

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 5

УДК 541.64:542.954:547.562

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА

*Б. М. Хлебников, Б. И. Юдкин, Н. Г. Шептун*

Исследовано влияние растворителей, различающихся величиной дипольного момента и диэлектрической постоянной. Корреляции между показателями полярности растворителей и скоростью реакции не наблюдается. Обнаружены зависимости скорости реакции от окислительно-восстановительного потенциала реакционной смеси и донорно-акцепторных свойств растворителей.

Окислительной поликонденсацией 2,6-диметилфенола в присутствии медноаминных комплексов в среде органических растворителей получен полимер, обладающий рядом ценных технических свойств [1]. Закономерности окислительной поликонденсации к настоящему времени изучены недостаточно, и предлагаемая статья посвящена исследованию влияния различных растворителей на скорость реакции окислительной поликонденсации.

Синтезы проводили в термостатируемых ампулах при постоянном встраивании. Скорость реакции  $v_0$ , определяли по поглощению кислорода в газовой burette. Определение изменения окислительно-восстановительного потенциала  $E$  проводили на приборе pH-340 со стандартными электродами — хлорсеребряным и платиновым. Тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) получали по методике [2].

Пиридин марки ч. обрабатывали твердой щелочью и перегоняли в присутствии оксида кальция с отбором фракции с т. кип. 115–116°. Хлористую медь квалификации ч.д.а. промывали 2%-ным HCl в атмосфере азота, сушили 5 час. при 150° и остаточном давлении 10 tor. Использовали 2,6-диметилфенол с содержанием основного вещества 99,8%. Другие реагенты использовали марки ч. или ч.д.а.

Изучение влияния свойств растворителей на скорость окислительной поликонденсации проводили с использованием в качестве катализатора комплекса CuCl·ТМЭДА, который готовили непосредственно в реакционной смеси. Концентрации 2,6-диметилфенола и катализитического комплекса составляли соответственно 0,8 и 0,1 моль/л. Реакцию проводили при 30° и давлении кислорода 1 ати. Измерения  $E$  производили после окисления комплекса кислородом в отсутствие 2,6-диметилфенола.

Результаты исследования реакции в среде различных растворителей показали (табл. 1), что скорость реакции не зависит от величины диэлектрической постоянной растворителя и его дипольного момента, однако наблюдается четкая обратная зависимость скорости реакции от окислительно-восстановительного потенциала катализатора  $E$ . Влияние растворителей на скорость реакции, по-видимому, связано с их донорно-акцепторными свойствами. Комpleксы  $Cu^{2+}$ , имеющие квадратную конфигурацию, способны присоединять два дополнительных лиганда из числа молекул растворителя [3], которые обычно слабо связаны с центральным ионом, но тем не менее способны влиять на окислительно-восстановительные свойства комплекса.

Проведение реакции в присутствии ряда спиртов (табл. 2) показало, что скорость реакции также зависит от значения  $E$  катализатора. Увеличе-

Таблица 1

**Влияние природы растворителя на скорость окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола**

Растворитель	Дизелектрическая постоянная	Дипольный момент, дебар	$E, \text{ мв}$	$v_{O_2} \cdot 10^2, \text{ моль/л}\cdot\text{мин}$
Бензол	2,302	0	—	1,3
Диоксан	2,21	0	—	2,2
Нитробензол	34,7	4,23	260	0,8
Диметилформамид	37,6	3,85	210	1,8
Ацетон	20,7	2,85	150	6,7
Ацетонитрил	37,4	3,37	140	8,0
Метилметакрилат	—	—	130	11,2

Таблица 2

**Влияние различных спиртов на скорость реакции окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола**

Спирт	Потенциал ионизации, эв	Поляризуемость А	$E, \text{ мв}$	$v_{O_2} \cdot 10^2, \text{ моль/л}\cdot\text{мин}$
Метиловый	10,85	3,9	230	1,5
н-Пропиловый	10,20	7,3	200	2,0
н-Бутиловый	10,04	9,5	185	3,1
н-Аминовый	—	13,4	155	4,9

ние активности катализатора с уменьшением  $E$ , по-видимому, связано с тем, что в процессе реакции комплекс, имеющий в своем составе феноксиген реагирует с кислородом, и скорость реакции будет определяться соотношением окислительно-восстановительных потенциалов комплекса как восстановителя и кислорода как окислителя. С усилением электронодонорной способности лигандов скорость реакции будет расти, так как при этом увеличивается восстановительная способность комплекса.

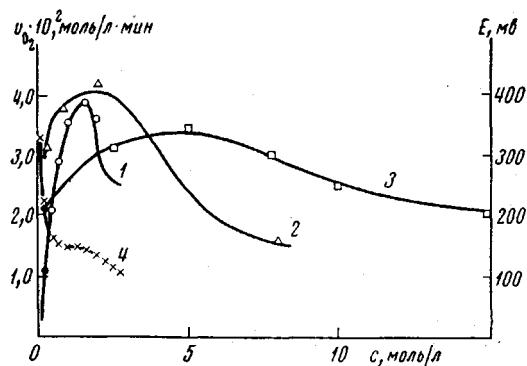
С этой точки зрения можно объяснить катализитическое влияние соединений с сопряженными связями (табл. 1), которые могут образовывать с катализатором π-комpleксы и выступать в качестве доноров электронов. Электроноакцепторные соединения, например нитробензол, замедляют реакцию.

Влияние различных спиртов на скорость реакции в ряду метиловый — амиловый спирт можно объяснить не столько увеличением их донорной активности (которая, судя по потенциальному ионизации, изменяется мало), сколько увеличением поляризуемости, которая увеличивает электронодонорный эффект и вследствие этого, по-видимому, наблюдается увеличение активирующего влияния спиртов при переходе от метилового к амиловому спирту.

Так как в результате присоединения дополнительных лигандов к катализатору центральный ион экранируется, то в случае высоких концентраций лиганда в реакционной смеси наблюдается торможение реакции (рисунок) вследствие конкуренции между кислородом и молекулами растворителя при координации их центральным ионом.

С увеличением концентрации 2,6-диметилфенола (кривая 1), пиридин (кривая 2) и метанола (кривая 3) кривая скорости реакции проходит через максимум. Изменение  $E$  от концентрации 2,6-диметилфенола (кривая 4) имеет перегибы в области максимума скорости реакции (кривая 1), которые можно объяснить тем, что в условиях, соответствующих восходящей ветви кривой 1, происходит накопление молекул катализатора, у ко-

торых в качестве дополнительного лиганда координирована одна молекула 2,6-диметилфенола. При этом восстановительные свойства комплекса возрастают, и в то же время остается одно координационное место для присоединения кислорода. При дальнейшем увеличении концентрации 2,6-диметилфенола начинает возрастать число молекул катализатора, у которых в качестве дополнительных лигандов координированы две молекулы 2,6-ди-



Зависимость скорости окислительной поликонденсации от концентрации растворителей:

1 — 2,6-диметилфенол; 2 — пиридин; 3 — метиловый спирт;  
4 — зависимость  $E$  от концентрации 2,6-диметилфенола. Условия реакции:  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 = 0,025 \text{ моль/л}$ ; 2,6-диметилфенол — 0,8 моль/л (кроме кривой 1);  $\text{PO}_2 = 0,5 \text{ ати}$ ; в среде пиридин — метанол — толуол

метилфенола, в результате чего возможность координации кислорода уменьшается и, хотя восстановительные свойства комплекса продолжают увеличиваться, скорость реакции понижается.

Электронодонорные свойства метанола и пиридина как дополнительных лигандов менее ярко выражены, поэтому их ингибирующее влияние проявляется при более высоких концентрациях.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
1 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Филатов, Б. И. Юдкин, Б. М. Хлебников, О. П. Куклин, К. Н. Олейникова, В. П. Грицев, В. Я. Филатова, Электричество, 11, 84, 1972.
2. W. Hainhart, C. K. Inhold, J. Chem. Soc., 1927, 997.
3. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», 1971, стр. 369.