

суется с данными расчета распределения кинетической энергии по длине цепи методом молекулярной динамики [10].

Моделирование процесса распада цепи с учетом корреляции между ее звеньями позволяет оценить влияние внешней нагрузки на этот процесс, т. е. методом машинного эксперимента выяснить справедливость высказанных в работе [4] соображений о вкладе энтропийной упругости в долговечность сетчатого эластомера. Статистическую сумму молекулы, находящейся в поле внешней силы F , приложенной к концам цепи, можно записать следующим образом:

$$Q_F = \frac{1}{\sigma h^s} (2\pi kT)^{s/2} \int_{\alpha_1}^{\beta_1} \dots \int_{\alpha_s}^{\beta_s} \sqrt{\det(a_{ij})} \exp \left\{ \frac{FR}{kT} \right\} dq_1 \dots dq_s,$$

где R – расстояние между концами цепи.

Как видно из рис. 2, при приложении внешней силы, начиная со значений $\frac{F}{kT} \sim 0.4 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$, вероятность распада молекулы начинает существенно возрастать, хотя при этом средняя относительная деформация остается еще в пределах, соответствующих конформационной высокоэластичности. Это подтверждает высказанную гипотезу о том, что энтропийная упругость сетки может оказывать влияние на ее долговечность [4], вопреки широко распространенному убеждению о распаде цепей преимущественно по энергетическому механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйриング Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М., 1983.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981.
3. Halpin J. G. // Rubber Chem. and Technol. 1965. V. 38. P. 1007.
4. Соловьев М. Е., Раухваэргер А. В., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 661.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.
6. Добродумов А. В., Ельяшевич А. М. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 6. С. 1891.
7. Манелис Г. Б., Смирнов Л. П., Полианчик Е. В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 5. С. 1157.
8. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959.
9. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М., 1975.
10. Балабаев Н. К., Гриевцов А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 121.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию

Отделение института химической физики
АН СССР

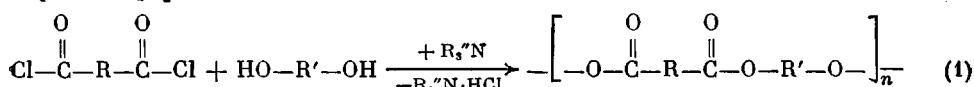
9.III 1987

УДК 541.64:547.415

УСКОРЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

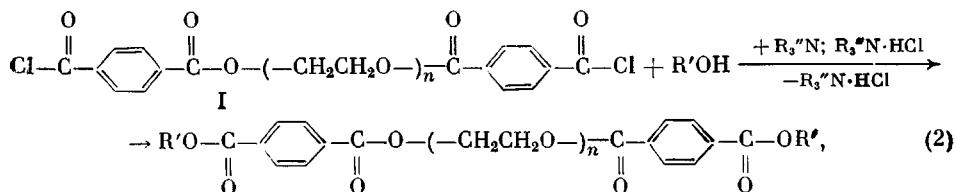
Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградова С. В.,
Коршак В. В., Цейтлин Г. М.

Акцепторно-катализитическая полиэтерификация широко известна как метод синтеза полимеров, в том числе и конформационно-регулярного строения [1]



Однако до настоящего времени не было изучено влияние на кинетику реакции низкомолекулярного продукта полиэтерификации (солянокислой соли третичного амина).

В данной работе исследовано действие солянокислых солей третичных аминов на кинетику следующей реакции, проводимой как в присутствии третичных аминов, так и без них



где $n = 1; 45$; $\text{R}'\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$; $\text{R}_3''\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; пиридин.

Растворители, третичные амины, *n*-бутиловый спирт, этилен- и полиэтиленгликоли очищали по методике [2] с последующей осушкой молекулярными ситами марки 3А и 4А. Содержание воды, определенное кулонометрическим титрованием по Фишеру, составляло 0,005–0,01 вес. %.

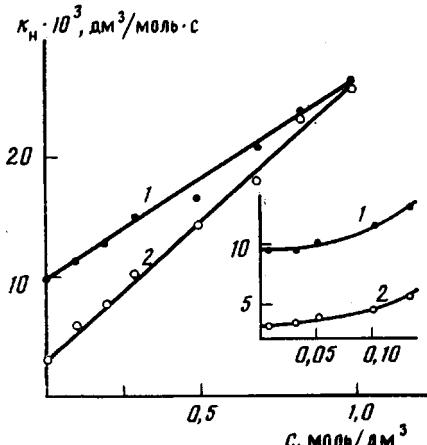
Фенол, *bis*-(4-гидрокси-3-хлорфенил)-2,2'-пропан(дихлордиан), хлорангидрид терефталевой кислоты, гидрохлориды пиридина и триэтиламина очищали согласно работе [3]. Дихлорангидриды *bis*-(4-карбоксибензоат) этилен- и полиэтиленгликоля (дихлорангидриды I), *N*-бутилпиридинийхлорид, политефталат диэтиленгликоля, политефталат дихлордиона синтезировали согласно описанным методикам [3].

Кинетические исследования проводили в термостатируемой кювете при 298 К. В присутствии десятикратного мольного избытка $\text{R}_3''\text{N}$ и $\text{R}_3''\text{N}\cdot\text{HCl}$ исследуемая реакция подчинялась кинетическим закономерностям реакций второго порядка. Реакцию в отобранной пробе прерывали добавлением дистилламина и значительным разбавлением в гексане, при этом солянокислая соль выпадала в осадок, от которого избавлялись фильтрованием. Погрешность определения значений наблюдаемой константы скорости k_n составляла 5–8%.

Кинетическими исследованиями реакции (2), моделирующей процесс акцепторно-катализитической полиэтерификации, установлено, что введение заметных количеств солянокислой соли триэтиламина в реакционный раствор в хлороформе при концентрации групп $\text{COCl} = 0,01$ моль/дм³ увеличивает значение k_n в 2,7 и 10 раз соответственно для дихлорангидридов I с $n=1$ и 45 (рисунок). Причем рост k_n происходит пропорционально количеству добавляемого солянокислого триэтиламина.

Следует отметить, что ускоряющий эффект солянокислой соли триэтиламина наблюдается лишь при его значительном (трех-четырехкратном) мольном избытке по отношению к реагентам. Это означает, что образующаяся в ходе реакции солянокислая соль триэтиламина вследствие своей малой концентрации не влияет на кинетику реакции.

Результаты изучения кинетики реакции дихлорангидрида I ($n=1$) с бутиловым спиртом и фенолом в хлороформе при 298 К $c_0^{\text{COCl}} = 0,01$ моль/дм³, в присутствии солянокислых солей триэтиламина и пиридина, а также бутилпиридинийхлорида, представленные в табл. 1, свидетельствуют о значительной собственной катализитической активности солей третичных



Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции дихлорангидридов I с $n=1$ (1) и 45 (2) от концентрации солянокислого триэтиламина в растворе

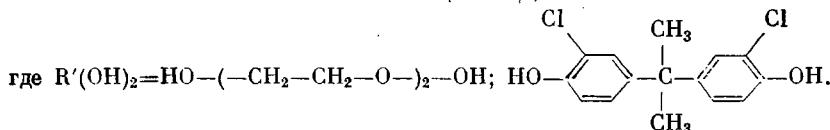
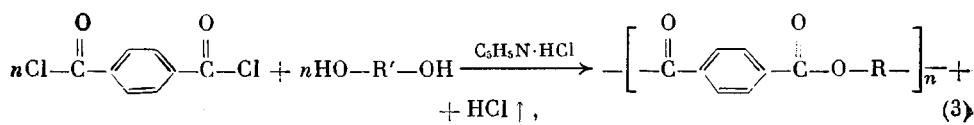
Таблица 1

Наблюдаемые константы скорости реакций
дихлорангидрида I ($n=1$) с бутиловым спиртом и фенолом
в хлороформе, катализируемых бутилпиридинийхлоридом,
солянокислыми солями триэтиламина и пиридина

$R_3''N \cdot HCl$	[$R_3''N \cdot HCl$], моль/дм ³	$k_H \cdot 10^3$, дм ³ /моль·с
C_4H_9OH		
$C_5H_5N \cdot HCl$	0,1 1,0	5,0 66,7
$C_5H_5N(C_4H_9)Cl$	0,1 1,0	0,2 6,2
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl$	1,0	1,7
C_6H_5OH		
$C_5H_5N \cdot HCl$	0,1 1,0	1,7 18,3
$C_5H_5N(C_4H_9)Cl$	1,0	10,0
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl$	1,0	0,3

аминов, что дает возможность проводить реакцию этерификации и полиэтерификации в отсутствие третичных аминов.

Подтверждением обнаруженного кинетическими исследованиями катализитического действия солей третичных аминов в реакции хлорангидридов с гидроксилсодержащими реагентами в мягких условиях является проведенный нами синтез полимеров (реакция (3)) без применения классических катализаторов акцепторно-катализитической полиэтерификации — третичных аминов.



При ведении реакции в хлороформе в течение 3 ч синтезированы политефталаты диэтиленгликоля и дихлордиана с выходом соответственно 91 и 85 %, $\eta_{sp}=0,26$ и 0,31 дL/g 0,5 %-ного раствора в тетрахлорэтане при 298 K.

Результаты изучения комплексообразования солянокислых солей триэтиламина и пиридина с бутанолом и фенолом в ДХ и хлороформе, представленные в табл. 2, позволяют установить, что этот процесс не является решающим фактором ускорения полиэтерификации и этерификации. Действительно, константы равновесия образования K_p Н-комплексов солянокислого триэтиламина с бутанолом и фенолом, определенные методом ИК-спектроскопии, больше аналогичных величин в случае солянокислого пиридина, в то время как катализитическая способность последнего выше. Гидрохлориды третичных аминов легче образуют комплексы с фенолом, чем с бутиловым спиртом, а наблюданная константа скорости взаимодействия дихлорангидрида I со спиртом выше, чем в реакции с фенолом (табл. 2).

Наиболее вероятным механизмом действия солей третичных аминов является бифункциональный катализ, обусловленный наличием в молекуле хлоргидрата третичного амина двух противоположных центров: электро-

Таблица 2

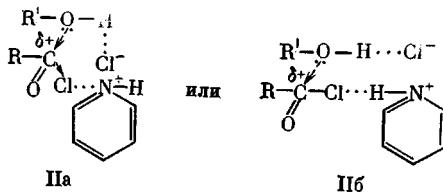
Значения констант равновесия образования Н-комплексов солянокислых солей триэтиламина и пиридина с бутиловым спиртом и фенолом в ДХ и хлороформе

R'OH	$v_{\text{макс}}$	$K_p \text{ дм}^3/\text{моль}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$		
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	3410/3400	1,51/0,51
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	3200/3240	50,7/29,6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$		
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	3380/3360	2,57/0,82
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	3190/3200	104,6/67,5

Примечание. В числителе приведены данные, полученные при использовании в качестве растворителя ДХ, в знаменателе — хлороформа.

фильного $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{H}^+$ и нуклеофильного Cl^- , благодаря которым образуется активный переходный комплекс

В реальной системе возможно одновременное существование двух форм активных комплексов (IIa и IIb). Поскольку образование таких активных комплексов является равновесным процессом, наблюдаемая константа скорости реакции существенно зависит от количества солянокислой соли третичного амина, добавленного в реакционный раствор, что выражается в



возрастании значений k_h при увеличении концентрации гидрохлоридов третичных аминов.

Крайне низкое катализитическое действие солянокислого триэтиламина обусловлено, по-видимому, малой стерической доступностью атома азота, что в значительной мере затрудняет образование активных комплексов II. Уменьшение катализитического действия при переходе от солянокислого пиридина к бутилпиридинийхлориду вызвано действием двух факторов: ухудшением стерической доступности атома азота из-за его экранирования громоздким бутильным радикалом, и невозможностью образования активного комплекса типа IIb.

Обнаруженное катализитическое действие солей третичных аминов позволяет проводить полимерификацию дихлорангидридов с диолами при низких температурах и получать полимеры с достаточно высокой вязкостью.

Такой способ низкотемпературной поликонденсации представляет определенный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васнев В. А., Виноградова С. В. // Успехи химии. 1979. Т. 49. № 1. С. 30.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. // Органические растворители. М., 1958. 520 с.
3. Игнатов В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева 1985. 220 с.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
10.III.1987