвертичной аммониевой солью [5, 12], при разложении которой образуются конечные продукты



Известно, что если обнаруживается зависимость скорости реакции от нуклеофильной активности атакующего агента или его концентрации и если происходит обращение конфигурации, такие реакции независимо от деталей относят к S_N2 -механизму [13]. В изучаемой нами реакции наблюдались такие зависимости, а Шнайдером [14] был описан случай обращения конфигурации оптически активного ацетата аммония. Таким образом, если предлагаемые стадии реакции (1) и (2) можно отнести к S_N1 -механизму, то реакции (3) и (4) протекают по механизму S_N2 .

При изменении концентрации реагирующих веществ можно добиться того, что один из механизмов будет преобладающим [13]. Действительно, при избытке амина больше проявляется S_N1 -механизм, а при избытке эфира — механизм S_N2 ; причем уменьшение скорости реакции с использованием ДКА вместо незамещенного КА не так связано с основностью, как с пространственными затруднениями, проявляющимися больше в реакциях типа S_N2 .

Выводы

1. Изучена кинетика начальной стадии поликонденсации N,N,N',N'-тетраметил-*p*-ксилилендиамина и его 2,5-диметилпроизводного с диметилтерефталатом и диметилфталатом в расплаве, определены кинетические и энергетические константы указанной реакции.

2. Предложен механизм поликонденсации указанных мономеров и показано, что реакция протекает в пограничной области между механизмами S_N1 и S_N2 .

Курский политехнический институт
Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт синтетических жирозаменителей
и моющих веществ

Поступила в редакцию
28 IX 1970

- ЛИТЕРАТУРА
1. В. С. Кравцов, Е. Г. Балан, В. А. Миньков, Авт. свид. 228272, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 31.
 2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 154.
 3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 338.
 4. М. Б. Майзель, Приборостроение, 2, 8, 1965.
 5. E. L. Eliel, T. N. Ferdinand, M. C. Negmann, J. Organ. chem., 19, 1693, 1954.
 6. В. В. Кафаров. Методы кибернетики в химии и химической технологии, изд-во «Химия», 1968, стр. 253.
 7. Е. И. Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, изд-во «Наука», 1968, стр. 120, 233.
 8. В. И. Романовский, Применение математической статистики в опытном деле, Гостехиздат, 1947, стр. 187.
 9. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 402.
 10. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966, стр. 238.
 11. L. R. Hammett, H. L. Pflueger, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4079, 1933.
 12. E. L. Eliel, R. P. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 547, 1952.
 13. К. К. Ингольд, Механизмы реакций и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 173, 261.
 14. H. R. Snyder, J. H. Brewster, J. Amer. Chem. Soc., 71, 291, 1949.

KINETICS AND MECHANISM OF MELT POLYCONDENSATION OF N, N, N', N'-TETRAMETHYLXYLYLENE DIAMINE WITH ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS

V. S. Kravtsov, V. A. Min'kov, E. V. Pykhtina

Summary

The initial stage of the polycondensation of dimethyl terephthalate and dimethyl phthalate with N,N,N',N'-tetramethyl-*p*-xylylene diamine and with its 2,5-dimethyl derivative has been studied by kinetic methods. The kinetic and energetic constants have been determined and a reaction mechanism has been suggested.