

УДК 54.541.64+678.6/531.3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

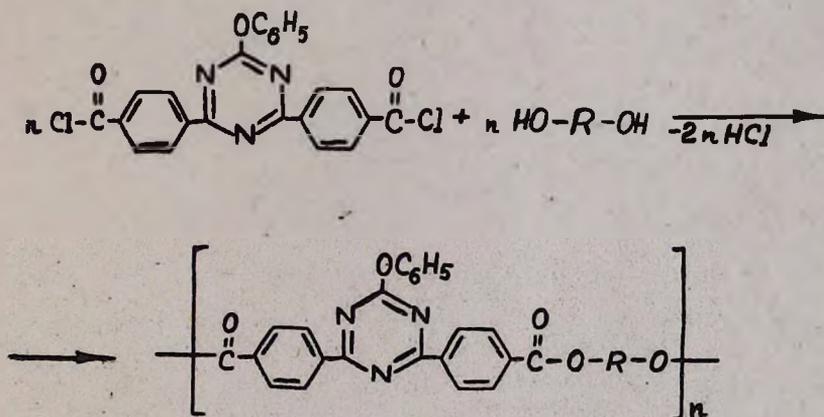
Э. С. Аванесян, В. К. Пыжов,
 В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян

Кинетика высокотемпературной поликонденсации
симм-триазинсодержащего хлорангидрида и некоторых
бис-фенолов

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. Г. Мацюаном 13/XI 1985)

Ранее нами исследованы кинетические параметры высокотемпературной поликонденсации хлорангидрида 2-диэтиламино-4,6-*бис*(*n*-карбоксифеноксисимм-триазина с дианом (1). В изученной системе хлорангидрид содержит гетероатомы кислорода в положениях 4,6 триазинового цикла. Представлялось интересным изучить закономерности процесса поликонденсации хлорангидридов, не содержащих гетероатома в указанных положениях триазинового цикла.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики высокотемпературной поликонденсации хлорангидрида 2-феноксисимм-триазина (ХФКТ) с дифенилолпропаном (Д), резорцином (Р) и фенолфталеином (Ф) в среде инертного растворителя дитоллилметана и в отсутствие акцептора хлористого водорода. Общий ход изучаемого процесса можно представить схемой:



где R—остатки бис-фенолов.

Поликонденсацию проводили при эквимольном соотношении хлорангидрид : *бис*-фенол, в случае Д—в температурном интервале 180—250°, а в случае Р и Ф—при 170 и 200°. Начальную скорость полиреакции определяли по выделяющемуся хлористому водороду, количест-

во которого определяли обратным титрованием. Зависимость выхода хлористого водорода во времени представлена на рис. 1.

Спрямление дифференциальных кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка в интегральной форме (рис. 2) позволило определить константы скорости для рассмотренных температур (таблица). Найденные константы хорошо согласуются с данными о скоростях расхода исходных мономеров в процессе поликонденсации (рис. 3), что подтверждает общий второй порядок полиреакции.

Для определения частных порядков поликонденсацию проводили также при мольном соотношении ХФКТ:Д, равном 5:1; 2,5:1; 1:1; 1:2,5 и 1:10, и температуре 180° (рис. 4А). Найденные из данных рис. 4А значения начальных скоростей полиреакции позволили дифференциальным методом (2) в координатах $\lg V_0 - \lg a$ (рис. 4Б) определить частные порядки реакции по ХФКТ и Д, которые близки к единице, что также подтверждает общий второй порядок реакции.

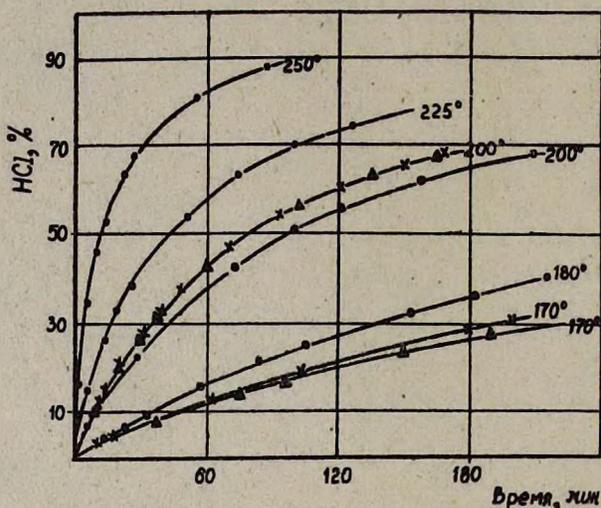


Рис. 1. Выход хлористого водорода в ходе поликонденсации ХФКТ с дифенилолпропаном (—●—), резорцином (пунктир с зачерненным треугольником) и фенолфталеином (—x—) при 170—250°

Кинетические и термодинамические параметры поликонденсации ХФКТ с бис-фенолами

Бис-фенол	Константы и начальные скорости полиреакции	Температура реакции, °C					E ^{акт} , кДж/моль	A, моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹	ΔS ^{акт} , Дж/моль·К
		170	180	200	225	250			
Дифенилолпропан	K · 10 ³ моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹	—	2,5	8,5	19,3	66,7	108,2	2,9 · 10 ⁸	-78,17
	V · 10 ⁶ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	—	1,0	3,4	7,	26,7			
Резорцин	K · 10 ³ моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹	1,73	—	10,6	—	—	105,6	4,0 · 10 ⁸	-92,0
	V · 10 ⁶ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	0,69	—	1,24	—	—			
Фенолфталеин	K · 10 ³ моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹	1,8	—	10,4	—	—	101,6	1,44 · 10 ⁸	-100,7
	V · 10 ⁶ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	0,72	—	4,16	—	—			

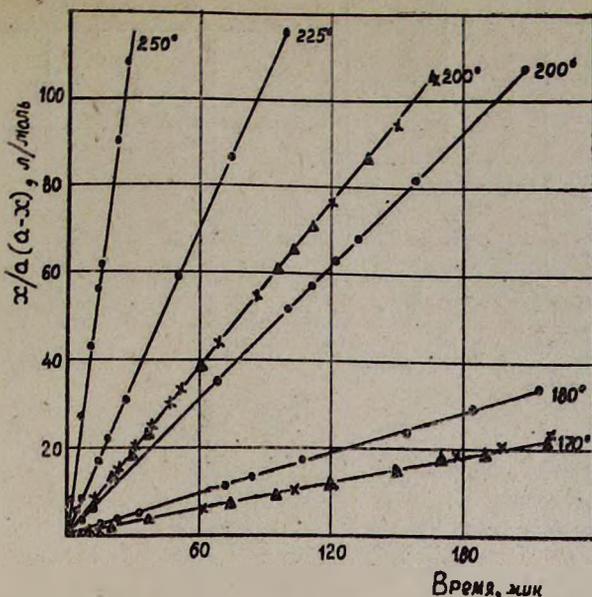


Рис. 2. Линеаризация интегральной формы кинетического уравнения второго порядка при поликонденсации ХФКТ с дифенилопропаном (—●—), резорцином (пунктир с зачерненным треугольником) и фенолфталеином (—х—)

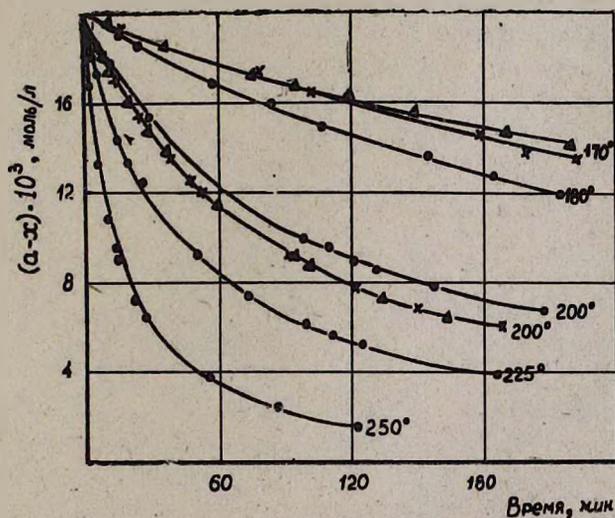


Рис. 3. Зависимость скорости расхода исходных при поликонденсации ХФКТ с Д (—●—), Р (пунктир с зачерненным треугольником) и Ф (—х—); начальная концентрация компонентов $a=0,02$ моль/л

На основании экспериментально найденных констант скорости поликонденсации определены энергия активации (E^*) и предэкспоненциальный множитель (A) уравнения Аррениуса, а также исходя

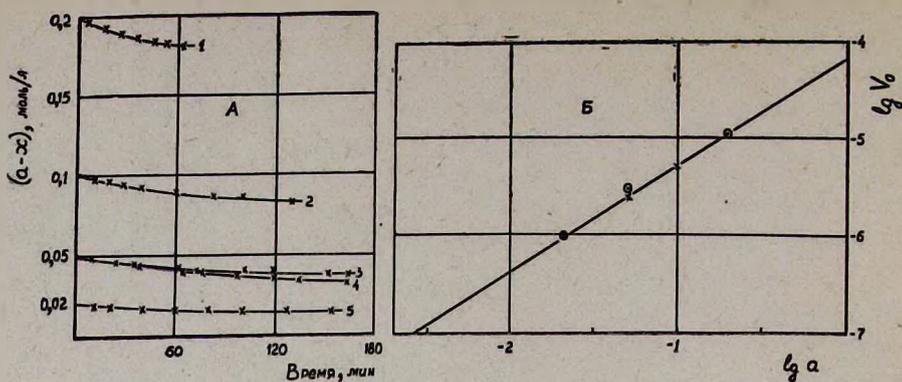


Рис. 4. А—Расход ХФКТ и Д во времени при 180° и соотношении исходных мономеров, равном 1:10; 5:1; 1:2,5; 2,5:1; 1:1 (кривые 1—5 соответственно); исходная концентрация мономеров $a=0,02$ моль/л. Б—Линеаризация логарифмической формы кинетического уравнения второго порядка (порядок=1,09)

из уравнений Эйринга и Аррениуса в рамках теории абсолютных скоростей⁽²⁾—энтропия переходного состояния (ΔS^\ddagger). Результаты сведены в таблицу. Сравнительно низкие значения ΔS^\ddagger согласуются с известными для реакций типа S_N2 .

Исходный ХФКТ синтезировали по методу⁽³⁾, бис-фенолы и дитолилметан очищали согласно^(4,5). Поликонденсацию и контроль за ее ходом осуществляли в точном соответствии с работой⁽¹⁾.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что изученная полиреакция имеет первый порядок по каждому из компонентов, общий второй порядок и протекает по механизму S_N2 .

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Է. Ա. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ, Վ. Կ. ՊԻՃՈՎ, Վ. Ե. ԶԱՊԻՇՆԻ, Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Սիմմ-տրիազին պարունակող փոքանհիդրիդի և մի ֆանի բիս-ֆենոլների բարձրջերմաստիճանային պոլիկոնդենսացման կինետիկան

Ուսումնասիրված է 2-ֆենոլսի-4-6-բիս(Ո-կարբոքսի-ֆենիլ)-սիմմ-տրիազինի բորանհիդրիդի և դիֆենիլօլպրոպանի, ռեզորցինի և ֆենոլֆտալեինի բարձրջերմաստիճանային պոլիկոնդենսացման կինետիկան և քննարկումը կինամիկական պարամետրերը: Հաստատված է, որ պոլիռեակցիան առաջին կարգի է յուրաքանչյուր կոմպոնենտի նկատմամբ, ընդհանուր կարգը երկրորդն է և ընթանում է S_N2 մեխանիզմով:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Յ Ո Ւ Ն

¹ В. К. Пыжов, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, ДАН АрмССР, т. 77, № 1 (1983). ² К. Лейдер, Кинетика органических реакций, Мир, М., 1976. ³ Э. С. Аванесян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Арм. хим. журн., т. 31, № 8 (1978). ⁴ Мономеры для поликонденсации, Мир, М., 1976. ⁵ Р. С. Величкова, В. В. Коршак и др., Изв. АН СССР. Сер. хим., № 4, (1969).