

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ АРБУЗОВА НА СОПОЛИМЕРЕ ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

**З. В. Борисенко, О. С. Сорокин, Н. С. Бондарева,  
Е. С. Роскин, Е. Н. Ростовский**

Известно, что реакция триалкилфосфитов как с низкомолекулярными, так и высокомолекулярными алкилгалогенидами протекает через первоначальную стадию кватернизации фосфита в результате его нуклеофильной атаки на алкилгалогенид и последующую стадию дезалкилирования аллоксифониевого промежуточного соединения [1, 2]. Несмотря на то что скорость реакции Арбузова с низкомолекулярными алкилгалогенидами

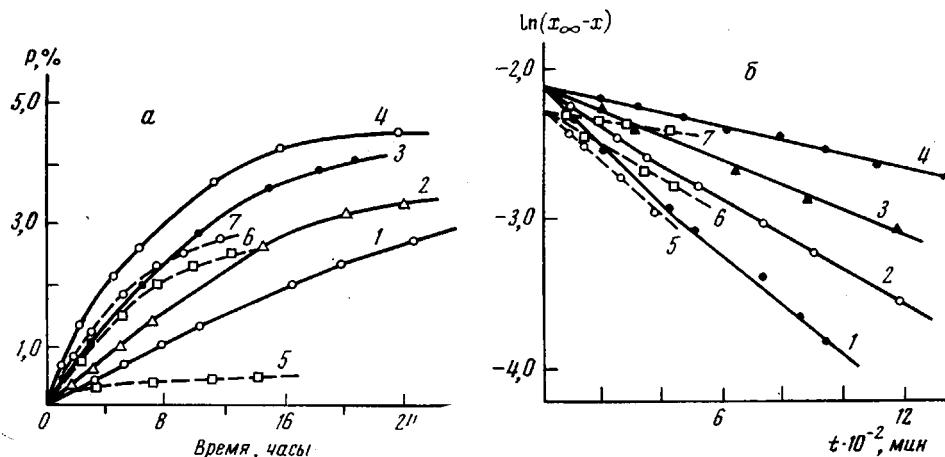


Рис. 1. Изменение содержания фосфора в сополимере в процессе реакции (а) и определение порядка реакции (б)

в ДМФ при температуре 120 (1), 130 (2), 140 (3), 150° (4), [ТЭФ] = 1,32 моль/л и в циклогексаноне при концентрации триэтиламина 0 (5), 0,124 (6), 0,287 моль/л (7) при 150°, [ТЭФ] = 0,74 моль/л

изучена достаточно широко, остается спорным вопрос о том, какая стадия определяет скорость реакции в целом [3, 4]. Особый интерес представляют кинетические исследования перегруппировки Арбузова на полимерных галогенсодержащих соединениях ввиду ограниченного количества работ в этой области.

Цель данной работы – изучение закономерностей протекания арбузовской перегруппировки на сополимере винилхлорида с акрилонитрилом (ВХ с АН) (содержание хлора 32,8%,  $[\eta]=1,035 \text{ д.д./г}$  в циклогексаноне), определение порядка реакции по реагирующим веществам, численных значений констант скоростей отдельных стадий перегруппировки. При вычислении последних нами использован метод обнаружения промежуточных стадий – метод разогрева. Разность температур в центре и на наружной стенке реакционной ампулы  $\Delta T$ , возникающую в ходе реакции изомеризации триэтилфосфита (ТЭФ), измеряли с помощью полупроводниковых терморезисторов типа СТ1-30 ( $R_{20}=30 \text{ к}\Omega$ ,  $R_{150}=400-500 \text{ }\Omega$ ) [5]. Реакцию проводили в атмосфере азота в стеклянных ампулах (внешний диаметр 18 мм), имеющих два отвода: один – для терморезистора, второй, соединенный с гидравлическим затвором, – для удаления хлористого водорода, выделяющегося в процессе дегидрохлорирования сополимера и ускоряющего процесс его деструкции.

Концентрация сополимера в растворителях ДМФ и циклогексаноне составляла 0,74 моль/л, [ТЭФ] в ДМФ – 1,32 моль/л, в циклогексаноне – 0,74 моль/л.

При изучении механизма арбузовской перегруппировки на указанном сополимере нами было установлено, что на первой стадии реакции происходило дегидрохлорирование сополимера, которое обеспечивало ионизацию макромолекул по С—Cl-связи, на второй — подход ТЭФ к ионизированной С—Cl-связи и присоединение алкиленхлоридного (вероятнее всего, аллилхлоридного) звена сополимера по С—P-связи с образованием промежуточного продукта ионной структуры (в полярном растворителе) и на третьей стадии — отщепление галоидного алкила  $C_2H_5Cl$  с образованием конечного фосфорсодержащего продукта перегруппировки [2].

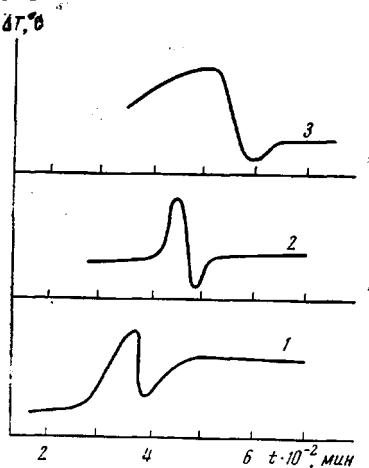


Рис. 2

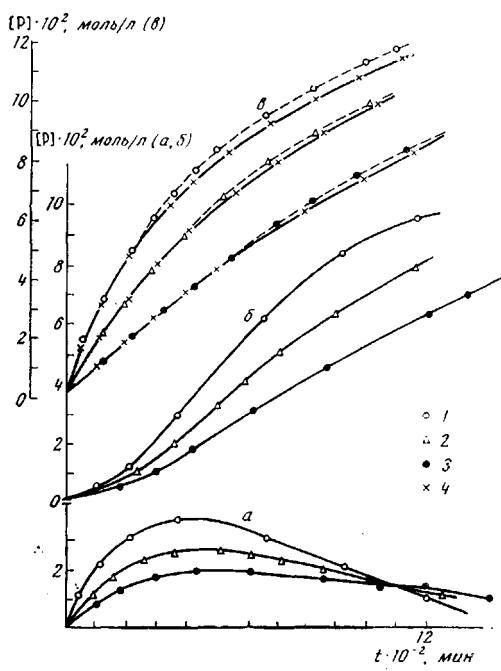


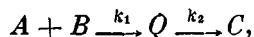
Рис. 3

Рис. 2. Кривые разогрева реакционной смеси в ДМФ: 1 — 150, 2 — 140, 3 — 130°

Рис. 3. Кинетические кривые накопления промежуточного  $Q$  (а), конечного  $C$  (б) и суммарного  $Q+C$  (в) продуктов реакции, рассчитанные по значениям  $k_1$  и  $k_2$  при температуре 150 (1), 140 (2), 130° (3) и экспериментальные зависимости (4) для указанных температур

На основании экспериментально полученных кривых накопления фосфора в сополимере ВХ-АН (рис. 1, а) построена зависимость  $\ln(x_\infty - x) = -f(t)$  (рис. 1, б), где  $x_\infty \rightarrow a$  при  $t \rightarrow \infty$  ( $a$  — начальная концентрация ТЭФ, моль/л,  $x$  — количество ТЭФ, прореагировавшего за время  $t$ ). Из рис. 1, б следует, что полученные кинетические кривые отвечают уравнению первого порядка относительно сополимера при избыточной концентрации ТЭФ в растворе (даже в случае использования эквимольных количеств сополимера и фосфита концентрация ТЭФ в 3 раза превышает концентрацию ВХ-звеньев, так как практически нами установлено, что максимально  $\frac{1}{3}$  содержания хлора в сополимере может быть замещена на остаток фосфита, а  $\frac{2}{3}$  — дегидрохлорируются). Незначительные перегибы прямых могут объясняться тем, что кривые накопления фосфора в сополимере представляют собой суммарное содержание фосфора в промежуточном и конечном продуктах реакции, а концентрацию ТЭФ в растворе рассчитывали по этим кривым.

Полученные зависимости могут быть описаны уравнением последовательной реакции первого порядка



где  $A$  и  $B$  — исходные сополимер и ТЭФ соответственно,  $k_1$  — константа скорости образования промежуточного продукта  $Q$ ,  $k_2$  — константа скорости разложения продукта  $Q$  или скорости образования конечного продукта  $C$ . Значение  $k_1$  определяли графически из рис. 1, б по угловому коэффициенту наклона прямых линий в начальный момент реакции, для которого можно принять  $v_2=0$ . Результаты графического определения  $k_1$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения константы скорости образования промежуточного продукта  $k_1$

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	[ТЭФ], моль/л	[Триэтил- амин], моль/л	$k_1 \cdot 10^4,$ $\text{мин}^{-1}$
ДМФ	120	1,32	—	4,6
	130	1,32	—	8,0
	140	1,32	—	12,9
	150	1,32	—	21,1
Циклогексанон	150	0,74	0	2,8
	150	0,74	0,124	11,1
	150	0,74	0,284	14,0

Значения константы скорости образования конечного продукта  $k_2$  определяли по положению максимума на кинетической кривой накопления промежуточного продукта [6]. Время  $t_{\max}$ , в течение которого образуется наибольшее количество промежуточного продукта  $Q$ , определяется уравнением

$$t_{\max} = (\ln k_1 - \ln k_2) / (k_1 - k_2) \quad (1)$$

Положение максимума на кривой накопления промежуточного продукта определяли методом разогрева в условиях, близких к адиабатическим. Учитывая то, что перегруппировка Арбузова протекала одновременно с процессом дегидрохлорирования сополимера, сопровождающимся тепловым эффектом, были проведены опыты по определению разности температур в центре и на наружной стенке реакционной ампулы для указанного процесса  $\Delta T$ . Полученное значение  $\Delta T=\text{const}$  свидетельствует о протекании реакции дегидрохлорирования сополимера без теплового экстремума. Кривые разогрева реакционной смеси в ходе реакции Арбузова приведены на рис. 2. (В данной работе было определено только положение максимума  $\Delta T$ , что позволило вычислить значение  $k_2$  из уравнения (1). Количественное определение разности температур требовало дополнительных исследований и на данном этапе работы не выполнено.) Как видно из рис. 2, кривые разогрева реакционной смеси имеют два экстремума. Методом измерения электропроводности реакционной смеси [2, 7] установлено, что первый экстремум определяет время образования максимального количества промежуточного продукта. Появление второго пика, возможно, связано с протеканием побочной реакции изомеризации ТЭФ выделившимся  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  при разложении промежуточного продукта перегруппировки. В табл. 2 приведены значения констант скорости образования конечного продукта  $k_2$ , рассчитанные из уравнения (1) с использованием экспериментальных значений  $t_{\max}$ . Из табл. 2 видно, что  $k_2$  практически не зависит от температуры. При построении в аррениусовых координатах зависимости константы скорости реакции от температуры [7] тангенс угла наклона прямой для  $k_2$  и соответственно значение энергии активации для второй стадии перегруппировки приближаются к нулю. Это может быть результатом образования неустойчивого промежуточного продукта перегруппировки и его самопроизвольного распада.

По найденным значениям  $k_1$  и  $k_2$  из уравнений (2) и (3) были рассчитаны концентрации и построены кинетические кривые накопления промежуточного  $Q$ , конечного  $C$  и суммарного ( $Q+C$ ) продуктов реакции (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что с понижением температуры реакционной среды кривая накопления промежуточного продукта приближается к оси абсцисс,

Таблица 2  
Значения константы скорости  
образования конечного продукта  
 $k_2$  в ДМФ

$T, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс}},$ мин.	$k_2 \cdot 10^4,$ мин $^{-1}$
150	370	34,0
140	460	34,5
130	540	35,7

$$[Q] = k_1 a (e^{-k_1 t} - e^{k_2 t}) / (k_2 - k_1) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} [C] = a & \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_1 t} + \\ & + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \end{aligned} \quad (3)$$

а ее максимум становится менее выраженным, что практически исключает возможность определения последнего при температуре ниже 130°. Кинетические кривые конечного продукта  $C$  имеют S-образную форму с индукционным периодом. При сравнении экспериментальных кинетических кривых и кривых, рассчитанных по найденным значениям  $k_1$  и  $k_2$ , установлено, что погрешность опытов при определении констант скоростей отдельных стадий перегруппировки составила ±7; 9 и 12% соответственно при температурах 130, 140 и 150°. Из найденных значений констант скоростей отдельных стадий перегруппировки видно, что  $k_1 < k_2$ , следовательно, скорость реакции в целом определяется скоростью образования промежуточного продукта.

Авторы выражают признательность В. В. Мазуреку за полезные советы при обсуждении результатов эксперимента.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kirby, C. Uppen, Органическая химия фосфора, «Мир», 1971.
2. З. В. Борисенко, Н. С. Бондарева, В. И. Грачев, Е. С. Роккин, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., Б15, 111, 1973.
3. R. Q. Harvey, F. Q. Le Sombre, Topics in Phosphorus Chemistry, v. 1, Interscience, N. Y., 1964, p. 58.
4. Q. Aksnes, D. Aksnes, Acta chem. scand., 18, 38, 1964.
5. В. Я. Кожух, Автоматическое измерение разности температур, «Энергия», 1969.
6. Г. Н. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Ленинградск. гос. ун-т, 1961.
7. З. В. Борисенко, Диссертация, 1971.

УДК 541.64:536.4

#### О НЕКОТОРЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин,  
Н. В. Батенина, В. В. Коршак

Настоящая работа посвящена изучению некоторых термических характеристик полифениленсульфида, полученного высокотемпературной поликонденсацией *n*-дихлорбензола и безводного сульфида натрия.