

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 7

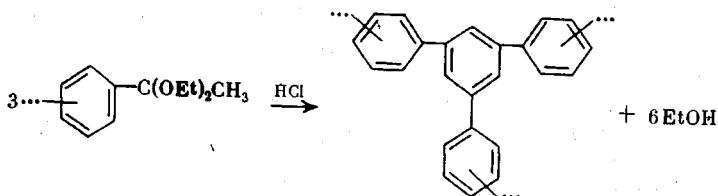
УДК 541.64:547.55

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ КЕТАЛЕЙ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Коршак В. В., Тепляков М. М., Какауридзе Д. М.,  
Чеботарев В. П., Ким В. А., Шапиро Д. А.**

С помощью количественного анализа выделяющегося этилового спирта методом ГЖХ изучена кинетика и определены константы скорости циклоконденсации этилкеталей 4-этилацетофенона, 2-ацетилфлуорена, 4'-ацетил-1,3,5-трифенилбензола и полициклоконденсации *n*- и *m*-диацетилбензолов, 4,4'-дияцетилдифенила и 4,4'-дияцетилдифенилметана. Показано, что в некоторых случаях наблюдается различная активность функциональных групп в полициклоконденсации, связанная с активацией карбкатиона, образующегося из первой кетальной группы, за счет электроноакцепторного характера второй через систему сопряжения бензольного кольца. Константы скорости полициклоконденсации дополнительно рассчитаны по методу Фроста и Швемера.

Полициклоконденсация (ПЦК) кеталей ацетилароматических соединений в растворе в присутствии сухого HCl в качестве катализатора — простой и удобный способ синтеза полифениленов [1—3]. В основе этого метода лежит реакция тримеризационной циклоконденсации кеталей



Ранее нами [3, 4] сообщено о кинетических исследованиях реакции циклоконденсации этилкетала ацетофенона, которая моделирует образование в процессе полициклоконденсации 1,3,5-замещенного бензольного кольца. Было установлено, что реакция при 20° имеет второй порядок по кеталю, что находится в соответствии с предложенным катионным механизмом процесса.

Представляло интерес исследовать кинетику конденсации моно- и бискеталей различного строения с тем, чтобы выяснить последовательность взаимодействия указанных мономеров в реакции полициклоконденсации, а также иметь возможность произвести их оптимальный подбор для синтеза полимеров полифениленового типа и выявить зависимость реакционной способности мономеров от их строения.

В настоящей работе изучена кинетика и найдены константы скорости циклоконденсации этилкеталей 4-этилацетофенона, 2-ацетилфлуорена, 4'-ацетил-1,3,5-трифенилбензола и полициклоконденсации этилкеталей *n*- и *m*-диацетилбензолов, 4,4'-дияцетилдифенила, 4,4'-дияцетилдифенилметана.

Кинетику циклоконденсации этилового кетала ацетофенона изучали по выделяющемуся в ходе синтеза 1,3,5-трифенилбензолу, количеству которого определяли методом ГЖХ. Хроматографическое определение 1,3,5-трифенилбензола (ТФБ) проводили на колонке с активной фазой 10% силиконового эластомера Е-301 на целине L=545, при 230° и давлении на входе 0,5 кг/см<sup>2</sup>. Определение количества ТФБ осуществляли следующим образом: точную навеску образца (~0,1 г) растворяли в 1,9 мл хлороформа, добавляли 0,1 мл 3%-ного раствора *n*-терфенила в хлороформе и хроматографировали смесь. Расчет количества ТФБ проводили по формуле

$$A = \frac{c \cdot 0,612}{a} \cdot 100,$$

где  $A$  – процентное содержание 1,3,5-трифенилбензола в исследуемом образце;  $c$  – концентрация 1,3,5-трифенилбензола, определенная из калибровочной кривой, моль/л;  $a$  – навеска образца, г; 0,612 – калибровочный коэффициент.

Концентрацию определяли с помощью калибровочной кривой, которую строили на основании соотношения площадей пиков ТФБ к терфенилу для растворов известной концентрации.

Кинетику поликлоконденсации изучали по выделяющемуся в процессе синтеза спирту, количество которого определяли методом ГЖХ. Колбу объемом 25 мл с раствором кетала термостатировали при 20±0,05°. К раствору определенной концентрации кетала в бензole при перемешивании пипеткой добавляли сухой бензол, насыщенный сухим HCl. Концентрация хлористого водорода 0,20–0,46 моль/л. Момент

Таблица 1

Кинетика циклоконденсации этилкетала 4-этилацетофенона при 20° в бензole ([HCl]=0,4 моль/л)

$t$ , мин.	Текущая концентрация кетала *, моль/л	$k$ , л/моль·мин [по уравнению (2)]	$t$ , мин.	Текущая концентрация кетала *, моль/л	$k$ , л/моль·мин [по уравнению (2)]
<b>Начальная концентрация кетала 0,1 моль/л</b>					
0,5	0,052	—	0,5	0,0480	—
3,0	0,050	0,16	1,0	0,0455	0,12
6,0	0,047	0,18	4,0	0,0450	0,19
9,0	0,046	0,15	7,0	0,0440	0,15
15,0	0,042	0,16	10,0	0,0420	0,16
25,0	0,040	0,12	13,0	0,0415	0,13
$k_{cp}=0,16$			16,0	0,0405	0,13
<b>Начальная концентрация кетала 0,07 моль/л</b>					
					$k_{cp}=0,15$

\* Здесь и далее величина текущей концентрации – средняя из пяти определений.

добавления раствора HCl в бензole считали началом реакции. Пробы отбирали стеклянной пипеткой и замораживали в пробнике при температуре -70°. Перед анализом пробы размораживали при комнатной температуре, причем было установлено, что спирт после оттаивания пробы не выделяется. Анализ проб проводили на хроматографе «Хром-2» с колонкой, заполненной полихромом-1 с нанесенной фазой 10% «Апиэзон L» при 50°. Колонку калибровали смесью этанол – бензол, калибровочную кривую строили в координатах  $S_{\text{сп}}/S_{\text{сп}}+S_{\text{бензол}}$  и  $[c_{\text{сп}}]$ . Текущую концентрацию кетала монофункционального соединения определяли по формуле:  $[c_{\text{кет}}]=[c_{\text{кет}}^0]-[c_{\text{сп}}]/2$ .

Текущую концентрацию кетала диацетильного соединения определяли по формуле:  $[c_{\text{кет}}]=[c_{\text{кет}}^0]-[c_{\text{сп}}]/4$ , где  $[c_{\text{кет}}$ ] – текущая концентрация кетала, моль/л;  $[c_{\text{сп}}$ ] – концентрация выделившегося спирта.

Исходные кетали синтезировали по ранее описанным методикам [1, 6]. Их константы полностью соответствовали данным, приведенным в работах [1, 6].

Реакцию циклоконденсации кетала ацетофенона сначала исследовали по количеству конечного продукта – 1,3,5-трифенилбензола. Было установлено, что процесс подчиняется кинетическим закономерностям реакции второго порядка, а константа скорости при 20° равна 0,11 л/моль·мин. Сопоставление полученных результатов с исследованием кинетики цикло-

конденсации кетала ацетофенона по выделившемуся спирту ( $k=0,12 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$ ) позволяет сделать вывод, что процесс тримеризационной поликлоконденсации можно исследовать и вторым способом.

Учитывая результаты циклоконденсации этилкетала ацетофенона, скорость реакции можно представить следующим уравнением [5]:

$$\frac{dx}{d\tau} = k([c_{\text{кет}}^0] - 2x)^2, \quad (1)$$

где  $[c_{\text{кет}}^0]$  — начальная концентрация реагирующего вещества;  $x$  — изменение концентрации кетала.

Константу скорости рассчитывали по кинетическому уравнению второго порядка [5] по формуле

$$k = \frac{1}{2(\tau_2 - \tau_1)} \frac{c_1 - c_2}{c_1 c_2}, \quad (2)$$

где  $\tau$  — время от начала реакции, мин.;  $c_1$  и  $c_2$  — концентрация кетала в момент времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , моль/л;  $k$  — константа скорости, л/моль·мин.

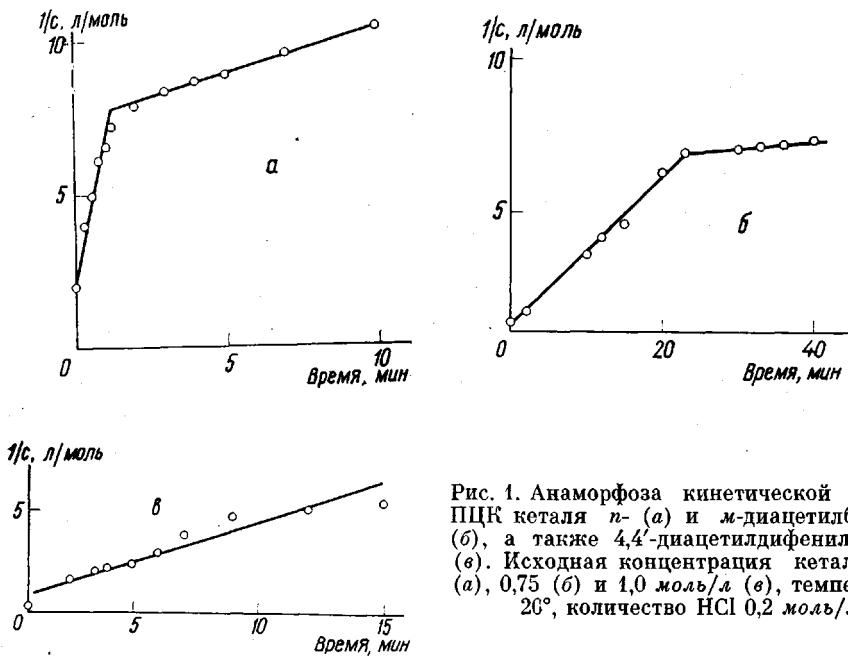


Рис. 1. Анаморфоза кинетической кривой ПЦК кетала *n*-<sup>(a)</sup> и *m*-диацетилбензола (b), а также 4,4'-диацетилдифенилметана (c). Исходная концентрация кетала 0,50 (a), 0,75 (b) и 1,0 моль/л (c), температура 20°, количество HCl 0,2 моль/л

Как и в случае кетала ацетофенона [4], реакция циклоконденсации кеталей 4-этилацетофенона, 2-ацетилфлуорена и 4-ацетил-1,3,5-трифенилбензола подчиняется закономерностям реакции второго порядка, поскольку анаморфозы кинетических кривых в координатах  $1/c_{\text{кет}}$  — время, построенных на основе данных табл. 1—3, прямолинейны. Константы скорости для указанных кеталей, рассчитанные по уравнению (2) для различных начальных концентраций, близки к константе скорости циклоконденсации кетала ацетофенона (табл. 1—3), т. е. скорость циклоконденсации практически не зависит от строения выбранных монокеталей.

В отличие от циклоконденсацииmonoфункциональных кеталей реакция поликлоконденсации кетала *n*-диацетилбензола характеризуется тем, что имеет два резко выраженных прямолинейных участка, каждый из которых подчиняется кинетическим закономерностям реакции второго порядка. Расчет константы скорости по уравнению (2) показал, что со второй минуты константа начинает уменьшаться (рис. 1, a). Если считать,

что точка перегиба на анаморфозе кинетической кривой (рис. 1, а) соответствует началу нового кинетического участка, то можно получить значение константы скорости на втором участке реакции. Полученные константы скорости реакции на втором кинетическом участке близки к константе скорости циклоконденсации монофункциональных соединений. Мы полагаем, что увеличение константы скорости на порядок на первом участке реакции, по-видимому, связано с активационным влиянием второй этилкетальной группы. В процессе полициклоконденсации после первичного акта циклоконденсации функциональные кетальные группы уже находятся у бензольных колец, разделенных сформировавшимся *m*-фениленовым

Таблица 2

**Кинетика конденсации этилкетала 2-ацетилфлуорена при 20° в бензоле**  
([ $c_0^0$ ]<sub>кет</sub>)=0,3 моль/л; [HCl]=0,4 моль/л

$t$ , мин.	Текущая концентрация кетала, моль/л	$k$ , л/моль·мин [по уравнению (2)]
1,0	0,140	0,19
2,0	0,133	0,19
3,0	0,128	0,17
4,0	0,125	0,14
5,0	0,121	0,14
6,0	0,119	0,12
8,0	0,116	0,13
		$k_{cp}=0,15$

Таблица 3

**Кинетика циклоконденсации этилкетала 4'-ацетил-1,3,5-трифенилбензола**  
([ $c_0^0$ ]<sub>кет</sub>)=0,25 моль/л; [HCl]=0,1 моль/л

$t$ , мин	Текущая концентрация кетала, моль/л	$k$ , л/моль·мин [по уравнению (2)]
5	0,18	—
10	0,15	0,11
15	0,13	0,12
17	0,10	0,18
25	0,08	0,17
30	0,062	0,21
35	0,058	0,19
		$k_{cp}=0,16$

Таблица 4

**Константы скоростей полициклоконденсации кеталей ацетилароматических соединений**

Соединение	$k$ , л/моль·мин			
	по уравнению (2)		по методу Фроста и Швемера	
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
Этилкеталь <i>n</i> -диацетилбензола	1,99	0,18	2,34	0,49
Этилкеталь <i>m</i> -диацетилбензола	0,16	0,01	0,22	0,03
Этилкеталь 4',4'-диацетилдифенила	0,16	—	0,17	—
Этилкеталь 4,4'-диацетилдифенила	1,20	0,5–0,7	1,73	—

фрагментом, и по активности должны приближаться к монофункциональным соединениям. Если это предположение верно, то изменение значений констант скорости должно наблюдаться при двухкратном уменьшении текущей концентрации кетала. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с этим предположением (рис. 1, а).

При переходе к кеталю *m*-диацетилбензола активация первой функциональной группы должна быть меньше из-за отсутствия мезомерного эффекта в *мета*-положении бензольного кольца. Несмотря на то, что на анаморфозе кинетической кривой (рис. 1, б) полициклоконденсации кетала *m*-диацетилбензола при [ $c_0^0$ ]<sub>кет</sub>)=0,75 моль/л наблюдается два прямолинейных участка, константа скорости, рассчитанная по уравнению (2), для первого участка равна 0,12 л/моль·мин, что близко к константе скорости

циклоконденсации кетала ацетофенона. Для второго участка  $k$  на порядок ниже и равна 0,01 л/моль·мин. Можно считать, что это связано с уменьшением реакционной способности функциональных групп в циклическом промежуточном продукте [6].

Близкое значение констант скорости полициклоконденсации кетала *m*-диацетилбензола на первой стадии и циклоконденсации кетала ацетофенона позволяет предположить, что в этом случае должна наблюдаться их хорошая совместная циклоконденсация, в результате чего должны получаться полимеры достаточно большой молекулярной массы. Как показано в работе [6], гелеобразование в процессе полициклоконденсации

Таблица 5

Кинетика полициклоконденсации кетала *n*-диацетилбензола в бензole при 20°  
 $[c_{ke}^0] = 0,5$  моль/л,  $[HCl] = 0,2$  моль/л

$\tau$ , мин.	$c_{тек}$ , моль/л	$\tau'$ , мин.	$x$ , моль/л	$1/x = a$	$1/\tau' = b$	$a \cdot b$	$b^2$
0,25	0,248						
0,35	0,225	0,10					
0,50	0,210	0,25	0,047	21,27	4	85,08	16
0,65	0,177	0,40	0,071	14,08	2,5	35,2	6,25
0,75	0,164	0,50	0,084	11,90	2,0	33,8	4,0
1,00	0,151	0,75	0,097	10,41	1,333	13,87	1,7768
1,25	0,138	1,00	0,110	9,09	1,00	9,09	1,00
2,00	0,127	1,75	0,121	8,264	0,5714	4,722	0,326
3,00	0,119	2,75	0,129	7,752	0,3636	2,818	0,1322
4,00	0,115	3,75	0,133	7,518	0,266	2,0043	0,071
5,00	0,113	4,75	0,135	7,407	0,2105	1,559	0,044
7,00	0,104	6,75	0,144	6,944	0,1481	1,028	0,0219
10,00	0,096	9,75	0,152	6,578	0,1025	1,674	0,0105
				111,219	12,4957	179,852	29,6334

этилкеталей *m*-диацетилбензола и ацетофенона при их эквимольном соотношении практически отсутствует, а среднечисленная молекулярная масса полученного полимера составляет ~5000, что больше, чем в случае полициклоконденсации кеталей *n*-диацетилбензола и ацетофенона ( $M_n = 2700$  [1–3]).

Если считать, что различная активность функциональных групп связана с активацией образующегося из первой кетальной группы карбкатиона за счет электроноакцепторного характера второй через систему сопряжения бензольного кольца, то введение группировок, разрывающих систему сопряжения, должно приводить к исчезновению перегиба на анаморфозе кинетической кривой, а значение константы скорости должно быть близко к константе скорости монофункциональных соединений. Так, для кетала 4,4'-диацетилдифенилметана (рис. 1, *в*) константа скорости, вычисленная по уравнению (2), составляет 0,16 л/моль·мин, а анаморфоза кинетической кривой – прямолинейна до глубоких степеней превращения.

В случае кетала 4,4'-диацетилдифенила процесс полициклоконденсации протекает довольно сложно, причем активация первой кетальной группы наблюдается и в этом случае. Реакцию можно охарактеризовать двумя константами скорости:  $k_1 = 1,2$  и  $k_2 = 0,5–0,7$  л/моль·мин (табл. 4).

Все вышеуказанные расчеты скорости реакции характерны для необратимых реакций второго порядка, где скорость пропорциональна произведению концентрации исходных веществ или квадрату концентрации одного реагирующего вещества. Следует принять во внимание, что в процессе полициклоконденсации кеталей бифункциональных соединений протекают параллельно-последовательные реакции, и, кроме того, вышеописанный метод расчета константы скорости для двухстадийной реакции недостаточно точен.

статочно точен, если значения констант скорости отличаются меньше чем на 1,5–2 порядка. Поэтому константы скорости дополнительно были рассчитаны по методу Фроста и Швемера [7, 8].

Исходя из схемы реакции скорость процесса можно записать уравнением

$$\frac{d(x+y)}{d\tau} = [k_1(c_{\text{кет}}^0 - x) + k_2(x - y)],$$

где  $c_{\text{кет}}^0$  – начальная концентрация кетала,  $x$  – изменение концентрации кетала,  $y$  – изменение концентрации димерного продукта за время от начала реакции,  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скорости реакции на первом и втором участках.

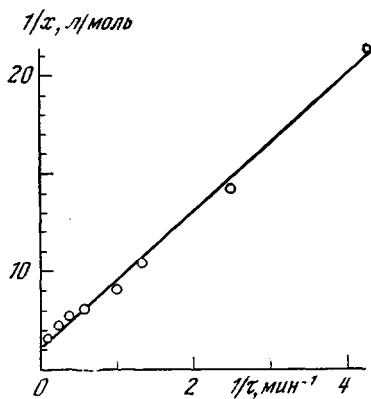


Рис. 2. Зависимость  $1/x$  от  $1/\tau$ ,  $20^\circ$ ,  $[c_{\text{кет}}^0] = 0,5 \text{ моль}/\text{л}$ ,  $[\text{HCl}] = 0,2 \text{ моль}/\text{л}$

согласуется со значением константы, вычисленной по уравнению (2) (табл. 4). В зависимости от глубины конверсии находили  $k_1/k_2$  [8] и далее рассчитывали  $k_2$ . Константа скорости второй стадии полициклоконденсации кетала *n*-диацетилбензола оказалась равной  $0,49 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$ , что несколько выше величины  $k_2$ , найденной по первому методу.

Аналогично были рассчитаны константы скорости для всех кеталей вышеуказанных соединений; результаты приведены в табл. 4.

Авторы выражают глубокую благодарность Е. А. Чижовой, оказавшей большую помощь при расчетах констант скорости реакции по методу Фроста и Швемера.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Высокомолек. соед., A16, 497, 1974.
2. V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, V. P. Chebotaryev, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 11, 589, 1973.
3. M. M. Teplyakov, V. P. Chebotaryev, Acta chim. Acad. sci. hung., 81, 281, 1974.
4. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. А. Ли, В. М. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1091.
5. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 166.
6. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Д. М. Каакаурдзе, Н. В. Кравченко, Докл. АН СССР, 219, 117, 1974.
7. A. A. Frost, W. C. Schewemer, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1268, 1952.
8. Н. К. Воробьев, Л. И. Смирнова, Е. А. Чижова, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 14, 955, 1971.

THE STUDY OF THE POLYCYCLOCONDENSATION OF KETALS  
OF ACETYL-AROMATIC COMPOUNDS

*Korshak V.V., Teplyakov M.M., Kakauridze D.M., Chebotarev V.P.,  
Kim V.A., Shapiro D.A.*

S u m m a r y

By means of the quantitative analysis of separated ethyl alcohol, using the method of gas-liquid chromatography, the kinetics is studied and the constants of the cyclocondensation rate of ethyl ketals of 4-ethyl acetophenone, 2-acetyl fluorene, 4'-acetyl-1,3,5-triphenyl benzene and polycyclocondensation rate of p- and m-diacetyl benzenes, 4,4'-diacetyldiphenyl and 4,4'-diacetylphenylmethane. It is shown that in some cases there is different activity of functional groups in polycyclocondensation related with carbocation activation formed from the first ketal group due to the electron-acceptor character of the second group via the system of benzol ring conjugation. The constants of polycyclocondensation rate are additionally calculated by the Frost and Shwemer method.

---