

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1968

УДК 541.64:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

*B. B. Коршак, B. A. Васнецов, C. B. Виноградова,
T. I. Митайшвили*

Синтез полиарилатов из хлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов в среде органического растворителя в присутствии третичных аминов является перспективным методом синтеза полиэфиров. Наличие в реакционной среде третичного амина обеспечивает быстрое протекание полиэтерификации при относительно низкой температуре реакции (до 50°). Образующийся при этом полиарилат имеет значительно более высокий молекулярный вес, чем полиарилаты, полученные высокотемпературной поликонденсацией в растворе и межфазной поликонденсацией.

Настоящее исследование ставит своей целью выяснение некоторых аспектов механизма поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами, проводимой в присутствии третичных аминов в среде органического растворителя.

Экспериментальная часть

Исходные соединения и растворители очищали по ранее описанным методикам [1, 2]. Чистоту третичных аминов и растворителей контролировали методом газожидкостной хроматографии. Константы исходных соединений и растворителей соответствовали литературным данным.

Полиарилаты получали, вводя хлорангидрид терефталевой кислоты в раствор фенолфталеина и третичного амина в дихлорэтане при 50° [2]. Концентрация конденсирующихся соединений составляла 0,2 моль/л, продолжительность поликонденсации — 60 мин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 с призмой из NaCl при комнатной температуре. Спектры растворов снимали с компенсацией в герметически закрытой ювете с толщиной слоя 0,04 мм.

Спектры ПМР снимали на спектрометре Хитачи H-60 при частоте основного поля 60 Мгц и 34°. Химические сдвиги измерены в δ-шкале (нуль на тетраметилсилане, сдвиги в слабое поле считаются положительными).

Обсуждение результатов

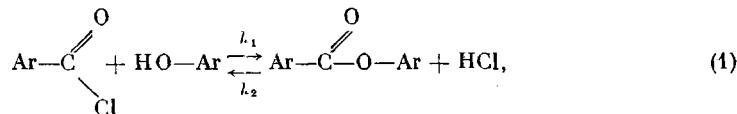
Механизм низкотемпературной поликонденсации хлорангидрида дикарбоновой кислоты с бисфенолом в присутствии третичных аминов еще не выяснен.

Возможно несколько объяснений роли третичного амина в этом процессе: 1) основание, являясь акцептором хлористого водорода, сдвигает равновесие реакции между хлорангидридом карбоновой кислоты и фенолом в сторону образования сложноэфирной связи; 2) первым актом реакции является образование комплекса между хлорангидридом карбоновой кислоты и фенолом, который под действием основания активируется и поэтому легко разрушается с образованием сложноэфирной связи и соли амина;

3) третичный амин активирует фенол, образуя с ним комплекс, который затем легко реагирует с хлорангидридом карбоновой кислоты; 4) третичный амин активирует хлорангидрид, образуя с ним комплекс, взаимодействие которого с фенолом приводит к образованию сложноэфирной связи.

Рассмотрим приведенные предположения.

1. Сведение роли основания в реакции ацилирования фенолов и спиртов к простому связыванию HCl могло бы быть справедливым лишь в случае равновесного характера реакции (1)



т. е. если $k_1 \approx k_2$ или даже $k_1 > k_2$, но не в случае $k_1 >> k_2$.

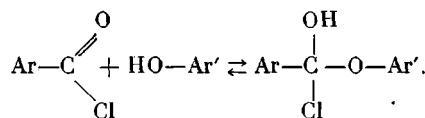
Однако, как было ранее нами показано, даже в том случае, когда хлористый водород находится в системе под давлением, константа равновесия реакции фенилбензоата с хлористым водородом в среде дитолилметана при 40° составляет всего $2,35 \cdot 10^{-4}$ [3]. Полученная величина константы равновесия однозначно указывает на практическую необратимость реакции хлорангидрида карбоновой кислоты с фенолом.

Для того чтобы убедиться в необратимости реакции (1) в выбранных нами условиях проведения низкотемпературной поликонденсации, мы пропускали при 50° ток сухого хлористого водорода через раствор полиарилата Ф-2 в дихлорэтане. Концентрация полиарилата Ф-2 в исследуемом растворе соответствовала концентрации полимера в конце поликонденсации и была равна 0,2 моль/л.

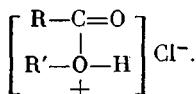
Оказалось, что после пропускания хлористого водорода величина приведенной вязкости полимера остается практически неизменной.

2. Образование комплекса между фенолом и хлорангидридом, предшествующее возникновению сложноэфирной связи, предполагается рядом авторов.

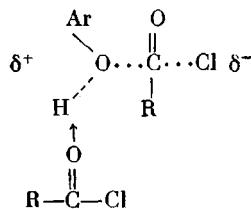
Структуру этого промежуточного комплекса Морган [4], например, представляет следующим образом:



С другой стороны, Энтелис с сотр. [5] допускают возможность образования в лимитирующей стадии ионной пары:



Интересным является предположение Сатчелла и Бриоди [6], считающих, что при реакции фенола с хлорангидридом карбоновой кислоты потеря протона из гидроксильной группы фенола является кинетически важной, причем этому может способствовать хлорангидрид, образуя водородную связь с фенолом



Мы полагали, что если в условиях низкотемпературной поликонденсации имеет место образование заметных количеств таких комплексов, то их можно обнаружить спектральными методами. С этой целью нами были сняты ИК-спектры и спектры ПМР растворов в четыреххлористом углероде хлорангидрида терефталевой кислоты и фенола, взятых в эквивалентном количестве.

Как видно из приведенных спектров ПМР (рис. 1) величина химического сдвига от протона гидроксильной группы фенола не зависит от присутствия в растворе хлорангидрида терефталевой кислоты и составляет 5,6 м. д.

Учитывая то, что величина химического сдвига от гидроксильных протонов очень чувствительна ко всякого рода ассоциациям, полученный ре-

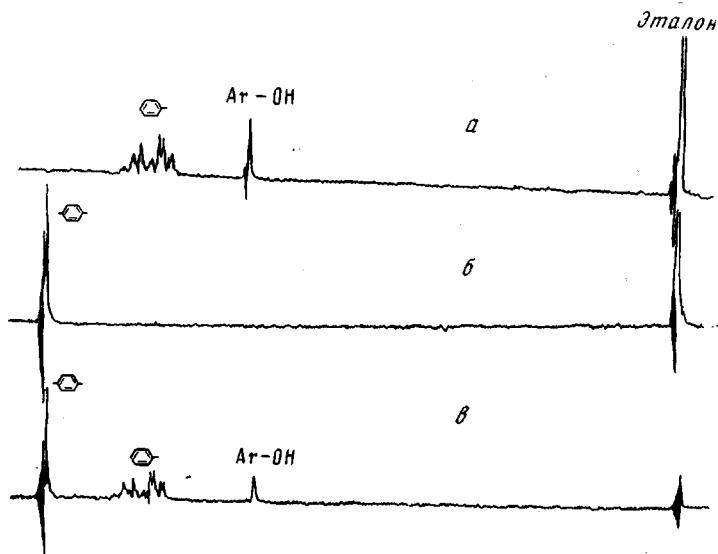


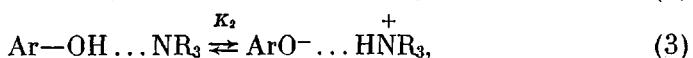
Рис. 1. Спектры ПМР растворов фенола (a), хлорангидрида терефталевой кислоты (б) и их смеси (в) в четыреххлористом углероде. Концентрация фенола 0,52 мол/л

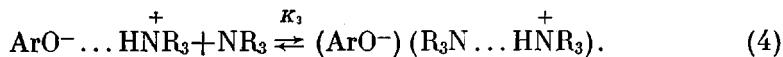
зультат дает нам основания полагать, что комплексообразования между фенолом и хлорангидридом карбоновой кислоты не происходит.

Об отсутствии в исследованном растворе комплексообразования свидетельствуют также и данные ИК-спектроскопии. В спектре раствора хлорангидрида терефталевой кислоты и фенола поглощение в области, характерной для валентных колебаний C—O-группы по своей частоте ($\nu_{C=O} = 1730, 1760$ и 1770 см^{-1}) и интенсивности полностью идентично поглощению в спектре раствора хлорангидрида терефталевой кислоты (рис. 2).

3. При рассмотрении вопроса об образовании комплексов между фенолом и третичным амином, ответственными за протекание низкотемпературной полиэтерификации, следует иметь в виду следующее: во-первых, будет ли взаимодействие между фенолом и третичным амином, приводящее к образованию водородной связи, способствовать потере фенольного протона в стадии, определяющей скорость реакции. Во-вторых, будет ли возникновение водородной связи между фенолом и третичным амином сопровождаться переходом протона, что приведет к образованию реакционноспособного фенолят-иона.

Указанный процесс Баба и др. [7] представляют следующим образом:





Необходимо подчеркнуть, что, как показали авторы [7], на примере исследования растворов *n*-нитрофенола и триэтиламина в дихлорэтане при 20°, в области концентраций, превышающих 0,15 моль/л, образуется комплекс с простой водородной связью (реакция (2)). Этот факт, а также то обстоятельство, что найденная для указанных соединений константа равновесия K_1 значительно превышает константы равновесия K_2 и K_3 [7], дает нам возможность предположить, что исследование водородной связи между фенолом и третичными аминами позволит в первом приближении оценить роль такого комплексообразования в процессе низкотемпературной поликонденсации. Обоснованием сделанного предположения служит также

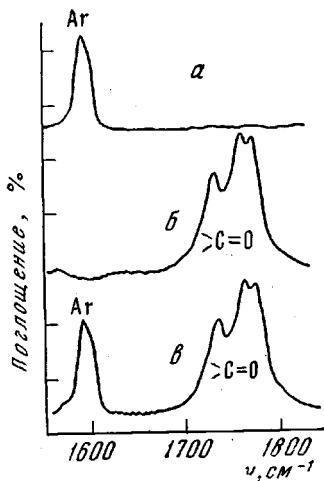


Рис. 2. ИК-спектры растворов фенола (a), хлорангидрида терефталевой кислоты (b), концентрация 0,2 моль/л и их эквивалентной смеси (c) в дихлорэтане

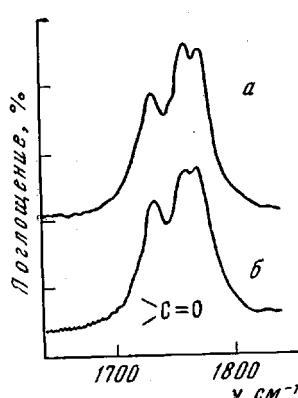


Рис. 3. ИК-спектры растворов хлорангидрида терефталевой кислоты (a) и его эквивалентной смеси с пиридином (b) в дихлорэтане

то обстоятельство, что переходу протона от одной молекулы к другой, что в нашем случае приведет к фенолят-иону, предшествует образование водородной связи [8].

Нами с помощью метода ПМР было исследовано образование ассоциатов между фенолом и основаниями, используемыми в низкотемпературной поликонденсации [9]. С этой целью в раствор фенола в четыреххлористом углероде добавляли соответствующие основания: триэтиламин, пиридин, диметилциклогексиламин, диэтиланилин, диэтилбензамид и диметилацетамид. Величину химического сдвига фенольного протона сопоставляли с результатами низкотемпературной поликонденсации, приводящей к образованию полиарилата Ф-2, и с результатами синтеза дифенилового эфира терефталевой кислоты, получаемого из фенола и хлорангидрида терефталевой кислоты в присутствии этих же оснований. Оказалось, что все исследованные основания, кроме диэтиланилина, образуют ассоциаты с фенолом. Тем не менее диэтиланилин, не дающий ассоциатов с фенолом, обеспечивает протекание реакции ацилирования, хотя и не так эффективно, как триэтиламин (см. таблицу). С другой стороны, соединения амидного типа (диметилацетамид, диэтилбензамид, гексаметилфосфорамид, диметилформамид), образующие ассоциаты с фенолом, совершенно не эффективны в реакции хлорангидридов с фенолами (см. таблицу). Данное обстоятельство дает возможность предположить, что образование водородной связи между фенолом и третичным амином не является причиной протекания низкотемпературной поликонденсации. Однако сам факт воз-

никновения таких ассоциатов весьма примечателен и, по-видимому, способность третичных аминов участвовать в образовании водородной связи с фенолом оказывает все же свое влияние на протекание реакции ацилирования. Иллюстрацией к сказанному служит, например, то обстоятельство, что большей величине химического сдвига, вызываемой триэтиламином по сравнению с пиридином, соответствует большая эффективность триэтиламина в реакции низкотемпературной поликонденсации (см. таблицу).

4. Останавливаясь на роли комплексообразования между хлорангидридом карбоновой кислоты и третичным амином в реакции ацилирования фенолов, следует подчеркнуть, что сам факт образования таких комплексов не вызывает сомнений. Так, например, в ряде работ комплексы хлорангидридов карбоновой кислоты и третичных аминов выделены и охарактеризованы, причем [10], с помощью этих комплексов объясняют роль третичных аминов в реакции анилирования.

Для выяснения роли комплексообразования между хлорангидридом карбоновой кислоты и основанием в реакции низкотемпературной полимерификации, мы исследовали методами ИК-спектроскопии и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) сравнительную способность хлорангидрида терефталевой кислоты давать комплексы с такими основаниями как триэтиламин, пиридин, диэтиланилин и диметилацетамид.

ИК-спектры снимали для растворов хлорангидрида терефталевой кислоты (0,2 моль/л) в дихлорэтане, причем соотношение хлорангидрид терефталевой кислоты: основание, как правило, было эквивалентным. Оказалось, что основное отличие между ИК-спектром исходного раствора хлорангидрида терефталевой кислоты и ИК-спектрами его смесей с основаниями заключается в интенсивностях полос поглощения при 1760 и 1770 см^{-1} , характерных для валентных колебаний карбонильной группы.

Из приведенного в качестве примера спектра (рис. 3) следует, что происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения: увеличивается интенсивность полосы поглощения при 1760 см^{-1} по сравнению с интенсивностью полосы поглощения при 1770 см^{-1} , которая соответственно уменьшается. Интенсивность полосы поглощения при 1730 см^{-1} остается неизменной. Сравнение изменений в интенсивностях полос поглощения при 1760 и 1770 см^{-1} , найденных для растворов хлорангидрида терефталевой кислоты с различными основаниями, показывает, что по скорости перераспределения интенсивности они располагаются в ряд: триэтиламин > пиридин > диэтиланилин > диметилацетамид. Так, если в случае диэтиланилина и диметилацетамида заметное перераспределение интенсивности обнаружено только через сутки, то в случае триэтиламина и пиридина это наблюдается сразу же после добавления третичного амина.

Следует также подчеркнуть, что в зависимости от количества основания (триэтиламина) интенсивности перераспределяются с различной скоростью: чем больше основания, тем быстрее растет интенсивность полосы поглощения при 1770 см^{-1} .

Сопоставление найденной последовательности расположения оснований с величинами приведенных вязкостей полиарилатов, полученных низкотемпературной поликонденсацией с использованием этих же оснований (см. таблицу), показывает хорошее соответствие.

В самом деле, при получении полиарилатов Ф-2 используемые основания по величинам приведенных вязкостей, которые указаны в скобках, располагаются в аналогичный ряд: триэтиламин (0,80) > пиридин (0,17) > диэтиланилин (0,09) > диметилацетамид (полимер не образуется).

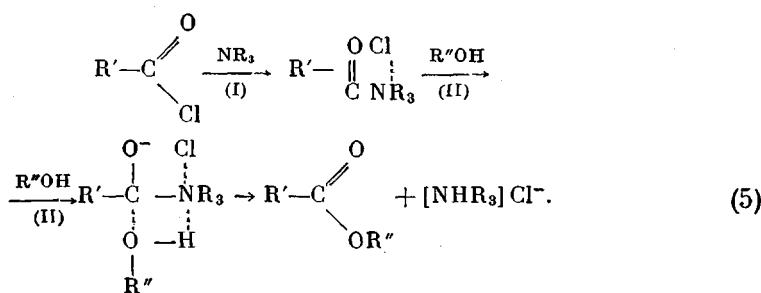
Исследование растворов хлорангидридов терефталевой кислоты (0,8 моль/л) с основаниями в дихлорэтане методом ЯКР привело к результатам, сопоставимым с данными ИК-спектроскопии.

Действительно, исследование упомянутых растворов методом ЯКР показало, что в тех случаях, когда в смеси присутствуют такие основания

как триэтиламин, пиридин и диэтиланилинов, происходит образование комплексов хлорангидрида терефталевой кислоты с основаниями. Об образовании комплекса мы судили по исчезновению сигнала 31,1 МГц, характерного для атома хлора в хлорангидриде терефталевой кислоты, как это было показано предварительными исследованиями. В случае диметилацетамида, содержащегося в растворе в эквивалентном количестве по отношению к хлорангидриду терефталевой кислоты сигнал при 31,1 МГц сохранил почти ту же интенсивность, что и в исходном растворе (без диметилацетамида).

Аналогичный результат получен для эквивалентной смеси хлористого бензоила и диметилацетамида, не содержащей растворителя.

Таким образом, способность оснований образовывать комплексы с хлорангидридом терефталевой кислоты находится в хорошем соответствии с их эффективностью в низкотемпературной поликонденсации. В свете вышеизложенного наиболее вероятным представляется предположение о том, что главная роль третичного амина в реакции низкотемпературной поликонденсации заключается в образовании реакционноспособного комплекса с хлорангидридом карбоновой кислоты. В полученном комплексе облегчается нуклеофильная атака фенола на карбонильный атом углерода в хлорангидриде дикарбоновой кислоты:



Следует отметить, что для подтверждения предложенной схемы реакции необходимы дальнейшие исследования. К числу таких исследований относятся кинетические исследования стадий I и II реакции (5), исследование природы комплекса хлорангидрида карбоновой кислоты с третичным амином, выявление влияния полярных факторов на процесс низкотемпературной поликонденсации и др.

Решение указанных вопросов даст возможность более определенно высказать о механизме низкотемпературной поликонденсации, в частности, объяснить результаты поликонденсации в присутствии различных третичных аминов (см. таблицу).

В таблице приведены результаты синтеза полиарилата Ф-2 при 50° в дихлорэтане при эквимолекулярном соотношении конденсирующихся соединений. Как видно из данных таблицы, наилучший результат получен при использовании в качестве основания эквивалентного количества триэтиламина. Триэтиламин в этом случае очищали перегонкой над натрием. Интересно отметить тот факт, что в случае пиридина и диэтиланилина выхода и приведенные вязкости полиарилата Ф-2 увеличиваются с увеличением количества основания по сравнению с его эквивалентным количеством. Оказалось, что для пиридина эта зависимость

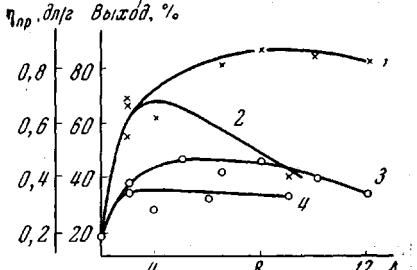


Рис. 4. Зависимость выхода (1, 2) и приведенной вязкости (3, 4) полиарилата Ф-2, полученного в присутствии пиридина при 50° в дихлорэтане
Содержание воды в пиридине 0,10% (1, 3) и 0,25% (2, 4). А — мольное отношение пиридина: хлорангидрид терефталевой кислоты

проходит через максимум, на величину и относительное расположение которого влияет чистота пиридина, в частности, содержание влаги (рис. 4). Для того чтобы понять причину этого явления, а также других фактов, например, оптимальности эквивалентного количества триэтиламина [2] недостаточно, по-видимому, знать только природу основной реакции. Очень важно выявить значение различных побочных реакций, протекание которых даже в незначительной степени может заметно понизить молекулярный вес образующегося полимера. Найденные нами ранее оптимальные условия проведения низкотемпературной полиэтерификации хлорангидрида терефталевой кислоты и фенололфталеина в присутствии триэтиламина в дихлорэтане, по-видимому, соответствует тем условиям, когда влияние побочных реакций сведено до минимума [2]. Данное обстоятельство, наряду

Влияние природы основания на процесс низкотемпературной полиэтерификации в растворе

| Основание * | Мольное соотношение основание : хлорангидрид терефталевой кислоты | Полиарилат | |
|-------------------------|---|----------------------------|---|
| | | выход, % | $\eta_{\text{пр}}^{\circ}, \text{dl/g}$ |
| Триэтиламин | 2 : 1 | 95 | 0,86 |
| | 3 : 1 | 45 | 0,41 |
| Пиридин | 2 : 1 | 18 | 0,17 |
| | 5 : 1 | 77 | 0,47 |
| Диэтиланилин | 2 : 1 | 39 | 0,09 |
| | 3 : 1 | 44 | 0,10 |
| | 5 : 1 | 60 | 0,13 |
| Диметилциклогексил-амин | 2 : 1 | 67 | 0,34 |
| | 5 : 1 | 60 | 0,26 |
| Диметилацетамид | 2 : 1, 3 : 1 | | |
| Диметилформамид | 2 : 1 | | |
| Диэтилбензамиド | 5 : 1 | Полимер не образует- ся | |
| Гексаметилфосфорамид | 2 : 1 | | |
| Серный эфир | 10 : 1 | | |
| Без основания | — | | |

* Результаты поликонденсации в присутствии различных количеств пиридинина подробнее приведены на рис. 4; о результатах полиэтерификации в присутствии различных количеств триэтиламина нами сообщалось ранее [2].

с благоприятными условиями образования реакционноспособного комплекса и приводит к синтезу полиарилата с наибольшим молекулярным весом.

Следует также отметить, что, как нами уже сообщалось, синтез полиарилатов с высоким молекулярным весом в присутствии третичного амина может происходить и в органической среде, не растворяющей полимер [1]. В этом случае, вероятно, кинетические параметры низкотемпературной поликонденсации и соотношение между основной и побочными реакциями будут несколько иными, чем при синтезе полиарилатов в растворе, и большее влияние приобретает сольватирующая и растворяющая способность органической среды.

В заключение пользуемся случаем выразить глубокую благодарность Э. И. Федину, Б. В. Локшину, Г. К. Семину и Т. А. Бабушкиной за помощь и ценные советы при проведении спектральных исследований.

Выводы

1. Исследованы и проанализированы возможные схемы протекания низкотемпературной поликонденсации и показано, что основным направлением этой реакции является образование комплекса между хлорангидридом карбоновой кислоты и третичным амином.

2. Показано влияние природы третичного амина на протекание низкотемпературной поликонденсации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., **A10**, 1329, 1968.
2. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **B9**, 522, 1967.
3. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **174**, 1091, 1967.
4. R. W. Morgan, Condensation Polymers: By Interfacial and solution Methods, Interscience publ., 1965.
5. С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., **3**, 1044, 1961.
6. J. M. Brody, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., 1965, 168.
7. Н. Баба, А. Matsuyama, Н. Kokubun, J. Chem. Phys., **41**, 895, 1964.
8. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, **57**, 205, 1955.
9. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Э. Н. Федин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1620.
10. H. Adkins, O. E. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2242, 1949.

STUDY OF LOW TEMPERATURE POLYESTERIFICATION IN SOLUTION IN PRESENCE OF TERTIARY AMINES

**V. V. Korshak, V. A. Vasnev, S. V. Vinogradova,
T. I. Mittatshvili**

Summary

Possible scheme of low temperature polyesterification in presence of tertiary amines has been considered.
