

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 9

УДК 541.64 : 547(381+562.1)

А. С. Сафонова, Л. С. Васильянова, В. В. Иванов,
В. З. Габдракипов, И. А. Архипова

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ HCl

Изучена кинетика конденсации фенола с ацетальдегидом в протоинертных (бензол, дихлорэтан) иprotoактивных (вода, диоксан) растворителях в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. Установлено, что соляная кислота нивелирует действие растворителей на скорость реакции. Предложено строение переходных структур на катализитической стадии реакции.

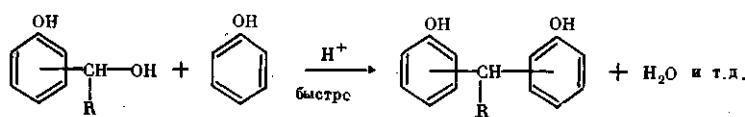
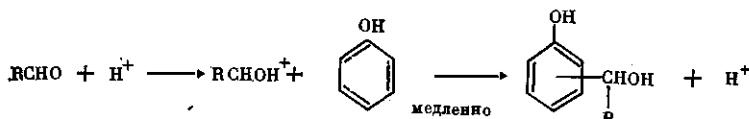
Ранее нами было установлено, что в процессе конденсации фенола с ацетальдегидом природа растворителя влияет на начальную скорость реакции, состав и свойства образующихся в присутствии CCl_3COOH продуктов [1, 2]. Показано, что при этом протолитические реакции между катализатором, реагентами и растворителем ограничиваются образованием Н-комплексов. Установлена их роль в катализитической стадии реакции.

В настоящей работе изучены кинетические параметры реакции конденсации фенола с ацетальдегидом в protoактивных и протоинертных растворителях в присутствии соляной кислоты. Применение HCl обусловлено тем, что она является более сильной кислотой, чем CCl_3COOH , и широко используется на практике при получении фенолальдегидных смол.

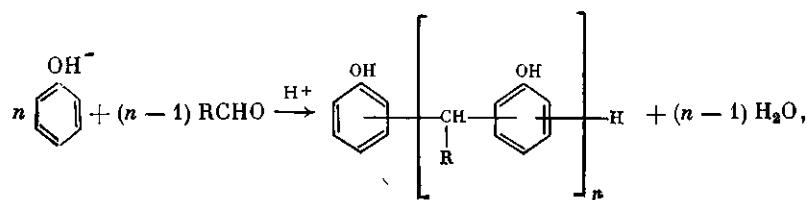
В работе использовали фенол, ацетальдегид, воду, бензол, диоксан, дихлорэтан. Эти реагенты очищали следующими методами: воду — дистилляцией; фенол — перегонкой; ацетальдегид сушили прокаленным сульфатом магния в течение 1 сут и перегоняли; бензол сушили прокаленным хлористым кальцием и перегоняли; диоксан сушили свежей гидроокисью калия, кипятили в течение 12 ч над натрием, перегоняли и хранили в темноте; дихлорэтан выдерживали над гидроокисью натрия для удаления примесей кислот, сушили пятиокисью фосфора и перегоняли. После очистки реагенты имели следующие значения n_D^{20} (в скобках указаны данные работы [3]): фенол — 1,5400 (1,5426); ацетальдегид — 1,3310 (1,3316); бензол — 1,5000 (1,5011); диоксан — 1,4220 (1,4224); дихлорэтан — 1,4470 (1,4472), вода — 1,3095 (1,3090).

Использованные растворители по отношению к реагентам, согласно работе [4], можно отнести к двум типам —protoинертные, неспособные образовывать достаточно прочные водородные связи (бензол, дихлорэтан), иprotoактивные, осуществляющие взаимодействие с растворенным веществом посредством водородных связей или переноса протона (вода, диоксан). Изучено влияние природы растворителя, концентрации катализатора HCl (0,10—0,75 моль/моль фенола) и температуры (30—60°) на скорость конденсации фенола с ацетальдегидом. Контроль за скоростью реакции осуществляли по расходу фенола, концентрацию которого определяли с помощью ГЖХ по методике [5].

С учетом общепринятой схемы реакции



В общем виде



где $\text{R}-\text{H}$, CH_3 и т. д., было составлено математическое выражение, описывающее взаимодействие фенола с альдегидом в процессе конденсации.

Согласно работе [6], в общем виде скорость реакции подчиняется зависимости $w = k[\Phi]^a[A]^b$, где $[\Phi]$ — текущая концентрация фенола, $[A]$ — текущая концентрация альдегида, k — константа скорости, w — скорость реакции. Для нахождения k были сделаны следующие допущения: группа OH не участвует в реакции; *ортого*- и *пара*-положения ароматического ядра фенола обладают одинаковой реакционной способностью. Тогда изменения концентрации альдегида и количества *ортого*-, *пара*-положений ядра фенола будут описываться уравнением

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[\Phi]_n + k_2[\Phi]_o[A], \quad (1)$$

где $[\Phi]_n$ — общее количество свободных *пара*-положений; $[\Phi]_o$ — общее количество свободных *ортого*-положений. Соответственно

$$-\frac{d[\Phi]_n}{dt} = k_1[\Phi]_n[A] \quad (2)$$

$$-\frac{d[\Phi]_o}{dt} = k_2[\Phi]_o[A] \quad (3)$$

Введенные приближения $k_1 = k_2 = k$ позволяют записать уравнение (1) следующим образом:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k([\Phi]_n + [\Phi]_o) \cdot [A] \quad (4)$$

Количество прореагировавшего альдегида будет определяться разностью $[A]_0 - [A]$, где $[A]_0$ — начальная концентрация альдегида. Тогда сумма оставшихся *ортого*- и *пара*-положений может быть найдена согласно выражению

$$[\Phi]_n + [\Phi]_o = 3[\Phi]_o - [A]_0 + [A], \quad (5)$$

где $[\Phi]_o$ — начальная концентрация фенола. Подставляя уравнение (5) в выражение (4), можно получить

$$-\frac{d[A]}{dt} = k(3[\Phi]_o - [A]_0 + [A]) \cdot [A] \quad (6)$$

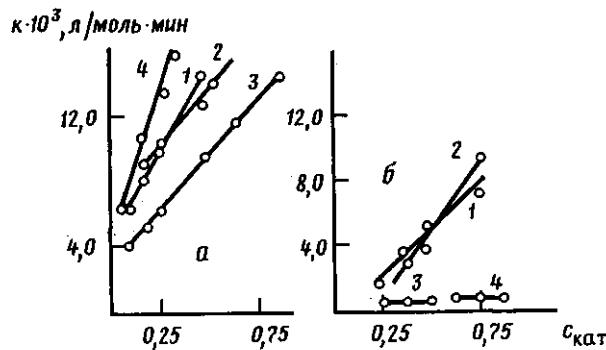
Если обозначить $(3[\Phi]_o - [A]_0)$ через a_0 , то уравнение (6) принимает вид

$$\frac{d[A]}{(a_0 + [A]) \cdot [A]} = -k \cdot dt \quad (7)$$

Преобразование выражения (7) приводит к следующей зависимости:

$$\ln \frac{[A]}{a_0 + [A]} = \ln \frac{[A]_0}{a_0 + [A]_0} - k \cdot a_0 t \quad (8)$$

Поскольку в исследованиях начальные концентрации фенола и альдегида были одинаковые, т. е. $[\Phi]_o = [A]_0$, уравнение (8) можно записать как



Зависимость константы скорости реакции от концентрации HCl (a) и CCl₃COOH (б) в бензole (1), дихлорэтане (2), воде (3) и в диоксане (4). Величина $c_{\text{кат}}$ выражена в моль/моль фенола

$$\ln \frac{[A]}{2[\Phi]_0 + [A]} = \ln \frac{[A]_0}{3[\Phi]_0} - k \cdot 2[\Phi]_0 \text{ или } \frac{[A]}{a_0 + [A]} = \\ = \left(\frac{[A]_0}{a_0 + [A]_0} e^{-ka_0 t} \right) (a_0 + [A])$$

Упрощаем уравнение

$$\frac{[A]_0}{a_0 + [A]_0} e^{-ka_0 t} = \alpha \quad (9)$$

и решаем его относительно

$$[A]:[A] = \frac{\alpha a_0}{1-\alpha} \quad (10)$$

Скорость расхода фенола может быть записана следующим образом:

$$-\frac{d[\Phi]}{dt} = 3k[\Phi][A] \quad (11)$$

Подставление формулы (10) в соотношение (11) приводит к выражению

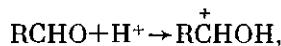
$$-\frac{d[\Phi]}{dt} = 3k[\Phi] \frac{\alpha a_0}{1-\alpha} \quad (12)$$

Вводя значения α и a_0 в уравнение (12) и преобразуя его, получаем

$$\ln \frac{[\Phi]_0}{[\Phi]} - \ln e^{2[\Phi]_0 k t} + \frac{1}{3} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-2[\Phi]_0 k t} \right) = 0$$

Последнее уравнение решали относительно k с помощью ЭВМ СМ-3 подстановлением полученных экспериментальных значений текущих концентраций фенола. Средняя квадратичная ошибка определенных значений k в этом случае не превышала величины $0,2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин.

Поскольку катализитическая стадия исследуемой реакции представляется как



можно было бы ожидать увеличения скорости реакции с ростом ионизирующей силы растворителя. Однако представленные на рисунке, а данные не подтверждают этого. Значения констант скоростей в изученном концентрационном интервале HCl практически одинаковы в диоксане, бензоле и дихлорэтане и несколько ниже в воде. Величины энергии активации

во всех использованных растворителях также одного порядка и соответствуют энергии образования водородной связи (таблица). Следовательно, наиболее полярный растворитель — вода ($\epsilon=80,1$) не оказывает положительного влияния на скорость конденсации фенола с ацетальдегидом при катализе HCl.

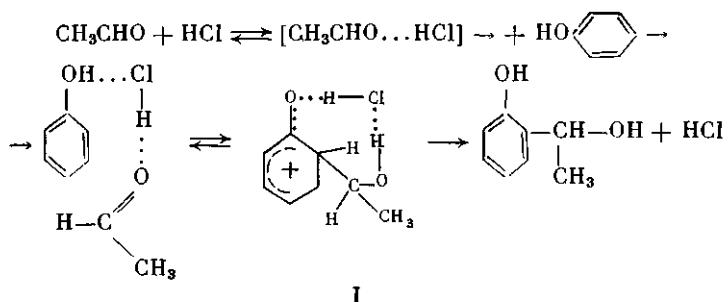
Эти данные согласуются с выводами, сделанными в работах [1, 7], где в качестве катализатора использовали трихлоруксусную кислоту (CCl_3COOH). Зависимости констант скорости реакции от концентрации катализатора (CCl_3COOH) в различных растворителях представлены для сравнения на рисунке, б.

Из рисунка видно, что увеличение силы кислоты позволило подавить влияние диоксана и воды на скорость реакции, которое наблюдается при катализе CCl_3COOH . Кроме того, во всех растворителях значение k в присутствии минеральной кислоты несколько выше максимальных значений констант скорости при катализе органической кислотой (в бензole, CCl_4). Соответствующие значения энергии активации в первом случае несколько ниже, чем во втором (таблица), и в обоих случаях имеют тот же порядок, что и энергия образования водородной связи.

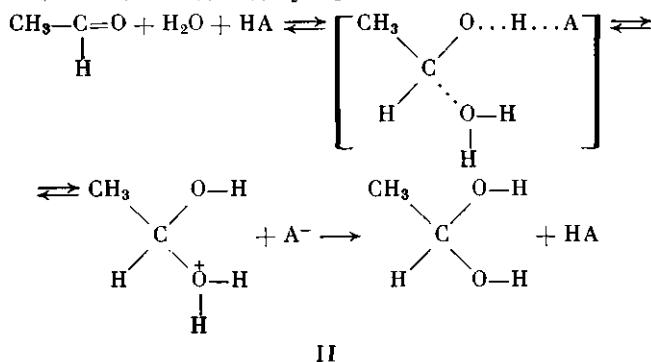
Учитывая эти данные и то, что в протоинертных растворителях (CCl_4 , бензол) ацетальдегид образует с CCl_3COOH посредством водородных связей активные комплексы [2], можно предположить, что протолитические реакции при активации ацетальдегида соляной кислотой также ограничиваются стадией образования Н-комплексов. Сделанное предположение подкрепляется постулатом Хеммонда [8], согласно которому небольшие изменения в структуре переходного состояния сопровождаются незначительными изменениями свободной энергии системы. Вместе с тем [9] чем равномернее распределен заряд в переходном состоянии, тем менее чувствительна его стандартная активность к изменению растворителя. Применительно к этим суждениям переходное состояние на каталитической стадии реакции можно представить в виде тройного комплекса фенол — ацетальдегид — кислота. При проведении реакции в протоинертной среде, не способной принимать на себя или отдавать протон, образование связей между кислотой и альдегидом осуществляется без участия молекул растворителя.

Энергия активации E и константы скорости конденсации фенола с ацетальдегидом k в различных растворителях в присутствии кислотного катализатора (0,5 моль/моль фенола)

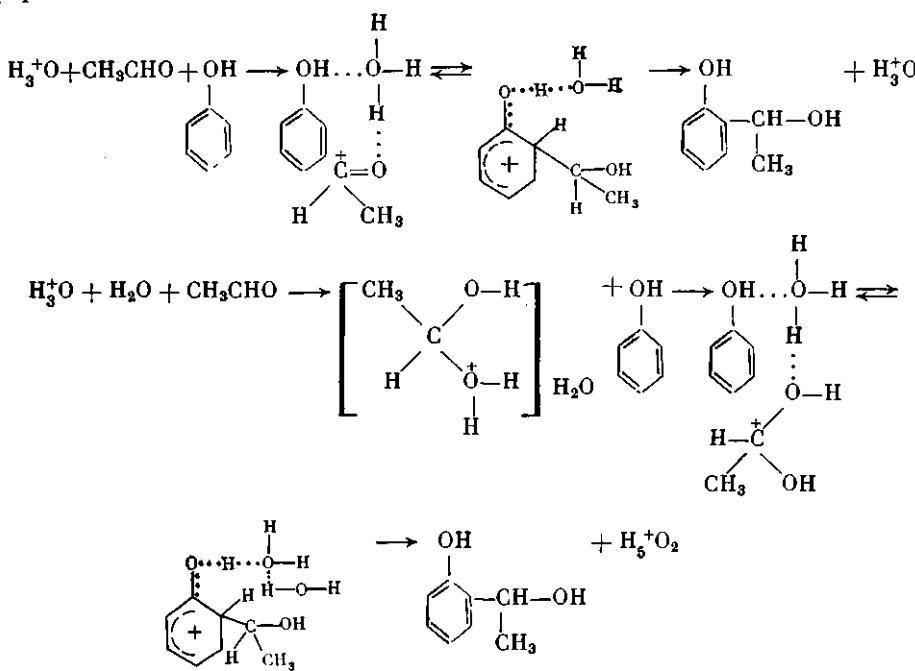
Растворитель	Катализатор	T°	$k \cdot 10^3$, л/моль·мин	E , кДж/моль
Бензол	HCl	30	8,50	
		45	9,50	11,0
		60	12,50	
	CCl_3COOH	30	3,0	
		50	4,20	14,7
		60	5,30	
Диоксан	HCl	30	6,50	
		45	9,0	22,4
		60	14,50	
Вода	HCl	30	5,60	
		45	8,0	14,7
		60	9,0	
	CCl_3COOH	50	0,19	
		60	0,30	24,4
		70	0,45	
Дихлорэтан	HCl	30	8,50	
		45	11,50	14,7
		60	14,0	
	CCl_3COOH	30	2,50	
		45	3,30	16,6
		60	4,50	



Посколькуprotoактивные растворители (диоксан, вода) не изменяют существенно скорость реакции конденсации в присутствии HCl , можно считать, что процессы кислотно-основного взаимодействия HCl , ацетальдегида и фенола преобладают над процессами сольватации, наблюдаемыми при катализе CCl_3COOH . Более низкая скорость конденсации в воде связана с гидратацией ацетальдегида [10] по схеме



Но поскольку это понижение все-таки незначительно, строение переходных состояний может быть аналогичным строению комплексов по схеме I. В роли кислоты в данном случае выступает ион гидроксония H_3^+O , а в роли альдегида — как сам ацетальдегид, так и его гидратированная форма.



Таким образом, при катализе сильной соляной кислотой специфичность растворителя сглаживается — строение переходных комплексов в присутствии этого катализатора однотипно в протоинертных иprotoактивных растворителях. Наряду с рассмотренным механизмом бифункционального катализа за счет образования тройных комплексов в водной среде возможна активация и по обычному ионному механизму специфической кислотой H_3^+O .

Представленные схемы переходного состояния каталитической стадии реакции конденсации фенола с ацетальдегидом являются общими для образования других изомерных структур, поскольку эти структуры обладают способностью взаимных превращений [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронова А. С., Гуцалюк В. Г., Васильянова Л. С., Гончарова Л. В., Кулакина В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2545.
2. Гуцалюк В. Г., Невский В. М., Сафронова А. С. Аренфенолальдегидные олигомеры. Алма-Ата, 1986.
3. Краткая химическая энциклопедия. М., 1965.
4. Литвиненко А. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев, 1981.
5. Сафронова А. С., Яценко Э. А., Гуцалюк В. Г. Пласт. массы. 1976. № 6. С. 65.
6. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. П. Курс химической кинетики. М., 1962.
7. Васильянова Л. С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР. 1987.
8. Agmon N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 2. P. 388.
9. Гаммет Л. В. Основы физической органической химии. М., 1972.
10. Bell R. P. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. P. 34.
11. Конюг В. А. Аренониевые ионы: Строение и реакционная способность. Новосибирск, 1983.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
26.02.88

A. S. Safronova, L. S. Vasil'yanova, V. V. Ivanov,
V. Z. Gabdrakipov, I. A. Arkhipova

CONDENSATION OF PHENOL WITH ACETALDEHYDE IN VARIOUS SOLVENTS IN THE PRESENCE OF HCl

Summary

Kinetics of condensation of phenol with acetaldehyde in protoinert (benzene, dichlorethane) and protoactive (water, dioxane) solvents in the presence of HCl catalyst has been studied. HCl is shown to level the solvents effect on the rate of the reaction. The structure of transitional structures on the catalytic stage of the reaction is proposed.