

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1972

УДК 541.64:547(565+415)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИСФЕНОЛОВ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*C. B. Винogradova, B. B. Коршак, L. I. Комарова,
B. A. Васнев, T. I. Митайшвили*

В настоящее время предполагается, что низкотемпературная полиэтерификация может протекать не только по механизму нуклеофильного катализа, но и по механизму общего основного катализа [1]. В последнем случае движущим началом реакции является образование комплексов между фенольной группой и третичным амином.

Учитывая это, представляется интересным изучение взаимодействия бисфенолов и фенолов с третичными аминами в условиях, близких к условиям низкотемпературной полиэтерификации.

Экспериментальная часть

Использованные в работе органические растворители, фенолы и бисфенолы были очищены обычными способами и имели константы, соответствующие литературным данным. Триэтиламин и циридин очищали обработкой хлористым бензоилом [2]. Комpleксы бисфенолов с третичными аминами получали по следующей методике. В 25 мл растворителя (ацетон, дихлорэтан) помещали 0,005 моля соответствующего бисфенола и нагревали раствор на водяной бане до 40°. Реакционную колбу продували аргоном и затем добавляли эквивалентное количество (0,01 моля) третичного амина.

В случае 3,3',5,5'-тетрабромдиана и 3,3',5,5'-тетрахлордиана наблюдало выпадение кристаллического осадка из ацетонового раствора, в случае анилида фенолфталеина осадок выпадал из дихлорэтанового раствора. Комплекс 3,3',5,5'-тетрахлордиана и триэтиламина очищали перекристаллизацией из бензола.

В остальных случаях комплексы выделяли, отгоняя растворитель под вакуумом 10—15 мм, при комнатной температуре в течение 12—14 час.

ИК-спектры выделенных комплексов снимали на спектрофотометре UR-20; ИК-спектры растворов комплексов (в дихлорэтане, тетрахлорэтане и др. растворителях), а также растворов смесей фенолов и бисфенолов с третичными аминами снимали на спектрометре Перкин-Эльмер 457.

Результаты и их обсуждение

В условиях, близких к условиям проведения низкотемпературной полиэтерификации, нами получены комплексы восьми бисфенолов с триэтиламином (таблица) *. По использованной методике не удалось лишь выделить комплекс на основе бис-(4-окси-3-нитрофенил)-2,2-пропана (динитродиана). Несмотря на то, что по данным ИК-спектроскопии и спектров ПМР этот бисфенол в растворе вступал в комплексообразование с триэтиламином, при удалении растворителя удается выделить лишь исходный ди-

* Следует отметить, что комплексные соединения некоторых фенолов и бисфенолов с аминами, в том числе и с третичными аминами, выделяли и ранее [3, 4]. Во время проведения наших исследований в печати появились дополнительные данные о комплексах такого типа [5, 6].

Комплексы бисфенолов с третичными аминами

№ Опыта	Исходный бисфенол	рK _{a1} [*] [8]	Третичный амин	Т. пл. комплекса **, °C	Элементный состав***, %		
					C	H	N
1	Бис-(3,5-дибром-4-оксифенил)-2,2-пропан	10,5	N (C ₂ H ₅) ₃ [рK _{a(H₂O)} =10,65]	178 (175–176)	39,75 39,10	4,21 4,21	2,19 2,17
2	Бис-(3,5-дихлор-4-оксифенил)-2,2-пропан	10,5		170–174 (132–133)	54,60 53,97	6,29 5,82	2,75 2,99
3	3,3'-Дихлор-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан	12,5		110–114 (90,5–92)	61,64 63,32	6,83 7,34	3,41 3,51
4	4,4'-Диоксидифенил-фталид	12,6		Комплекс имеет малиновую окраску 90–97 (261)	73,12 74,44	6,65 6,96	3,61 3,33
5	4,4'-Диокси-1,1,1-трифенилэтан	13,0		52–54 (186,5–188)	79,96 79,80	7,83 8,44	3,64 3,58
6	4,4'-Диоксидифенил-N-Фенилфталимид	13,1		277–279 (280)	76,99 77,71	6,84 6,93	5,74 5,66
7	4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	13,1		141–143 (156–158)	— 76,55	— 9,48	3,11 4,25
8	9,9'-Диоксидифенил-флуорен	13,1		218–220 (224–225,5)	82,45 82,43	7,29 7,44	2,61 3,10
9	Бис-(3,5-дихлор-4-оксифенил)-2,2-пропан	10,5	N (C ₂ H ₅) ₃	169–174 (132–133)	54,16 53,97 (57,05)	6,15 5,82 (6,34)	3,24 3,51 (4,93)
10	4,4'-Диоксидифенил-фталид	12,6		— — — — (261)	— — — — (5,38)	4,06 3,33 (5,38)	
11	Бис-(3,5-дихлор-4-оксифенил)-2,2-пропан	10,5	C ₆ H ₅ N [рK _{a(H₂O)} =5,23]	116–120 (132–133)	49,96 53,96	3,34 3,84	<0,5% 3,14
12	4,4'-Диоксидифенил-фталид	12,6		Вещество белого цвета 255–259 (261)	71,12 75,56	4,30 4,82	Не обнаружен 3,52
13	4,4'-Диокси-1,1,1-трифенилэтан	13,0			173–176 (186,5–188)	82,00 81,24	6,31 6,30

* рK_{a1} в диметилсульфокисиде при 25°.

** В скобках приведена температура плавления бисфенола.

*** В числителе найдено, в знаменателе вычислено для комплекса равномольного состава, для опытов 9 и 10 в знаменателе в скобках вычислено для комплекса бисфенола с триэтиламином мольного состава 1 : 2.

Примечание. Опыты 1, 2, 6 и 9 – комплекс выпадает при добавлении триэтиламина к раствору бисфенола. Опыты 1–8 и 11–13 при мольном соотношении 1 : 2; опыты 9, 10 – 1 : 4.

нитродиан. Можно предположить, что сильная хелатная водородная связь в динитродиане является препятствием для образования устойчивых межмолекулярных комплексов данного диола с третичным амином. К подобному выводу пришли в работе [7] при измерении мольной поляризации раствора орто-нитрофенола и триэтиламина в бензоле. Оказалось, что и в этом случае равновесие взаимодействия орто-замещенного фенола с третичным амином смешено в сторону образования внутримолекулярной водородной связи.

Состав выделенных нами комплексов независимо от взятого количества триэтиламина (4 или 2 моля на моль бисфенола) всегда был эквимольным (таблица). Причина этого, по-видимому, заключается в том, что константа ионизации второй гидроксильной группы бисфенола значительно уменьшается после вступления первой в ассоциат с третичным амином. Невысокая кислотность второй гидроксильной группы, а следовательно, и малая прочность водородной связи, вероятно, и не позволяет в наших условиях выде-

лиять в твердом виде комплексы бисфенола с триэтиламином с мольным соотношением 1 : 2.

Этот вывод находится в соответствии с имеющимися в литературе данными. Так Гордон [9] показал, что между константой ассоциации (k_{acc}) доноров и акцепторов, и константой кислотности донора (pK_a) имеется следующая зависимость:

$$\Delta \lg k_{\text{acc}} = -a \Delta pK_a,$$

где a — постоянная величина, зависящая от типа кислоты и основания и конкретных условий их взаимодействия. Из этого уравнения следует, что с ростом кислотности донора равновесие сдвигается в сторону образования водородных связей и наоборот.

Известно, что Н-комплексы фенолов с сильными основаниями ($\Delta H > 6 \text{ ккал/моль}$) дают в ИК-спектрах полосы $\nu_{\text{OH...}}$, имеющие со стороны низких частот слож-

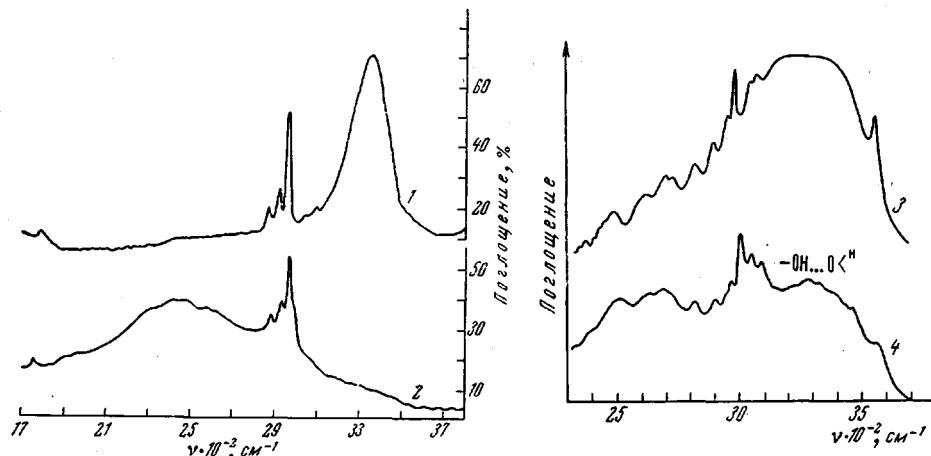


Рис. 1. ИК-спектры 3,3',5,5'-тетрахлордиана (1), его комплексов с триэтиламином (2), бис-(4-оксифенил) метилфенилметана (3) и его комплекса с триэтиламином (4) в КBr

ную структуру. Наблюдаемая структура весьма характерна: число и положение «лишних» полос не зависит ни от рода основания, ни от концентрации исходных веществ в растворе, и их интенсивность резко возрастает по мере понижения $\nu_{\text{OH...}}$. Показано [10], что сложная структура низкочастотного крыла $\nu_{\text{OH...}}$ является следствием Ферми-резонансных взаимодействий основного тона валентного колебания $\nu_{\text{OH...}}$ с первыми обертонами и комбинациями деформационных колебаний $\delta_{\text{OH...}}$. При этом характер структуры и величина возмущений определяется частотами и ангармоничностью $\nu_{\text{OH...}}$ и $\delta_{\text{OH...}}$ фенола независимо от строения и колебаний второго партнера (В) комплекса AgOH...B , а роль водородной связи сводится лишь к сближению взаимодействующих уровней.

В нашем случае в ИК-спектрах выделенных комплексов бисфенолов с третичными аминами по сравнению с исходным бисфенолом наблюдается появление широкой полосы в области $2700-2300 \text{ см}^{-1}$. Так, если для 3,3',5,5'-тетрахлордиана характерна широкая полоса поглощения в области $3500-3200 \text{ см}^{-1}$, возникающая за счет ассоциированных гидроксильных групп молекул бисфенола (рис. 1), то в ИК-спектре комплекса тетрахлордиана с триэтиламином наблюдается исчезновение полосы поглощения ассоциированных гидроксильных групп при $3500-3200 \text{ см}^{-1}$ и возникновение широкой полосы при $2700-2300 \text{ см}^{-1}$, что указывает на образование водородной связи между бисфенолом и триэтиламином. В ИК-спектре комплекса триэтиламина с бис-(4-оксифенил) метилфенилметаном (рис. 1) также наблюдается появление новой полосы в области $2700-2300 \text{ см}^{-1}$.

Анализ ИК-спектров всех выделенных комплексов показал, что спектры имеют много общего, однако, главным и характерным во всех случаях признаком являются полосы поглощения в области $2700-2300 \text{ см}^{-1}$, которые свидетельствуют об образовании водородной связи между гидроксильной группой бисфенола и азотом триэтиламина. ИК-спектры, снятые

в таблетках из КВг, полностью идентичны ИК-спектрам, снятым в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене.

Поскольку триэтиламин является сильным основанием ($pK_a(H_2O) = 10,65$), нам представлялось интересным получить и исследовать комплексы бисфенолов с менее сильным основанием, например с таким, как

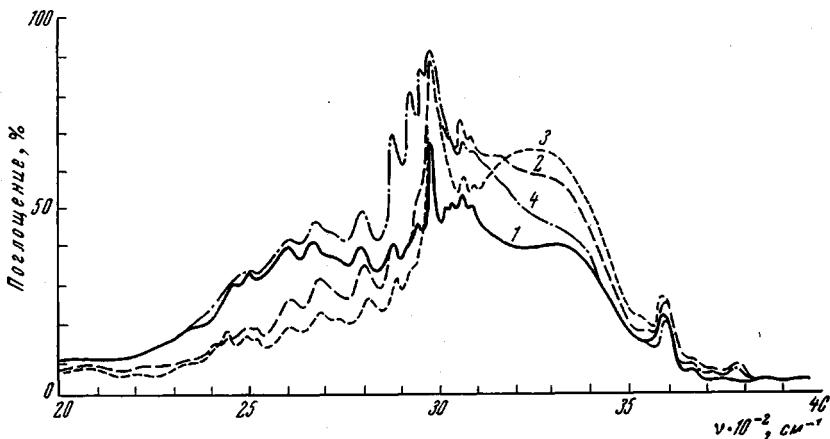


Рис. 2. ИК-спектры смесей некоторых оснований с бис-(4-оксифенил)фенилметилметаном в растворе в тетрахлорэтане

Соотношение исходных веществ — равномольное; концентрация бисфенола 1 моль/л: 1 — пиридин, 2 — диметилfosфоксид, 3 — диметилсульфоксид, 4 — гексаметилентетраамин

пиридин ($pK_a(H_2O) = 5,23$). С этой целью были предприняты попытки получения (по общей методике) комплексов пиридина с 3,3',5,5'-тетрахлордианом и некоторыми другими бисфенолами (таблица). В ИК-спектре продукта, выделенного после обработки 3,3',5,5'-тетрахлордиана пиридином, в области $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ сохраняется широкая полоса, характерная для межмолекулярной водородной связи гидроксильных групп бисфенола, и появляется полоса при $2700-2300 \text{ cm}^{-1}$, интенсивность которой значительно меньше, чем у аналогичной полосы в ИК-спектре комплекса 3,3',5,5'-тетрахлордиана и триэтиламина.

После обработки фенолфталеина пиридином из раствора был выделен лишь исходный фенолфталеин (таблица). В аналогичных условиях при взаимодействии фенолфталеина с триэтиламином получен комплекс ярко-малинового цвета (таблица). Можно полагать, что выделение комплексов бисфенолов с третичными аминами возможно только в том случае, когда третичный амин является достаточно сильным основанием. Наилучшие условия для синтеза таких комплексов создаются в том случае, когда наряду с высокой основностью третичного амина, другой компонент обладает достаточно высокой протонодонорной способностью.

С целью более глубокого изучения процесса комплексообразования и химической природы выделяемых комплексов методом ИК-спектроскопии были исследованы растворы смесей фенолов и бисфенолов с третичными аминами и с некоторыми другими основаниями в различных органических растворителях (дихлорэтане, тетрахлорэтане*, CCl_4 , метиленхлориде, хлорбензole и бензоле).

В качестве исследуемых фенолов и бисфенолов были взяты следующие соединения: *n*-изо-пропилфенол (I), $pK_a(H_2O) = 10,25$ (вычислено по формуле $pK_a(H_2O) = 9,92 - 2,23 \sigma$); фенол (II), $pK_a(H_2O) = 9,98$; *n*-хлорфенол (III),

* Нам не удалось исследовать тетрахлорэтановые растворы смесей бисфенолов и фенолов с триэтиламином, так как под действием этого третичного амина очень быстро происходило дегидрохлорирование растворителя.

$pK_{a(H_2O)} = 9,38$; *n*-нитрофенол(IV), $pK_{a(H_2O)} = 7,15$ и бисфенолы 3–5 (таблица).

Оказалось, что все бисфенолы и фенолы образуют с органическими основаниями в растворе Н-комpleксы и дают в ИК-спектре характерную полосу в области $3000\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ со сложной структурой, типичной для Ферми-резонансного взаимодействия (рис. 2, 3). В спектрах растворов пи-

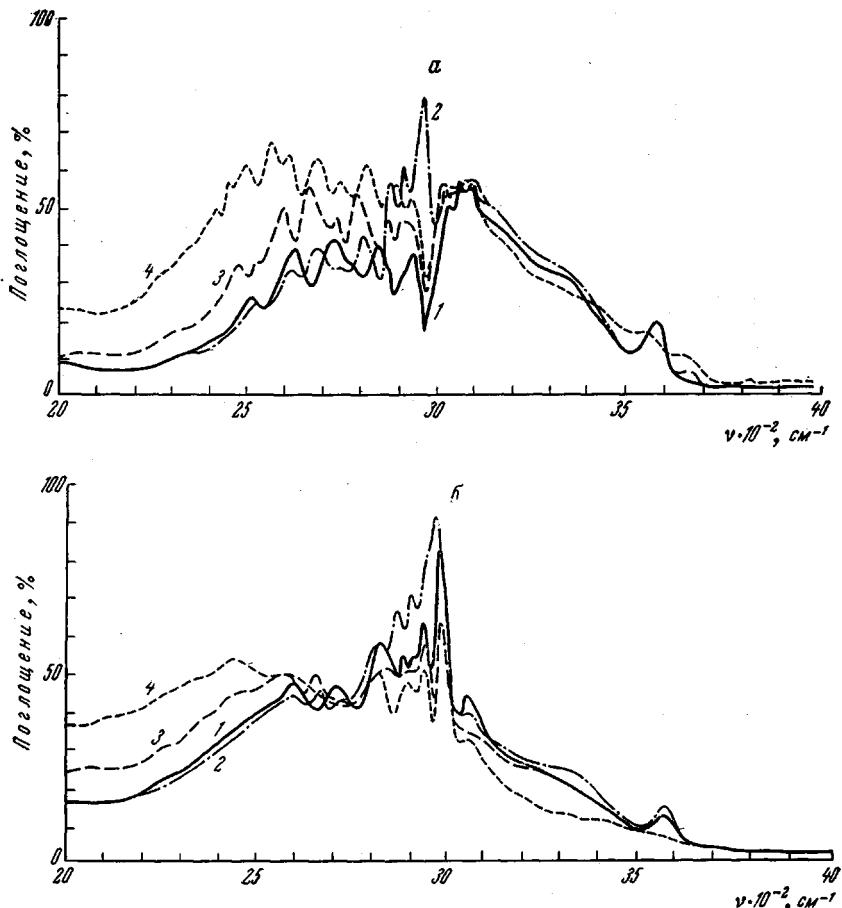


Рис. 3. ИК-спектры равномольных смесей фенолов с пиридином (а) и триэтиламином (б) в растворе в дихлорэтане при концентрации 0,1 (а), 1 моль/л (б):

1 — фенол, 2 — *n*-изо-пропилфенол, 3 — *n*-хлорфенол, 4 — *n*-нитрофенол

ридина и триэтиламина с фенолами I—IV в дихлорэтане наблюдается сдвиг полосы ν_{OH} в длинноволновую область и увеличение интенсивности Ферми-резонансной полосы в ряду I > II > III > IV (рис. 3), что означает рост прочности комплексов фенолов с аминами в указанной последовательности. Интересно отметить, что *n*-нитрофенол с триэтиламином в растворе в дихлорэтане образует такой прочный Н-комплекс, что в спектре мы не наблюдали появления полос свободных гидроксильных групп при разбавлении раствора от 1 до 0,01 моль/л. Это является еще одним доказательством того, что с увеличением кислотности фенола прочность водородной связи возрастает.

Способность третичного амина образовывать комплексы с бисфенолами, хорошо коррелирует с полученными результатами по синтезу полимеров низкотемпературной полиэтерификацией. Так, с одной стороны, полиарилаты с более высоким молекулярным весом и выходом получены только

в том случае, когда реакцию проводили в присутствии сильных оснований (метилдиэтиламин, триэтиламин и др.) [11]. При использовании менее сильных оснований, таких как пиридин, хинолин и др. выход и молекулярный вес полиарилата значительно понижается. С другой стороны, увеличение кислотности бисфенола способствует образованию полиарилатов более высокого молекулярного веса [1].

Таким образом, данные, полученные при исследовании комплексообразования фенолов и бисфенолов с третичными аминами, подтверждают правомерность высказанного нами предположения [1] о том, что в условиях низкотемпературной полимерификации возможно протекание реакции по механизму общего основного катализа.

Выводы

1. Выделены и исследованы комплексы восьми бисфенолов с триэтиламином, имеющие равномольный состав.

2. Показано, что комплексы бисфенолов с триэтиламином, а также растворы смесей фенолов и бисфенолов с органическими основаниями дают в ИК-спектрах полосы поглощения в области $2700-2300 \text{ см}^{-1}$, которые свидетельствуют об образовании Н-связи между гидроксильными группами и основаниями.

3. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения механизма низкотемпературной полимерификации (общий основной катализ).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, **187**, 1297, 1969; С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Ю. И. Перфилов, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2138.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., **A10**, 1329, 1968.
3. T. Gramstad, Acta Chem. Scand., **16**, 807, 1962.
4. Т. Тосио, Т. Ясуси, Ц. Нобую, Японск. пат., 3596, 1964; РЖХим, **15C**, 275, 1966.
5. Н. В. Зубова, Л. Г. Рыжова, О. А. Терехова, Труды Томского Гос. ун-та им. В. В. Куйбышева, **192**, 194, 1968.
6. О. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., **A11**, 1063, 1969.
7. Г. Ротайчик, Л. Собчик, Ж. структ. химии, **6**, 262, 1965.
8. В. В. Коршак, А. П. Кречков, С. В. Виноградова, Н. Ш. Алдарова, В. А. Васнеев, Е. Л. Барапов, М. В. Славгородская, А. И. Тарасов, Т. И. Митайшвили, Реакц. способн. органич. соед., **7**, 286, 1970.
9. J. E. Gordon, J. Organ. Chem., **26**, 738, 1961.
10. А. В. Иогансен, Диссертация, 1968.
11. С. В. Виноградова, Т. И. Митайшвили, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, М. Б. Меламуд, Высокомолек. соед., **A13**, 912, 1971.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF BIS-PHENOLS WITH TERTIARY AMINES UNDER THE CONDITIONS OF LOW-TEMPERATURE POLYCONDENSATION

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, L. I. Komarova,
V. A. Vasnev, T. I. Mitayshvili

Summary

Equimolar complexes of eight bis-phenols with triethylamine have been separated. It has been shown by IR-spectroscopy that hydrogen bonds are formed in the complexes obtained as well as in solutions of phenols and bis-phenols with organic bases.