

УДК 541.64:547.724

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНОВ В ПРОЦЕССЕ  
ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Хомутов В. А.,  
Гонсалес Х. П., Амрушкевич А. А.

Ампульным методом с последующим газохроматографическим анализом летучих продуктов в интервале температур 200–500° исследована кинетика термохимических превращений фурфурилиден- и дифурфурилиденациетонов, а также ряда соединений, позволяющих выяснить некоторые процессы, протекающие при их структурировании. Показано, что для всех исследованных соединений наблюдается выделение воды, окислов углерода, водорода и низших углеводородов. Установлено, что водород фуранового цикла не участвует в реакции образования воды. Ответственной за выделение воды является алифатическая карбонилсодержащая группировка. Фурановый цикл при термообработке фурфурилиденациетонов до 500°, по-видимому, не разрушается, и процессы уплотнения сопровождаются реакциями полимеризации, поликонденсации фурфурилиденациетонов и деструкцией алифатических фрагментов.

Фурансодержащие полимеры находят широкое применение для получения связующих, клеев, стеклопластиков и т. д. Формирование изделий из этих полимеров непосредственно связано с их термической обработкой. Однако процессы, протекающие в результате реакций полимеризации и поликонденсации при нагревании фурановых полимеров, изучены крайне недостаточно. Известно ограниченное число работ [1–3], в которых эти полимеры исследованы методами ДТА [2] и динамического ТГА [2, 3], а также сведения о деструкции фурановых пространственных полимеров по выделению водорода, метана и окислов углерода [2, 3].

В настоящей работе предпринята попытка изучить кинетические закономерности химических превращений фурансодержащих соединений.

Объектами исследования были выбраны фурфурилиден- и дифурфурилиденациетоны, представляющие интерес как исходные соединения для получения промышленных фурановых полимеров, а также ряд модельных соединений: 5-метилфурфурилиденациетон, бензилиденациетон, дibenзилиденациетон, фурфурилиденациетофенон, бензилиденациетофенон, 2-метилфуран и фуран.

Фурфурилиденациетон, дифурфурилиденациетон, 5-метилфурфурилиденациетон, фурфурилиденациетофенон, бензилиденациетон, дibenзилиденациетон синтезированы по общей методике [4] из соответствующих альдегидов, ацетона или ацетофенона. Фурфурилиденациетон – т. пл. 40° (т. пл. по лит. данным 39–40° [6]); дифурфурилиденациетон – т. пл. 61°, что соответствует лит. данным [6]; фурфурилиденациетофенон – т. пл. 42° (т. пл. по лит. данным 41–42° [6]); 5-метилфурфурилиденациетон – т. пл. 36°, что соответствует лит. данным [6]; бензилиденациетон – т. пл. 42° – соответствует лит. данным [7]; дibenзилиденациетон – т. пл. 113° (по лит. данным 112–113° [8]); бензилиденациетофенон – т. пл. 58° (по лит. данным 58° [9]). Соединения перед опытыми перегоняли при остаточном давлении 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> тор для удаления остаточных растворителей и сорбционной влаги.

Фуран и 2-метилфуран(сильван) – промышленные продукты – дважды перегоняли в токе аргона; т. кип. и  $n^{18}_{D}$  32° и 1,4215; 65° и 1,4344 соответственно, что согласуется с лит. данными [10, 11].

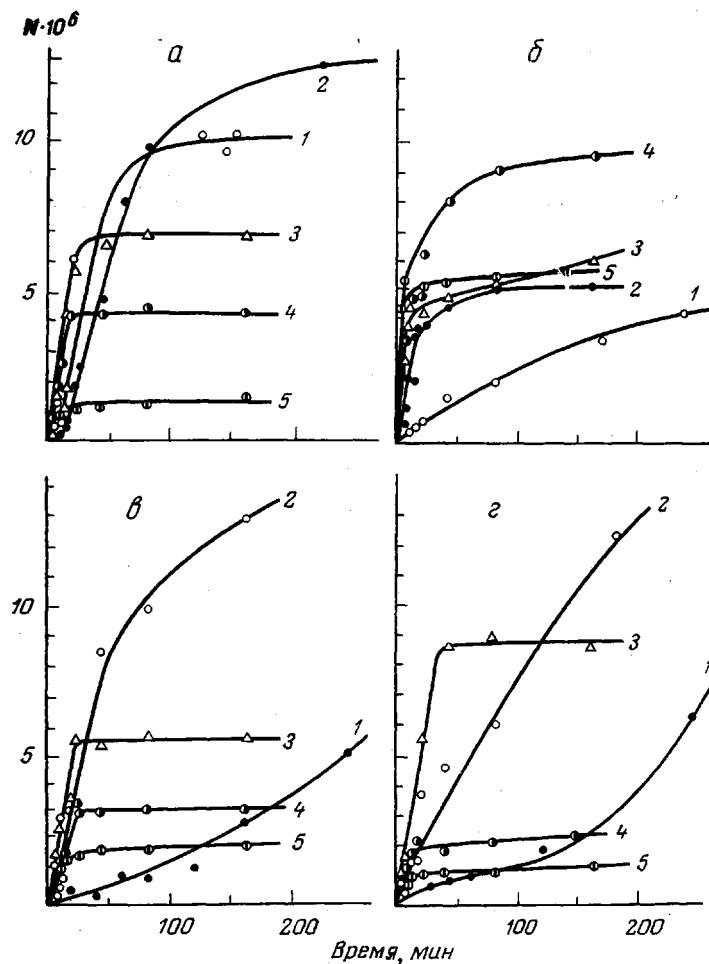


Рис. 1. Кинетические кривые выделения воды при нагревании ФА (а), ДФА (б), МФА (в) и БА (г):

1 — 250, 2 — 300, 3 — 350, 4 — 400, 5 — 500°;  $N$  — число молей воды, выделившееся при пиролизе исходной навески 5 мг

Исследование термохимических превращений осуществляли при остаточном давлении  $10^{-3}$  тор в запаянных стеклянных ампулах. Нагревание проводили в металлическом блоке (точность поддержания температуры  $\pm 1^\circ$ ). Летучие продукты анализировали непосредственно из ампул с помощью устройства, аналогичного описанному ранее [5], на хроматографе ЛХМ-8МД; колонка длиной 2 м, наполненная «Поропаком-*Q*», температура колонки  $90^\circ$ , скорость газа-носителя (аргон) 20 мл/мин; детектор — по теплопроводности.

Исследование проводили в интервале температур  $200\text{--}500^\circ$ , объем ампулы  $0,4\text{ см}^3$  при внутреннем диаметре 4 мм, навеска образца 5 мг.

В продуктах термических превращений всех исследованных соединений были обнаружены окислы углерода, низшие углеводороды и вода. На рис. 1 приведены кинетические кривые выделения воды при нагревании фурфурилиденакетона (ФА) и дифурфурилиденакетона (ДФА). Для ДФА скорость и количество образующейся воды возрастают до  $400^\circ$ , для ФА — до  $300^\circ$ , а затем для обоих соединений понижаются. Образование воды при нагревания ФА связывают [5] с реакциями межмолекулярного взаимодействия карбонильных групп с метильными группами или с  $\alpha$ -водородом фуранового цикла. Выделение воды в процессе термообработки ДФА ранее не отмечалось.

Для выяснения возможности образования воды с участием  $\alpha$ -водорода фуранового цикла в том же интервале температур был исследован 5-ме-

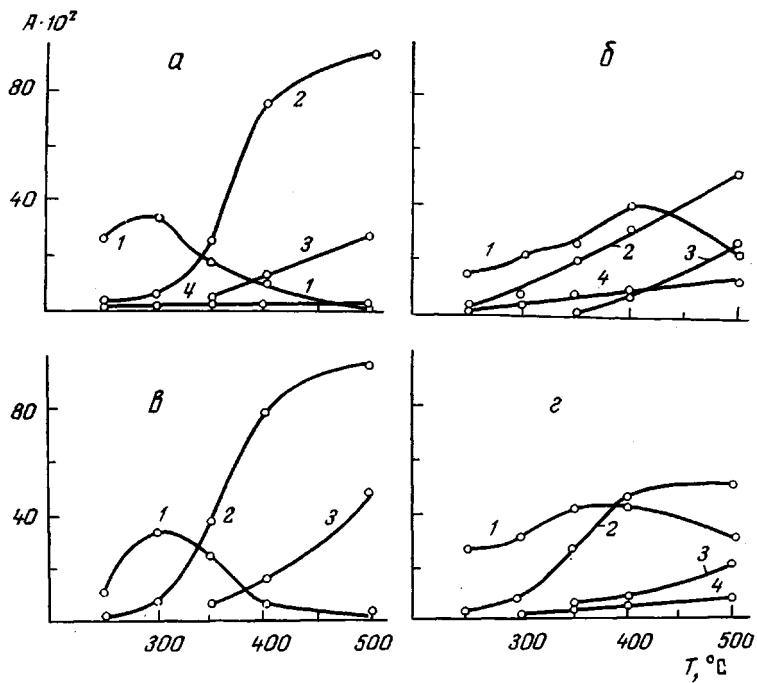


Рис. 2. Кривые выделения воды (1), окси углерода (2), метана (3), двуокиси углерода (4). Кривые построены на основе кинетических данных для 3 час. экспозиции (при этом скорости выделения всех исследованных летучих продуктов близки к нулю): а – ФА, б – ДФА, в – БА, г – ДБА; А – моли летучего продукта на моль исходного соединения

тилфурфурилиденакетон (МФА). Оказалось, что характер кинетических кривых выделения воды и ее количество, образующееся при нагревании ФА и МФА, практически совпадают (рис. 1).

С целью полного исключения реакции выделения воды с участием фуранового кольца был осуществлен пиролиз бензилиденакетона (БА). Полученные экспериментальные данные (рис. 1, г) практически полностью соответствуют результатам исследования МФА. Следовательно, водород фуранового кольца не участвует в реакции образования воды.

Для выяснения роли метильных групп ацетонового остатка в процессе выделения воды были исследованы кинетические закономерности ее образования в том же температурном интервале не только для ФА, МФА, БА, а также для дубензилиденакетона (ДБА), фурфурилиденакетофенона (ФАФ) и бензилиденакетофенона (БАФ). Характер выделения воды при нагревании двух последних веществ аналогичен результатам, полученным для ФА, БА, МФА и ДБА. В связи с отмеченным выше становится очевидным, что метильная группа алифатического фрагмента не является единственным возможным источником водорода, ответственным за образование воды.

Поскольку не исключена вероятность распада фурановых колец с выделением воды, был осуществлен пиролиз фурана и 2-метилфурана в интервале температур 300–500° (время пиролиза при каждой температуре 10 мин.). Было установлено, что для этих соединений вода образуется выше 450° и присутствует в следовых количествах, причем для 2-метилфурана начальным продуктом деструкции (400°) являлся метан. Основными продуктами разложения выше 450° были CO и углеводороды.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании ФА, ДФА, МФА, БА, ДБА, ФАФ и БАФ, указывают на то, что ответственными за образование воды являются алифатические корбонилсодержащие группировки. Выделение воды, по-видимому, происходит в результате межмолекулярного взаимодействия таких группировок.

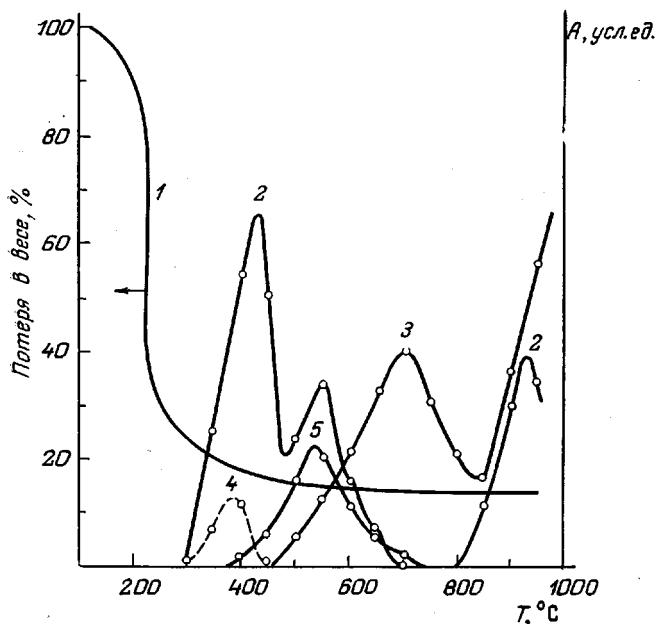


Рис. 3. Результаты динамического ТГА ДФА в атмосфере аргона. Термовесы Б-60 фирмы «ДАМ» (Франция), скорость нагревания 5 град/мин, навеска образца 10 мг; 1 — кривая ТГА, 2—4 — кривые газоизделия  $A$  в условиях динамического ТГА: 2 —  $\text{CO}$ , 3 —  $\text{H}_2$ , 4 —  $\text{CO}_2$ , 5 —  $\text{CH}_4$

Выше уже отмечалось, что выделение максимального количества воды для ФА и ДФА наблюдается при 300 и 400° соответственно и с повышением температуры уменьшается. Этот факт связан, по-видимому, с тем, что выше этих температур при протекании конкурирующих реакций конденсации и деструкции начинают преобладать последние.

Из рис. 2 видно, что до температуры 300° для ФА и БА преобладают процессы конденсации с образованием воды. С повышением температуры возрастает количество  $\text{CO}$  и при 500°, когда количество окиси углерода (при расчете на кислород карбонильной группы ФА и БА) близко к 100 мол.%, выделение воды практически не происходит. Для ДФА и ДБА наблюдается качественно аналогичная картина.

Поскольку в продуктах термических превращений исследованных соединений была обнаружена вода, казалось целесообразным проверить ее влияние на ход процесса. Исследование термогидролиза ФА и ДФА в том же интервале температур (мольное соотношение ФА : вода = 1 : 1) показало неизменность количеств и соотношения газообразных продуктов деструкции.

Имеются некоторые различия в характере кинетических кривых выделения воды у ФА и ДФА, БА и ДБА (рис. 1): более высокий выход по воде для ДФА и ДБА (50 мол.%) по сравнению с ФА и БА (30 мол.%) (рис. 1 и 2), вероятно, связан с большей устойчивостью к термическому разрушению алкеновой карбонилсодержащей структуры между двумя ароматическими ядрами по сравнению с монозамещенной. Этим, по-видимому, можно объяснить сдвиг максимума выделения воды в область более высоких температур для ДФА и ДБА (рис. 2).

Кроме образования воды и окислов углерода в процессе нагревания исследованных соединений среди летучих продуктов обнаружены метан, этан, этилен и углеводороды  $C_3$ .

Известно [12], что фуран при 600° распадается на окись углерода и метилацетилен; последний дает метан, этан, ацетилен и ряд углеводородов  $C_n\text{H}_n$  [13]. Поскольку процессы разложения фуранового цикла, как пока-

зано для фурана и 2-метилфурана, заметно протекают выше 450°, образование этих соединений при разложении фурфурилidenацетонов, по-видимому, происходит при температурах, близких или выше 500°. Косвенным подтверждением этого могут служить результаты динамического термогравиметрического анализа ДФА с одновременным газохроматографическим анализом продуктов деструкции (рис. 3). Выделение окиси углерода наблюдается в трех температурных областях: 300—500, 500—700 и выше 800°. Вторая область образования окиси углерода, по-видимому, связана с распадом фурановых колец. Первичная сублимация ДФА (~150°), к сожалению, не позволила количественно определить окись углерода, выделившуюся в первой и второй областях.

Выделение низших углеводородов до 500° для ФА и ДФА, очевидно, является результатом распада алифатических фрагментов фурановых соединений, а не фуранового кольца. Разложение алифатических фрагментов и протекающие при этом процессы структурирования не представляется возможным изобразить простой схемой, так как наряду с процессами конденсации и деструкции выше 200° имеет место полимеризация по двойным связям, на что указывает качественный анализ ИК-спектров ДФА и ДБА.

**Значения эффективных энергий активации выделения летучих продуктов термических превращений исследованных соединений**

Соединение	$E_{\text{ЭФ}}$ , ккал/моль				Соединение	$E_{\text{ЭФ}}$ , ккал/моль			
	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
ФА	—	29	20	21	БА	—	26	—	23
ДФА	10	21	20	38	ДБА	11	23	20	17
МФА	—	20	34	20	ФАФ	32	32	23	—

В таблице приведены значения эффективных энергий активации выделения некоторых летучих продуктов термических превращений исследованных соединений, рассчитанных из соотношения  $\lg w = f(1/T)$ , где  $w$  — начальная скорость образования летучих продуктов. Сравнительно низкие значения энергий активации и характер кинетических кривых указывают на сложные процессы образования этих продуктов. Близкие значения энергии активации для каждого из продуктов позволяют предположить общность протекания процессов термических превращений исследованных соединений.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева  
Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
7 II 1978:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Каменский, Н. В. Унгерен, Б. М. Коварская, В. И. Итинский, Пласт. массы, 1960, № 12, 9.
2. А. Н. Лапина, В. С. Островский, И. В. Каменский, Высокомолек. соед., A11, 2073, 1969.
3. И. И. Левантовская, М. П. Радецкая, Ю. М. Маматов, А. Д. Давлятшев, И. В. Каменский, Б. М. Коварская, Пласт. массы, 1973, № 6, 66.
4. И. В. Каменский, Н. В. Унгерен, Пласт. массы, 1960, № 8, 17.
5. Г. П. Берч菲尔д, Е. Е. Сторрс, Газовая хроматография в биохимии, «Мир», 1964, стр. 45.
6. А. А. Пономарев, Синтез и реакции фурановых веществ, Изд-во Саратовского ун-та, 1960, стр. 55.
7. L. Claisen, Ber., 14, 2471, 1881.
8. L. Claisen, A. Claparede, Ber., 14, 350, 1881.
9. L. Claisen, A. Claparede, Ber., 14, 2463, 1881.

10. P. Landrieu, F. Baylocqet, J. R. Johnson, Bull. Soc. chim. France, 45, 36, 1929.
  11. H. Кижнера, ЖРФХО, 43, 1563, 1911.
  12. C. D. Hurd, A. R. Goldsby, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2530, 1932.
  13. A. Lifshitz, M. Frauklach, A. Burcat, J. Phys. Chem., 80, 2437, 1976.
- 

## THE STUDY OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF FURFURLIDENE ACETONES IN THE PROCESS OF THEIR THERMAL TREATMENT

**Korshak V. V., Tseitlin G. M., Khomutov V. A., Gonsales Kh. P.,  
Atrushkevich A. A.**

### S u m m a r y

The kinetics of thermochemical transformations of furfurylidene and difurfurylidene acetones has been investigated by the ampullar method with the following gas chromatographic analysis of vapouring products in the range of temperatures 200—500°, as well as that of a number of compounds that allow to reveal certain processes occurring under their structurization. It is shown that hydrogen of furanic cycle does not take any part in the water formation reaction. The aliphatic carbonyl-containing group is responsible for water release. For furfurylidene acetones subjected to thermal treatment to 500°, the furanic cycle is not, apparently, destructed, and the processes of packening are accompanied by the reactions of polymerization, polycondensation of furfurylidene acetones and the destruction of aliphatic fragments.

---