

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 12

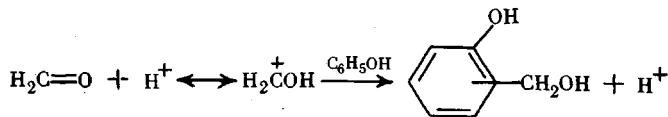
УДК 541.64:541(562.1+281.2)

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ СТАДИЮ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛА С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ

*Сафронова А.С., Гуцалюк В.Г., Васильянова Л.С.,  
Гончарова Л.В., Кулякина В.Е.*

Изучено влияние природы растворителя на катализитическую стадию реакции фенола с ацетальдегидом в присутствии трихлоруксусной кислоты. Показано, что в отличных по своей природе растворителях по-разному осуществляется межмолекулярное взаимодействие исходных компонентов и это сказывается на начальных скоростях реакции.

Широкое применение фенолоальдегидных олигомеров в различных отраслях промышленности вызывает необходимость выяснения основных закономерностей протекания реакции фенолов с альдегидами. Обширный библиографический материал, посвященный конденсации фенолов с формальдегидом [1–6], позволяет представить катализитическую стадию реакции в кислых средах следующим образом:



При изучении указанной реакции исследованы влияние природы и концентрации катализатора, соотношения исходных реагентов и температуры на кинетику процесса, состав и строение продуктов реакции [4–6]. Литературные данные о влиянии растворителя на конденсацию фенолов с альдегидами малочисленны и недостаточно полно объясняют ее механизм [7].

Наличие в реакционной среде компонентов с различными кислотно-основными свойствами (альдегид, фенол, кислота, растворитель) способствует образованию нескольких типов соединений. В зависимости от свойств растворитель может активировать или подавлять образование промежуточного комплекса, ответственного за селективность процесса.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение влияния растворителей различной природы на скорость реакции конденсации фенола с ацетальдегидом в присутствии кислого катализатора (трихлоруксусной кислоты) и на комплексообразование между исходными реагентами и катализатором.

Использование ацетальдегида и трихлоруксусной кислоты позволяет проводить реакцию в полярных и неполярных растворителях. Указанную реакцию можно рассматривать в качестве модельной по отношению к конденсации других альдегидов с фенолом, поскольку механизм конденсации одинаков (стадия активации альдегида, оксиалкилирование фенола, конденсация промежуточных соединений).

Растворителями служили вода, диоксан,  $\text{CCl}_4$  и бензол с различными значениями диэлектрической проницаемости и способностью к специфической сольватации за счет образования водородных связей. Различие в свойствах растворителей должно в определенной мере повлиять на катализитическую и последующие стадии реакции.

Контроль за протеканием реакции осуществляли по скорости расхода фенола методом отбора проб непосредственно из реактора и вводом их в хроматограф.

**Значения начальных скоростей конденсации фенола  
с ацетальдегидом в разных растворителях и их смесях  
([CCl<sub>3</sub>COOH] = 0,5 моля на 1 моль фенола, 60°)**

Растворитель	$\varepsilon$ растворителя	Донорное число растворителя	$v_0 \cdot 10^3$ , моль/мин
Бензол	2,3	4,9	60
CCl <sub>4</sub>	2,2	—	80
Вода	80,1	18,0	2
Диоксан	2,2	17,0	6
CCl <sub>4</sub> : диоксан (по объему)	—	—	14
2 : 1	—	—	10
1 : 1	—	—	8
1 : 2	—	—	6
Диоксан : вода (по объему)	—	—	5
2 : 1	—	—	4
1 : 1	—	—	—
1 : 2	—	—	—

«Хром-3» [8]. Используемые в работе вещества очищали по общепринятым методикам [9]: бензол сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли; диоксан кипятили над металлическим натрием и перегоняли; СCl<sub>4</sub> сушили прокаленным хлористым кальцием и перегоняли; фенол очищали двукратной перегонкой.

Трихлоруксусную кислоту перегоняли, запаивали в ампулы и хранили в темном месте. Воду очищали двукратной перегонкой; ацетальдегид сушили прокаленным сульфатом магния и перегоняли.

Начальные скорости конденсации фенола с ацетальдегидом в различных растворителях и их смесях представлены в таблице.

Природа растворителя может по-разному влиять на скорость реакций, протекающих через образование карбониевых ионов. Увеличение дизелектрической проницаемости растворителя, с одной стороны, способствует образованию промежуточных карбониевых ионов и тем самым — увеличению скорости реакции. С другой стороны, растворители с высокими значениями дизелектрической проницаемости, как правило, склонны к специфической сольватации, что может привести к изменению реакционной способности реагентов и уменьшению скорости реакции [10].

Как видно из таблицы, между значениями скоростей реакции фенола с ацетальдегидом и значениями дизелектрической проницаемости растворителей корреляции не наблюдается. В то же время скорости реакции в различных растворителях находятся в прямолинейной зависимости от их донорных чисел [11], характеризующих общую величину взаимодействия растворителя с акцептором электронов SbCl<sub>5</sub> (рис. 1). Причем для растворителя с большим донорным числом значение скорости реакции меньшее.

В случае, когда два растворителя имеют близкие значения дизелектрической проницаемости (CCl<sub>4</sub>, диоксан), добавление растворителя с большим донорным числом к растворителю с меньшим донорным числом приводит к уменьшению скорости реакции. Если у пары растворителей величины донорных чисел сравнимы, то прибавление растворителя с большим значением дизелектрической проницаемости к растворителю с меньшим значением последней не оказывается существенно на скорости реакции (вода + диоксан).

Природа растворителя оказывает влияние и на характер катализитического действия трихлоруксусной кислоты. В бензоле и СCl<sub>4</sub> кривые, отражающие зависимость скорости реакции от концентрации кислоты, проходят через максимум, приходящийся на 0,5 молей кислоты в бензоле и 0,75 молей кислоты в СCl<sub>4</sub> (в пересчете на 1 моль фенола) (рис. 2). Значения скоростей реакции, проводимой в диоксане и воде, не изменяются с увеличением концентрации кислоты. Ранее проведенные исследования [12, 13] показали, что в бензоле фенол, ацетальдегид и трихлоруксусная кислота взаимодействуют между собой с образованием ряда комплексов. Установлено, что трихлоруксусная кислота, как бифункциональное соеди-

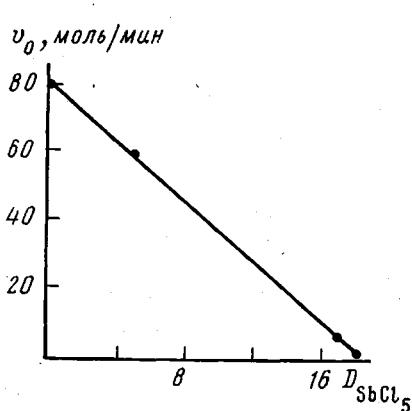


Рис. 1

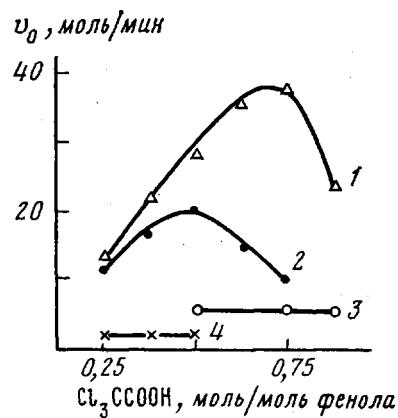
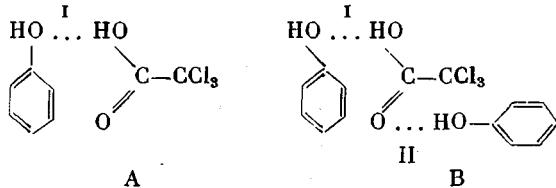


Рис. 2

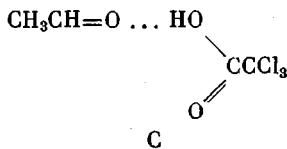
Рис. 1. Начальные скорости реакции фенола с ацетальдегидом в зависимости от донорного числа растворителя  $D_{SbCl_5}$ . [Катализатор]=0,5 моль/моль фенола; 50°

Рис. 2. Начальные скорости реакции фенола с ацетальдегидом при различных количествах катализатора  $Cl_3CCOOH$  в  $CCl_4$  (1), бензole (2), диоксане (3) и воде (4) при 30 (1, 2) и 60° (3, 4)

нение, образует с фенолом комплексы с двумя типами водородных связей



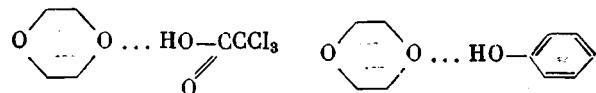
Вклад связи II определяется соотношением фенола и кислоты. Образование связи I способствует увеличению энергии локализации  $n$ -электронов гидроксильной группы фенола, что вызывает понижение вероятности  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода и в связи с этим уменьшение нуклеофильности  $o$ - и  $n$ -положений ароматического ядра. Напротив, образование водородной связи II увеличивает вероятность  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Нуклеофильность  $o$ - и  $n$ -положений ядра фенола в этом случае увеличивается [13]. Между ацетальдегидом и трихлоруксусной кислотой образуются комплексы с водородными связями строения



Эти данные позволяют объяснить характер изменения начальных скоростей реакции в зависимости от концентрации кислоты, изображенный на рис. 2. При низких концентрациях кислоты наиболее вероятно образование комплексов В и С с повышенной реакционной способностью фенола и альдегида соответственно. По мере увеличения концентрации кислоты наряду с комплексами В и С образуется комплекс А с пониженной реакционной способностью фенола.

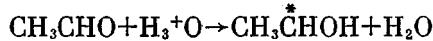
В растворителях, способных к специфической сольватации (диоксан, вода), вследствие конкурирующих реакций взаимодействие между реагентами и катализатором значительно слабее и в связи с этим изменение концентрации катализатора не отражается на скорости реакции. Это подтверждают проведенные в настоящей работе, согласно методике работы [14], криометрические исследования двухкомпонентных систем диоксан — ацетальдегид, диоксан — фенол, диоксан — трихлоруксусная кислота в индифферентном растворителе бензоле и трихлоруксусная кислота —

ацетальдегид, фенол — ацетальдегид, трихлоруксусная кислота — фенол в диоксане. В системах диоксан — трихлоруксусная кислота и диоксан — фенол было обнаружено взаимодействие между компонентами, в системе диоксан — ацетальдегид взаимодействия не наблюдалось. Расчитанные константы нестойкости комплексов  $k_a$  для названных систем имели средние значения  $1,3 \cdot 10^{-3}$  и  $1,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л соответственно. Следовательно, глубина взаимодействия диоксана с одним из компонентов определяется кислотностью этого компонента. Образование соединений в этом случае возможно за счет возникновения водородных связей между гидроксилами фенола и кислоты и кислородом диоксана



В системах фенол — трихлоруксусная кислота, фенол — ацетальдегид, изученных в диоксане — криометрическом растворителе, взаимодействия не наблюдалось, в системе ацетальдегид — трихлоруксусная кислота имеет место химическое взаимодействие. Наличие электронодонорных свойств у диоксана позволяет выступать ему в роли конкурента ацетальдегида за обладание протоном как кислоты, так и фенола. И действительно, если в бензole фенол с трихлоруксусной кислотой, фенол с ацетальдегидом и ацетальдегид с трихлоруксусной кислотой образуют комплексы с константами нестойкости  $8,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль $^3$ /л $^3$ ,  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль $^3$ /л $^3$  соответственно, то в диоксане в первых двух случаях взаимодействие не наблюдается вообще, а между ацетальдегидом и трихлоруксусной кислотой имело место комплексообразование, более слабое, чем в бензole ( $k_a = 1,6 \cdot 10^{-2}$  моль $^3$ /л $^3$ ). Таким образом, специфическая сольватация исходных компонентов диоксаном препятствует их взаимодействию между собой.

В сильноакислых водных средах, согласно работе [7], можно было ожидать образование карбониевого иона альдегида по схеме



Исследование криометрическим методом системы ацетальдегид — трихлоруксусная кислота в воде не позволило установить взаимодействие между кислотой и альдегидом.

О состоянии карбонильной группы ацетальдегида в кислых водных средах судили по данным УФ-спектроскопии. Для ацетальдегида характерной полосой поглощения является полоса, соответствующая  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу группы  $>\text{C}=\text{O}$  в ближней УФ-области спектра ( $R$ -полоса).  $R$ -полоса поглощения ацетальдегида в  $\text{n}-гептане$  имеет максимум поглощения в области  $34\,000\text{ см}^{-1}$ . При переходе к водным растворам эта полоса смещается в коротковолновую область с максимумом при  $36\,000\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено, по-видимому, образованием водородных связей между ацетальдегидом и водой. При добавлении к водным растворам ацетальдегида трихлоруксусной кислоты (до 0,5 молей на 1 моль ацетальдегида) интенсивность и положение  $R$ -полосы поглощения карбонильной группы ацетальдегида не изменяется. Гидратация ацетальдегида молекулами воды затрудняет образование промежуточного активного комплекса между кислотой и альдегидом. Полученные результаты согласуются с данными Белла с сотр. [15], изучившими кинетику гидратации ацетальдегида в кислых водных средах.

Таким образом, электронодонорный растворитель, находясь в избытке по отношению к реагентам и катализатору, в определенном интервале изменения концентрации катализатора способен подавлять взаимодействие катализатора с реагентом. И в связи с этим начальная скорость реакции в таких растворителях не изменяется и имеет более низкое значение по сравнению со скоростью реакции, протекающей в неполярном индифферентном растворителе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Natesan R., Yeddenapalli L. M. Indian J. Chem., 1973, v. 11, № 10, p. 1007.
2. Natesan R., Yeddenapalli L. M. Indian J. Chem., 1974, v. 12, № 9, p. 796.
3. Natesan R., Yeddenapalli L. M. Indian J. Chem., 1974, v. 12, № 7, p. 691.
4. Martin R. W. The Chemistry of Phenolic Resins, N. Y.: Wiley-Intersci. Publ., 1956.
5. Megson N. J. L. Phenolik Resin Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1958.
6. Drumm M. F., LeBlanc J. R. Step-Growth Polimerisation/Ed. Solomon D. H. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1972.
7. Силинг М. И. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений / / Под ред. Валецкого П. М. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 11, с. 145.
8. Сафронова А. С., Яценко Э. А., Гутсалиук В. Г. Пласт. массы, 1976, № 6, с. 65.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
10. Бетел Д., Голд Б. Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970, с. 188.
11. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971, с. 30.
12. Яценко Э. А., Сафронова А. С., Гончарова Л. В., Гутсалиук В. Г. Ж. физ. химии, 1976, № 11, с. 2003.
13. Яценко Э. А., Гутсалиук В. Г., Сафронова А. С., Гончарова Л. В. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1978, № 5, с. 58.
14. Измайлова Н. А. Укр. хим. ж., 1956, т. 2, № 22, с. 156.
15. Bell R. P., Rand M. H., Wynne-Jones K. M. A. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, № 8, p. 1093.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
6.VI.1982

## INFLUENCE OF THE NATURE OF SOLVENT ON THE CATALYTIC STAGE OF CONDENSATION OF PHENOL WITH ACETALDEHYDE

Safronova A. S., Gutsalyuk V. G., Vasil'yanova L. S.,  
Goncharova L. V., Kulyakina V. Ye.

### Summary

The influence of the nature of solvent on the catalytic stage of the reaction of phenol with acetaldehyde in the presence of trichloroacetic acid has been studied. In solvents of different nature the intermolecular interaction of initial components is shown to be different and this fact affects the initial rates of the reaction.