

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541(64+127):542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

*B. A. Васнеев, A. I. Тарасов, C. B. Виноградова,
B. B. Коршак*

Изучена кинетика некоторых реакций ацилирования, моделирующих реакции роста цепи полиарилатов в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации. Найдено, что скорость бензоилирования *n*-нитрофенола в присутствии триэтиламина при 30° увеличивается в следующем ряду растворителей: диоксан < толуол ≈ бензол < ацетон < дихлорэтан. В интервале температур –30–80° установлен сложный характер изменения величины константы скорости ацилирования фенолов, проводимой в присутствии триэтиламина в среде толуола. Полученные результаты позволяют с кинетических позиций рассмотреть некоторые из ранее установленных закономерностей синтеза полиарилатов акцепторно-катализитической полиэтерификацией.

Как показывают исследования, проведенные в последнее время, на результаты акцепторно-катализитической полиэтерификации большое влияние оказывают такие факторы как температура реакции [1, 2] и природа растворителя [3].

Можно было предположить, что описанные закономерности являются следствием влияния этих факторов на кинетику роста полимерной цепи. Нам представлялось целесообразным оценить такое влияние исследованием кинетики реакции ацилирования фенолов, проводимой в присутствии третичных аминов, которая моделирует реакцию роста цепи полиарилата в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации.

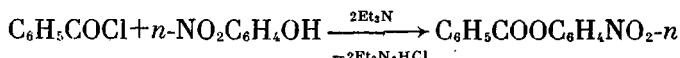
Исходные вещества и растворители очищали по известным методикам и их физические константы соответствовали литературным данным.

Для кинетических исследований использовали методы ИК- и УФ-спектроскопии [4]. Катализитические константы скорости третьего порядка определяли графически из зависимости наблюдаемой константы второго порядка от концентрации триэтиламина [4]. Константы второго порядка определяли дифференциальным методом и рассчитывали аналитически. Концентрации исходных веществ находились в диапазоне: 0,002–0,01 моль/л в диоксане, бензоле, толуоле; (0,3–1,2)·10⁻³ моль/л в ацетоне и (1–7)·10⁻⁵ моль/л в 1,2-дихлорэтане. Количество триэтиламина брали в 5–20-кратном избытке.

Реакцию бензоилирования *n*-нитрофенола в дихлорэтане проводили в термостатируемой кварцевой кювете (*l*=1 см) с притертой пробкой, которую помещали непосредственно в спектрометр СФ-4. Степень превращения хлористого бензоила находили по величинам поглощения светового потока при 266 и 318 нм [5].

При изучении кинетики ацилирования в ацетоне, после связывания непрореагировавшего хлористого бензоила в отобранный пробе диэтиламином, растворитель отгоняли при 20⁶/1–2 тор, остаток растворяли в толуоле и смесь анализировали ИК-спектроскопически.

Исследование влияния природы растворителя на кинетику реакции ацилирования, моделирующей реакцию роста цепи полиарилата в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации, проводили на следующем примере:



Из табл. 1 видно, что скорость реакции ацилирования зависит не только от полярности среды, но и от химической природы растворителя. Так, несмотря на то что диэлектрические проницаемости ϵ диоксана и бензола очень близки, реакция в диоксане протекает в семь раз медленнее, чем

Таблица 1
Зависимость константы скорости бензоилирования *n*-нитрофенола
от природы растворителя при 30°

Растворитель	ϵ	$k_3, \text{м}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}$
Диоксан	2,2	$6,5 \pm 0,6$
Бензол	2,3	43 ± 4
Толуол	2,4	29 ± 1
1,2-Дихлорэтан	10,4	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$
Ацетон	21,5	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$

в бензоле. Такую разницу в скоростях реакций, по-видимому, можно объяснить различием в специфической сольватации исходных соединений в выбранных растворителях. Известно, что диоксан легко образует водородные связи с протонодонорными соединениями, в частности с фенолами [6, 7].

Хотя водородная связь в комплексе диоксана с фенолом значительно слабее водородной связи в комплексе третичного амина с фенолом (энталпии образования Н-связи для фенола с диоксаном и с триэтиламином равны 4,5 и 9,0 ккал/моль соответственно [8]), тем не менее образование сольвато-комплекса может заметно влиять на скорость реакции. Действительно, с одной стороны, комплекс диоксана с фенолом не является реакционноспособным: ацилирование в диоксане без третичного амина идет с очень небольшой скоростью [4], с другой стороны, в результате образования такого комплекса уменьшается количество комплекса третичного амина с фенолом, который ответствен за протекание реакций ацилирования [4].

Переход к дихлорэтану, т. е. к растворителю с более высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=10,4$) ведет к возрастанию скорости реакции более чем на три порядка по сравнению с реакцией в диоксане. Этот результат свидетельствует о значительной полярности переходного состояния по сравнению с исходными реагентами. Следует отметить, что при замене растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью, например таких, как бензол, на дихлорэтан меняется характер комплекса *n*-нитрофенол — триэтиламин. Так, в УФ-спектре раствора *n*-нитрофенола и триэтиламина в дихлорэтане появляется поглощение с максимумом в области 390 нм, которое относится к образованию Н-связанной ионной пары: $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\bar{\text{O}} \dots \text{NH}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [9].

Высокое значение константы скорости бензоилирования *n*-нитрофенола найдено и при проведении реакции в другом полярном растворителе — ацетоне. Так как ацетон по сравнению с диоксаном значительно более слабое основание, то способность этого растворителя образовывать водородные связи с фенолами уже не будет вызывать такого уменьшения скорости ацилирования, как в случае диоксана. По-видимому, этот эффект все же приводит к тому, что в ацетоне константа скорости реакции меньше, чем в дихлорэтане.

Результаты кинетических исследований реакции ацилирования в различных средах позволяют объяснить ряд явлений, наблюдавшихся ранее при синтезе полиарилатов акцепторно-катализитической полиэтерификацией. В частности, было установлено, что при проведении поликонденсации

в среде, не растворяющей полимер, существуют оптимальные величины полярности среды и ее способности вызывать набухание полимера [3]. Так было найдено, что молекулярный вес полиарилата, получаемого в смеси ацетона с бензолом, зависит от соотношения указанных растворителей. Действительно, с одной стороны, увеличение количества ацетона в смеси приводит к уменьшению набухаемости полиарилата, что затрудняет рост макромолекул [3]. Кроме того, как установлено в результате кинетических исследований, переход от бензола к ацетону сопровождается значительным увеличением скорости реакции (табл. 1.) Противоположное действие обоих факторов в конечном счете приводит к тому, что при синтезе полиарилатов в указанных условиях существует оптимальный состав смеси ацетона с бензолом [3].

Наряду с природой растворителя большое влияние на результаты акцепторно-кatalитической полиэтерификации оказывает температура реакции. Так было установлено, что зависимость молекулярного веса полиарилатов от температуры поликонденсации носит полиэкстремальный характер [1, 2]. Можно было полагать, что причина этого явления заключается в сложной зависимости константы скорости роста полимерной цепи от температуры поликонденсации.

Для выяснения этого вопроса нами изучено влияние температуры реакции на скорость акцепторно-кatalитической этерификации в толуоле в присутствии триэтиламина. Так как ранее в этом растворителе акцепторно-катализическую полиэтерификацию не проводили, то не было известно, каким образом в толуоле температура реакции влияет на молекулярный вес полиарилатов. На примере взаимодействия бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина нами установлено, что и в этом случае наблюдается полиэкстремальная зависимость молекулярного веса полиарилата от температуры синтеза (рисунок). В качестве модельных соединений для

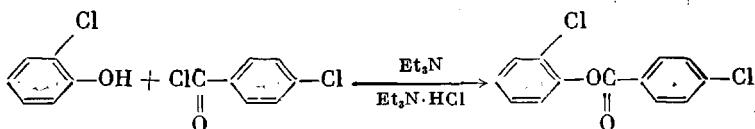


Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора в тетрахлорэтане при 25° полиарилата на основе бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана и хлорангидрида терефталевой кислоты (1) и константы скорости взаимодействия о-хлорфенола с *n*-хлорбензоилхлоридом (2) от температуры реакции

Таблица 2
Величины константы скорости (k_3) ацилирования фенолов в присутствии триэтиламина в толуоле

T, °C	$k_3, \text{л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}$		T, °C	$k_3, \text{л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}$	
	$\text{o}-\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH} +$ $+\text{ClCOOC}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$	$n-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} +$ $+\text{ClCOOC}_6\text{H}_5$		$\text{o}-\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH} +$ $+\text{ClCOOC}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$	$n-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} +$ $+\text{ClCOOC}_6\text{H}_5$
-30	$22,0 \pm 2,0$	$3,2 \pm 0,2$	30	$19,6 \pm 0,8$	$29,0 \pm 2,0$
-20	$25,0 \pm 3,0$	$3,7 \pm 0,2$	40	$18,0 \pm 1,0$	$31,0 \pm 3,0$
-10	$27,0 \pm 2,0$	$5,0 \pm 0,2$	50	$19,0 \pm 1,0$	$28,0 \pm 3,0$
0	$36,0 \pm 2,0$	$6,3 \pm 0,4$	60	$21,1 \pm 0,6$	$22,0 \pm 2,0$
10	$31,0 \pm 1,0$	$7,4 \pm 0,6$	70	$19,2 \pm 0,6$	$27,0 \pm 3,0$
20	$27,3 \pm 0,8$	$9,0 \pm 1,0$	80	$18,0 \pm 1,0$	$36,0 \pm 4,0$
26	—	$19,0 \pm 1,0$			

кинетического исследования были взяты реагенты, которые по строению и активности близки исходным соединениям в акцепторно-катализитической полиэтерификации



Как видно из полученных результатов (рисунок, табл. 2), характер зависимости константы скорости от температуры реакции близок характеру зависимости приведенной вязкости полиарилата от температуры поликонденсации.

Некоторое смещение по температурной шкале максимальных значений констант скоростей и приведенных вязкостей полиарилатов, по-видимому, вызвано, с одной стороны, неполной адекватностью выбранных модельных соединений и бифункциональных мономеров, а, с другой стороны, влиянием побочных реакций, действие которых в случае поликонденсации, проводимой до высоких степеней завершенности процесса, может быть более заметным. Тем не менее полученные результаты (рисунок) дают возможность утверждать, что полиекстремальная зависимость молекулярного веса полиарилатов от температуры полиэтерификации во многом определяется характером температурной зависимости константы скорости реакции роста макромолекулы.

Для того чтобы убедиться, что результаты кинетических исследований не случайны, было изучено влияние температуры на скорость взаимодействия другой пары реагентов: *n*-нитрофенола и хлористого бензоила (табл. 2). Реакцию проводили в толуоле в присутствии триэтиламина. Как видно из табл. 2, зависимость константы скорости реакции от температуры также имеет сложный характер. Уравнение Аррениуса для этого процесса ацилирования применимо лишь в области $-30-20^\circ$ (эффективная энергия активации $\sim 3,3$ ккал/моль).

Неподчинение констант скоростей химического взаимодействия аррениусовой зависимости, по-видимому, вызвано тем, что в такой сложной реакции, состоящей из ряда последовательных стадий [4], температура может по-разному влиять на скорость каждой отдельной стадии. Результирующее действие температуры на эффективную константу скорости будет складываться из этих «парциальных» влияний.

Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости (k_n) описывается уравнением [10]

$$\frac{d(\ln k_n)}{dT} = \frac{E - \sum_{i=1}^m Q_i}{RT^2},$$

где E — энергия активации реакции, $\sum_{i=1}^m Q_i$ — сумма тепловых эффектов равновесных стадий, T — температура реакции. Если стадия образования хотя бы одного из комплексов сильно экзотермична ($Q_i < 0$), то для

$|Q_i| > E - \sum_{i=1}^m Q_i$ эффективная энергия активации < 0 , и k_n с увеличением температуры будет уменьшаться.

К сожалению, в настоящее время для акцепторно-катализитической этификации очень трудно установить количество равновесных стадий и определить их тепловые эффекты, что не позволяет установить конкретную причину аномальной зависимости наблюдаемых констант скоростей ацилирования от температуры реакции.

Таким образом, в случае реакции ацилирования фенолов хлорангидридами бензойных кислот, протекающей в присутствии триэтиламина в толуоле, зависимость скоростей от температуры во всем выбранном интервале температур (-30 — 80°) не подчиняется уравнению Аррениуса и имеет сложный характер. Полученная зависимость объясняет полизэкстремальный характер зависимости молекулярного веса полиарилатов, синтезированных методом акцепторно-катализитической полиэтерификации, от температуры реакции.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
2. В. В. Коршак, Э. Турска, А. В. Васильев, М. Синярска-Капустинска, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A14, 1267, 1972.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., A11, 81, 1969.
4. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Богатков, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, Рекакц. способн. органич. соед., 10, 375, 1973.
5. С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Ж. общ. химии, 39, 1861, 1969.
6. К. Kimura, R. Fujishiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 435, 1958.
7. F. Cruege, P. Pineau, J. Lascombe, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 64, 1161, 1967.
8. А. А. Машковский, С. Е. Одиночков, Докл. АН СССР, 204, 1165, 1972.
9. H. Baba, A. Matsuyama, H. Kokubun, J. Chem. Phys., 41, 895, 1964.
10. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», 1971.