

УДК 541(127+64)557(84+569.2)

**КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ *n*-ДИХЛОРБЕНЗОЛА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЯ В СРЕДЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА**

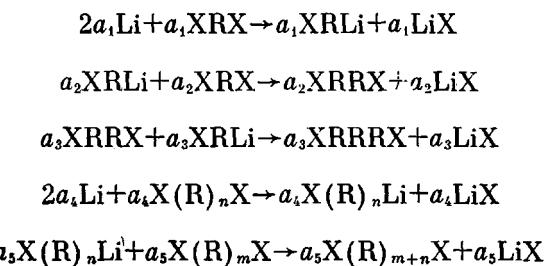
***A. Н. Плюснин, Ю. Г. Кряжев, Н. А. Логинова,
Л. М. Титова***

При взаимодействии лития с *n*-дихлорбензолом (ДХБ) в среде тетрагидрофурана скорость образования литийорганических соединений пропорциональна поверхности лития и начальной концентрации ДХБ и не зависит от температуры.

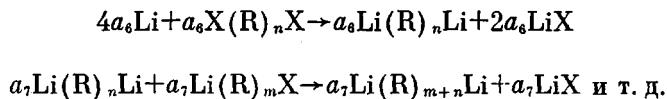
Известно, что при взаимодействии щелочных металлов (натрий, литий) с дигалогенсодержащими соединениями образуются высокомолекулярные продукты (см., например, [1–3]). Процесс образования полимеров протекает в этом случае через промежуточные металлоорганические соединения по реакции Вюрца-Фиттига и может рассматриваться как особый случай неравновесной поликонденсации. Исследования количественных закономерностей протекания указанных процессов отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции лития с *n*-дихлорбензолом (ДХБ) в среде ТГФ, приводящей, как было показано ранее [4], к образованию полифенилена.

В общем случае схему образования полимера из дигалогенсодержащего соединения XRX в присутствии лития можно представить в виде совокупности следующих стадий:



Наконец, возможны реакции образования дилитийсодержащих соединений и их конденсации



Если реакция замещения и конденсации без участия групп X не протекает, то на основе вышеприведенных реакций можно легко вывести следую-

щие соотношения:

$$v_1 + v_2 = 2v_3 \quad (1)$$

$$v_2 - v_1 = 2v_4 \quad (2)$$

$$\bar{P} = \frac{n_{X^0} - n_{XM}}{n_{X^0} - n_{XM} - n_{LiX} + n_{LiR}} \quad (3)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\left(\frac{1}{2} b_3 + b_X\right) (n_{X^0} - n_{XM}) + b_{Li} n_{LiR} - b_X n_{LiX}}{\frac{1}{2} (n_{X^0} - n_{XM} - n_{LiX} + n_{LiR})}, \quad (4)$$

где v_1 и v_2 — скорости изменения концентраций концевых групп C—Li (n_{LiR}) и LiX (n_{LiX}); v_3 и v_4 — скорости образования групп C—Li и их гибели.

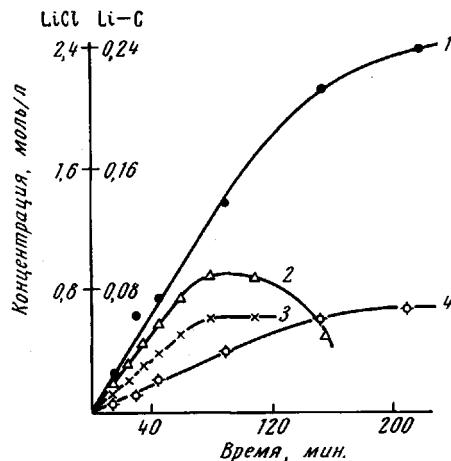


Рис. 1

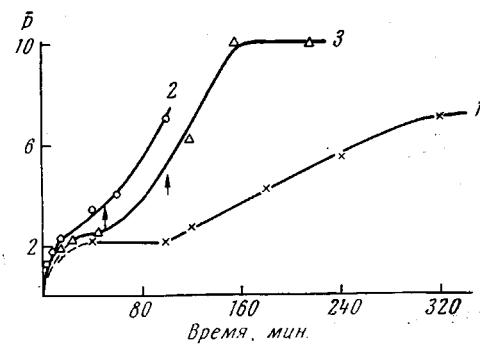


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации групп Li-C (1, 2) и LiCl (3, 4); объем реакционной смеси 200 мл; $n_{X^0}=0,65$ (1, 4) и 0,88 г-атомов/л (2, 3); $S_0=39 \text{ см}^2$, 40° (1, 4) и $S_0=40 \text{ см}^2$, 25° (2, 3).

Рис. 2. Зависимость \bar{P} от времени при 25° и $n_{X^0}/n_{Li}=1,44$ (1); 0,91 (2) и 0,99 (3) ли, n_{X^0} и n_{XM} — соответственно начальная и текущая концентрация групп X в молекулах XBX ; \bar{P} — среднее число звеньев — R—, приходящихся в любой момент времени на одну молекулу органических и литийорганических продуктов реакции; \bar{M}_n — среднечисленный молекулярный вес всех продуктов реакции (кроме LiX), находимый делением их весовой концентрации на мольную долю; b_3, b_X и b_{Li} — молекулярный и атомные веса — R—, X и лития.

Соотношениями (3) и (4) кроме полимерных продуктов учитываются и продукты реакций с числом звеньев, равным единице, например $XRLi$. Поэтому в начальный момент времени, когда n_{XM} преобладает над концентрацией групп X в продуктах, \bar{P} будет находиться в пределах одного-двух и начнет резко возрастать при $n_{XM} \rightarrow 0$.

Из приведенных уравнений (1) — (4) видно, что процесс взаимодействия лития с XRX и процесс образования полимеров количественно могут быть охарактеризованы, если известны n_{LiR} , n_{LiX} и, например, n_{XM} в различные моменты времени. Если задача определения \bar{P} и \bar{M}_n не ставится, то контроль за ходом изменения n_{LiR} и n_{LiX} во времени позволяет выявить основные закономерности образования и гибели групп C—Li.

В системе ДХБ — Li — ТГФ накопление LiCl и групп C—Li протекает с постоянной скоростью до высоких степеней превращения реагентов. На-

пример, при мольном отношении $n_X^0/n_{Li}^0=0,54$ (рис. 1) при 40° скорости v_1 и v_2 постоянны примерно в течение 100 мин. Степень конверсии групп X за этот период достигает 77 %. Ход кинетических кривых в конечной стадии, как и следовало ожидать, определяется начальным соотношением n_X^0 и n_{Li}^0 . Так как n_{LiX} и n_{LiR} изменяются прямо пропорционально времени в широком диапазоне, v_1 и v_2 рассчитывали по наклону начального участка кинетической кривой.

Воспроизводимость результатов определяется, прежде всего, чистотой поверхности металла и наличием дефектов на ней. Было замечено, что наиболее интенсивно химические процессы развиваются в углублениях (ще-

Кинетика реакции лития с ДХБ в ТГФ
(Объем реакционной смеси 200 мл)

T, °C	$S_0, \text{см}^2$	$n_X^0, \text{моль/л}$	Скорости стадий $v \cdot 10^3, \text{моль/мл.сек}$				v_3/v_4	$v_3' \cdot 10^7, \text{г-атомов/см}^2 \cdot \text{сек}$	$k_1 \cdot 10^{-2}, \text{л/моль}\cdot\text{сек}$
			v_1	v_2	v_3	v_4			
-30	12	0,6	0,9	1,0	0,9	0,1	9,0	3,0	4,3
-20	12	0,6	1,5	2,5	2,0	0,5	4,0	6,7	9,7
-10	12	0,6	0,9	3,5	2,2	1,3	1,7	7,3	10,6
5	23,7	0,82	2,0	13,5	7,8	5,7	1,5	11,7	14,3
25	23,0	0,88	2,1	13,9	8,0	5,9	1,4	11,4	13,0
25	26,0	0,88	1,2	8,9	5,0	3,9	1,3	7,7	7,6
30	19,9	0,61	2,3	8,7	5,5	3,2	1,7	11,0	18,0
40	18,5	0,40	2,2	4,4	3,3	1,1	3,0	7,1	17,8
40	21,1	0,65	2,9	10,5	6,7	3,8	1,8	12,7	19,5
40	39,3	0,65	3,0	12,4	7,7	4,7	1,6	7,8	12,0
40	19,3	1,0	2,4	8,2	5,3	2,9	1,8	11,0	11,0
40	17,5	1,4	4,0	10,1	7,0	3,1	2,2	16,0	11,4
40	19,5	2,0	4,5	16,7	10,6	6,1	1,7	21,6	10,8
50	21,1	0,65	1,7	8,9	5,3	3,6	1,5	10,0	15,4

лях) металла. В итоге это часто приводит к разделению металлической спиралей на несколько частей. Методически очень трудно получить спирали с гладкой поверхностью и это является основной причиной значительного разброса данных. Тем не менее, как следует из результатов, приведенных в таблице, зависимость v_3 от начальной поверхности металла и n_X^0 может быть описана приближенным уравнением

$$v_3 = k S_0 n_X^0, \quad (5)$$

где S_0 — исходная поверхность металла, см^2 .

Следовательно, взаимосвязь между числом г-атомов лития, выходящих в объем V_0 с $1 \text{ см}^2/\text{сек}$ (в таблице обозначено v_3'), n_X^0 и числом г-атомов лития на 1 см^2 (n_0) выражается уравнением

$$2v_3 \frac{V_0}{S_0} = k_1 n_0 n_X^0 \quad (6)$$

Так как атом лития занимает поверхность $14,5 \text{ \AA}^2$, то $n_0 = 1,15 \cdot 10^{-9} \text{ г-атомов/см}^2$. Величина константы скорости k_1 в диапазоне -30 — 50° изменяется от 430 до 1540 л/моль·сек, причем в интервале 0 — 50° k_1 практически не зависит от температуры. Возможно в указанной области температур процессы развиваются в диффузионной области. Вообще говоря, резкой зависимости констант от температуры не следует ожидать. Например, известно, что реакции галогеналкилов со щелочными металлами в газовой фазе характеризуются низкой величиной энергетического барьера [5]. При проведении реакции в жидких системах энергетический барьер может быть понижен за счет эффектов сольватации.

Реакция конденсации, вклад которой определяет величину \bar{P} , почти полностью затормаживается при -30° . В изученных условиях v_3/v_4 изменяется от 9 до 1,5 (таблица).

Таким образом, получение высокомолекулярных соединений из ДХБ возможно только при достаточно высоких температурах. На рис. 2 показано изменение \bar{P} во времени; при избытке лития (кривые 2) ДХБ реагирует количественно, и группы X практически полностью вступают в конденсацию: в конечной стадии n_{LIX}^0 совпадает с n_x^0 . Величина \bar{P} достигает значения, равного семи, что соответствует составу конечного продукта $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Li}$. При соотношении $n_x^0/n_{\text{Li}}^0 \approx 1$ (кривая 3) при 25° в течение 2,5 час. образует полимер с 10 звеньями ($\bar{M}_n = 800$). Затем, вследствие низких величин n_{LIR} и концентрации групп X, \bar{M}_n увеличивается очень медленно и при выдерживании смеси в течение 12 час. достигает ~ 1600 .

Практически во всех без исключения случаях в начальной стадии реакции $n_x^0 - n_{\text{XH}}/n_{\text{LIX}} = 2$. Это означает, что в молекуле ДХБ замещается одна группа X. Последнее подтверждается также тем, что при хроматографировании проб после гидролиза бензол не обнаружен.

Экспериментальная часть

ТГФ, очищенный по методике [6], перегоняли над натрием в реакционную колбу, снабженную отводом для отбора проб и подачи инертного газа (аргона, гелия). Затем в эту же колбу выжимали с помощью специального приспособления литиевую проволоку диаметром 3,2 мм и добавляли ДХБ. После подачи всех компонентов систему отключали от инертного газа и опыты проводили под избыточным давлением. Через определенные интервалы времени за счет более высокого давления в реакционной системе отбирали пробы на анализ. Определение LiR и LiCl проводили после разбавления пробы (1 мл) водой путем потенциометрического титрования растворами HNO_3 , AgNO_3 ; ДХБ определяли хроматографически.

Относительная ошибка измерений n_{LIR} составляла 8%, n_{LIX} — 5%.

Предварительно выбирали такую скорость перемешивания, при которой скорость реакции оставалась постоянной.

Институт химии нефти СО
АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. E. Kirby, R. A. Jacobson, J. Amer. Chem. Soc., 52, 5279, 1930.
2. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
3. А. Д. Петров, Е. Б. Соколова, Гао Чин-лан, Успехи химии, 27, 1471, 1958.
4. Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Высокомолек. соед., A15, 478, 1973.
5. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970.
6. Лабораторная техника органической химии, под ред. Б. Кейла, «Мир», 1966.