

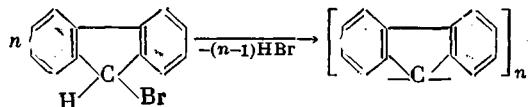
УДК 541.64:547.678

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 9-БРОМФЛУОРЕНА
В РАСПЛАВЕ*О. Г. Акперов, Э. А. Джабарова, Ш. А. Таиров*

Изучена кинетика термического дегидробромирования 9-бромфлуорена (БФ) с образованием продуктов поликонденсации в интервале 150–225°. Выявлено, что данная реакция подчиняется уравнению реакции второго порядка. Определение величин общей константы скорости, энергии активации и предэкспоненциального множителя позволило описать изученную реакцию следующим уравнением скорости:

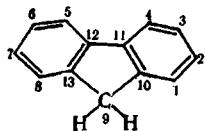
$$v = 8,0 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{27200}{RT}} \cdot [\text{БФ}]^2$$

Наличие двух подвижных атомов (Н и Br) у девятого углерода 9-бромфлуорена (БФ) позволяет рассматривать последний как бифункциональное соединение, способное вступить в реакцию поликонденсации с выделением бромистого водорода



На первый взгляд такое присоединение может оказаться почти невозможным из-за больших пространственных затруднений, но если учесть некоторые особенности флуореновой молекулы, связанные с расположением бензольных колец относительно девятого углеродного атома, то можно убедиться в возможности протекания этой реакции. Так, рентгенографические измерения [1] показали, что межатомные расстояния в бензольных кольцах флуорена равны 1,40 Å; длина связи углеродных атомов 11–12–1,50 Å, 9–10–1,52 Å, а валентные углы в бензольных кольцах 120, у девятого углерода – 106, 10-го – 109 и 11-го – 108°. Диагональ бензольного кольца, проходящая через атомы 2 и 11, составляет угол 12° со связью между углеродами 11–12.

На основании приведенных данных флуореновую молекулу можно представить в следующей конфигурации:



Как видно, бензольные кольца флуореновой молекулы расположены так, что девятый углеродный атом оказывается как бы «вытянутым» относительно бензольных колец, что обусловливает возможность присоединения через девятый углеродный атом. Но все же пространственные затруд-

нения должны сказаться в кинетических параметрах и в молекулярном весе поликонденсата реакции термического дегидробромирования БФ.

Цель настоящей работы — изучение кинетики реакции поликонденсации БФ в расплаве при 150, 175, 200 и 225°.

Экспериментальная часть

БФ синтезировали реакцией флуорена с N-бромусукцинимидом по методике [2]. Очищенный трехкратной перекристаллизацией из изопропилового спирта БФ имел т. пл. 102–103° (лит. данные [3] 104°), чистоту 99,6% (ГЖХ).

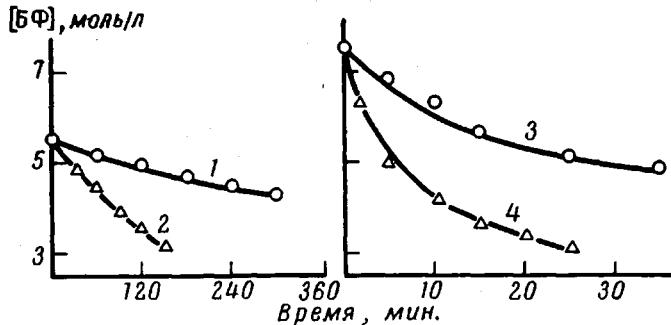
Поликонденсацию проводили в ампулах, имеющих боковую отводную трубку для отвода выделяющегося бромистого водорода. Ампулы, содержащие 0,02 моля БФ, помещали в термостат, нагретый до нужной температуры. Температура поддерживалась с точностью ±0,25°. По истечении определенного времени ампулы вынимали и быстро охлаждали.

Текущую концентрацию БФ определяли титрованием выделившегося HBr и по уменьшению содержания брома (анализ брома по Степанову). Оба метода дали одни и те же результаты в пределах ошибки эксперимента.

Молекулярный вес определяли криоскопическим методом.

Обсуждение результатов

Наиболее высокий молекулярный вес поликонденсата получается при 200° и продолжительности опыта 2 часа; дальнейшее повышение температуры и увеличение продолжительности нагрева не только не увеличивают



Кинетические кривые реакции поликонденсации БФ при 150 (1), 175 (2), 200 (3), 225° (4)

молекулярный вес M , а, напротив, способствуют некоторому уменьшению его, что, по-видимому, связано с частичным разложением продуктов реакции.

Изменение молекулярного веса в зависимости от температуры и продолжительности нагрева приведено ниже.

T, °C	150	175	200	225	200	200	200
Время, часы	3	3	3	3	1	2	4
M	1050	1200	1500	1350	1330	1600	1420

На рисунке приведены кинетические кривые поликонденсации при различных температурах, по которым определяли порядок реакции методом упрощенного решения дифференциального уравнения реакции n -го порядка [4]

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (1)$$

После несложных преобразований уравнение (1) приводится к виду

$$\frac{1/P_1^{n-1} - 1}{1/P_2^{n-1} - 1} = \frac{t_1}{t_2},$$

где P_1 и P_2 — отношения текущей и начальной концентраций мономера $([A]/[A]_0)$, отвечающие моментам времени t_1 и t_2 .

Это уравнение решается выбором из кинетической кривой двух значений P , связанных соотношением $P_1 = P_2^2$.

Если обозначим $1/P_2^{n-1} = z$, то $1/P_1^{n-1} = z^2$ и

$$z+1=t_1/t_2 \quad (2)$$

Зная z , из уравнения (2) определяем порядок реакции

$$n=1-\lg z/\lg P_2$$

Как показывают данные таблицы, изучаемая реакция имеет второй порядок по БФ в интервале 150–225°.

Данные по определению порядка реакции

$T, ^\circ\text{C}$	Условия, удовлетворяющие соотношению $P_1 = P_2^2$				$z=t_1/t_2 - 1$	$n=1 - \lg z / \lg P_2$
	[A] ₁	t_1	[A] ₂	t_2		
150	4,26	300	4,85	140	1,143	2,0
175	3,94	90	4,67	42	1,143	1,83
200	3,32	20	4,15	8,5	1,353	2,18
225	2,21	10	3,51	3,7	1,70	2,21

Общая константа скорости реакции вычислена по уравнению реакции второго порядка

$$2k[A]_0 \cdot t = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \quad (3)$$

Полученные средние значения констант скоростей реакции при 150, 175, 200 и 225° равны $(9,44 \pm 0,82) \cdot 10^{-5}$, $(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$, $(2,79 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ и $(1,35 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин соответственно.

Следует отметить, что значения констант скорости реакции, найденные по тангенсу угла наклона прямой в координатах $1/2[\text{БФ}]$ от t , хорошо совпадают со значениями, вычисленными по (3).

Зависимость $\lg k$ от $1/T$ подчиняется уравнению Аррениуса, что позволило вычислить энергию активации $E = 27,2$ ккал/моль.

Для предэкспоненциального множителя $K \cdot 10^{-9}$ при 150, 175, 200 и 225° получены следующие значения: 8,61; 6,11; 8,57 и 9,77 л/моль·мин соответственно (среднее – $8,0 \cdot 10^9$ л/моль·мин.)

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
19 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Brown, M. H. Bortner, Acta Crystallogr., 7, 139, 1954.
2. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, «Мир», 1965.
3. Словарь органических соединений, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1949.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.