

УДК 541.64:547.233

ВЛИЯНИЕ ТРИЭТИЛАМИНА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА  
ПОЛИКАРБОНАТОВ В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

*В. В. Коршак, А. П. Крешков, О. В. Смирнова,  
Н. Ш. Алдарова, О. Г. Фортунатов,  
М. В. Славгородская, А. Е. Павлова*

Известно, что высокомолекулярные поликарбонаты могут быть получены в присутствии катализаторов, например третичных аминов, наиболее эффективным из которых является триэтиламин (ТЭА). В предыдущих сообщениях [1—3] было показано, что ТЭА способен одновременно участвовать как в реакциях, приводящих к росту поликарбонатной цепи, так и реакциях, в результате которых рост цепи прекращается. Образование комплекса ТЭА с фосгеном приводит к разложению фосгена и выводу последнего из сферы реакции, чем обусловлен экстремальный характер зависимости молекулярного веса синтезируемого поликарбоната от количества катализатора [1, 3]. Особенно интересным представляется тот факт, что ТЭА способен образовывать с дифенолами трифенилметанового ряда устойчивые комплексные соединения [2], взаимодействие которых с фосгеном в среде органического растворителя и на поверхности раздела фаз в отсутствие щелочи приводит к образованию поликарбонатов. Последнее свидетельствует о высокой реакционной способности образующихся комплексов.

На основании вышесказанного представляет большой интерес изучение условий образования комплексов ТЭА с дифенолами различного строения в системе поликонденсации, выяснение их состава и строения, а также степени участия в образовании поликарбонатной цепи.

## Обсуждение результатов

Для выяснения влияния строения исходных дифенолов на их реакционную способность и условия синтеза поликарбонатов на их основе были определены значения  $pK_a$  исходных дифенолов методом потенциометрического титрования в спирте и диметилацетамиде. Синтез поликарбонатов проводили при условиях, являющихся оптимальными для получения поликарбоната на основе ди-(4-оксифенил)метилфенилметана в среде органического растворителя и описанных ранее в [3]. В качестве растворителя применяли метиленхлорид. Мольное соотношение исходных компонентов (дифенил : фосген : ТЭА) составляло 1 : 1,5 : 3,0. Концентрация дифенола во всех случаях составляла 0,45 моль/л. Во всех опытах определяли выход и удельную вязкость ( $\eta_{уд}$ ) 0,5%-ного раствора образующегося поликарбоната в метиленхлориде. Полученные данные представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что наибольшей  $\eta_{уд}$  обладают поликарбонаты на основе хлорзамещенных дифенолов. В то же время, как следует из данных табл. 1, хлорзамещенные дифенолы обладают наименьшими  $pK_a$  и, следовательно, являются более кислыми по отношению к другим дифенолам представленного ряда. Это увеличение вязкости представляется несколько необычным, так как в случае синтеза поликарбонатов на основе дифенолятов (на поверхности раздела) указанная закономерность имеет обратный характер [4]. Видимо, указанное явление обусловлено тем, что в присутствии ТЭА реакционным центром является не сам дифенол, а комплекс на его основе с ТЭА.

Для исследования условий образования комплексов ТЭА с дифенолами различного строения в растворе нами был выбран метод УФ-спектрофотометрии, являющийся наиболее распространенным в химии комплексных соединений. В качестве растворителя использовали метиленхлорид. Предварительно было установлено для растворов дифенолов в метиленхлориде их подчинение закону Ламберта — Бера. Вследствие близких значений оптических плотностей растворов исходных дифенолов и их комплексов с ТЭА

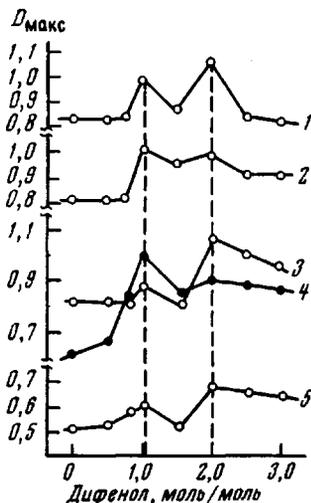


Рис. 1. УФ-спектрофотометрическое определение состава комплексов ТЭА с ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметаном (1); 1,1-ди-(4-окси-3-хлорфенил)циклогексаном (2); ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметаном (3); 4-ди-(4-оксифенил)метилфенилметаном (4) и 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексаном (5). Растворитель — метиленхлорид,  $d = 0,105$  мм

исследование состава образующихся комплексов производили методом мольных отношений [5]. По снятым УФ-спектрам растворов дифенолов и их смесей с ТЭА в метиленхлориде были определены длины волны максимального поглощения, характерные для каждого дифенола, и исследование состава комплексов производили при этих длинах волны. Как следует из данных, полученных при определении состава комплексов, кривые насыщения ТЭА — дифенол в метиленхлориде отвечают нахождению в растворе комплексов двух типов, с мольным соотношением компонентов, равным 1 : 1 и 2 : 1. Этим двум составам соответствуют два пика на кривых насыщения, представленных на рис. 1. Близкие значения оптических плотностей,

Таблица 1

Выход и удельная вязкость поликарбонатов, синтезированных в среде органического растворителя

Дифенол	рK <sub>a</sub> дифенола		Выход полимера, %	η <sub>уд</sub>
	в спирте	в ДММА		
2,2-Ди-(4-оксифенил) пропан	9,25	17,14	91	0,12
2,2-Ди-(4-окси-3-метилфенил) пропан	12,15	16,74	—	—
2,2-Ди-(4-окси-3-хлорфенил) пропан	8,30	14,44	90	0,14
1,1-Ди-(4-оксифенил) циклогексан	10,05	16,81	90	0,10
1,1-Ди-(4-окси-3-метилфенил) циклогексан	10,08	17,42	—	—
1,1-Ди-(4-окси-3-хлорфенил) циклогексан	9,38	13,50	92	0,13
Ди-(4-оксифенил) метилфенилметан	9,17	16,50	94	0,15
Ди-(4-окси-3-метилфенил) метилфенилметан	8,90	15,54	90	0,12
Ди-(4-окси-3-хлорфенил) метилфенилметан	8,67	13,82	89	0,15
Ди-(4-оксифенил) фенилметан	9,89	16,22	91	0,06
Фенолфталеин	8,97	13,41	92	0,16
9,9-Ди-(оксифенил) флуорен	9,46	13,59	83	0,12

\* η<sub>уд</sub> переосажденного полимера при концентрации 5 г/л в метиленхлориде при 25°.

Свойства комплексов дифенолов с ТЭА

Дифенол	T <sub>пл</sub> дифенола, °C	T <sub>пл</sub> комплекса, °C	Элементарный состав *, %				Константа скорости разложения комплекса k · 10 <sup>3</sup> (сек <sup>-1</sup> ) при температуре, °C								Энергия активации разложения, ккал/моль	ΔH <sup>‡</sup> , ккал/моль	ΔS <sup>‡</sup> , кал/моль · град
			C	H	N	Cl	80	90	100	110	120	130	140				
2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан	155—156	78—80	$\frac{77,19}{76,90}$	$\frac{9,22}{9,44}$	$\frac{3,70}{4,26}$	—	—	5,10	7,12	15,35	24,9	—	—	15,5	17,74	—29,40	
2,2-Ди-(4-окси-3-хлорфенил)-пропан **	89—91	118—119	$\frac{62,95}{63,40}$	$\frac{7,49}{7,30}$	$\frac{4,46}{3,52}$	$\frac{17,51}{17,83}$	—	—	4,63	7,25	8,72	14,9	—	10,54	10,54	—41,4	
1,1-Ди-(4-оксифенил)циклогексан	185—186	145—147	$\frac{78,25}{78,00}$	$\frac{9,35}{9,48}$	$\frac{3,53}{3,80}$	—	5,02	6,73	9,25	14,3	—	—	—	10,3	9,31	—41,5	
1,1-Ди-(4-окси-3-хлорфенил)-циклогексан **	145—147	151—153	$\frac{66,48}{66,00}$	$\frac{7,72}{7,50}$	$\frac{3,44}{3,20}$	$\frac{15,74}{16,20}$	—	—	—	—	4,67	9,30	13,5	13,5	12,72	—37,4	
Фенолфталеин **	135—237	102—105	$\frac{74,93}{74,50}$	$\frac{7,18}{6,96}$	$\frac{3,33}{3,34}$	—	—	—	—	2,19	4,19	7,54	14,5	19,9	19,14	—23,3	
Ди-(4-оксифенил)метилфенилметан	186—187	115—117	$\frac{79,84}{79,80}$	$\frac{8,55}{8,44}$	$\frac{2,49}{3,58}$	—	1,7	3,5	8,3	19,0	—	—	—	18,3	17,8	—33,3	
Ди-(4-окси-3-метилфенил)-метилфенилметан **	136,5—137	89—91	$\frac{80,49}{80,05}$	$\frac{9,05}{8,85}$	$\frac{4,08}{3,34}$	—	—	—	8,87	15,6	20,2	—	45,3	12,0	11,24	—12,3	
Ди-(4-окси-3-хлорфенил)-метилфенилметан **	111—112	115—117	$\frac{67,13}{67,20}$	$\frac{6,61}{6,72}$	$\frac{3,10}{3,04}$	$\frac{15,56}{15,43}$	—	—	—	3,59	7,78	15,8	31,5	23,0	22,24	—12,3	
Ди-(4-оксифенил)фенилметан	160—160,5	101—103	$\frac{70,55}{79,50}$	$\frac{8,36}{8,24}$	$\frac{4,23}{3,72}$	—	—	2,72	4,83	10,8	—	—	—	19,1	18,74	—20,1	
9,9-Ди-(4-оксифенил)флуорен **	223—225	175—177	$\frac{87,33}{87,30}$	$\frac{6,25}{5,63}$	$\frac{2,98}{3,20}$	—	—	—	1,79	5,55	12,1	—	39,5	16,8	16,04	—27,4	

\* В числителе найденное среднее значение из двух определений, в знаменателе — вычисленное.

\*\* Комплексы синтезированы впервые.

стей исходных дифенолов и найденных комплексов не позволили определить точное значение констант равновесия комплексов ТЭА с дифенолами различного строения, поэтому мы ограничились качественной характеристикой состава найденных комплексов.

Из насыщенных растворов ТЭА и дифенолов различного строения в органических растворителях нами были выделены и охарактеризованы по ИК-спектрам, элементарному составу и температурам плавления комплексы (табл. 2). Исходя из приведенных ниже ИК-спектров и данных табл. 2, можно предположить существование комплекса дифенол — ТЭА, содержащего компоненты в мольном соотношении 1:1. Последнее хорошо подтверждается данными элементарного анализа (табл. 2).

Для исследования строения выделенных комплексов был использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали с компенсацией в тетрагидроэтане в герметически закрытых кюветах с толщиной слоя 0,279; 0,609 и 1,0 мм. Известно, что сдвиг частоты валентных колебаний гидроксильной группы в сторону длинных волн на несколько сот обратных сантиметров и расширение полосы, наблюдаемое на ИК-спектрах, представляют собой характерные явления, сопровождающие образование водородной связи [6]. При этом частота валентных колебаний гидроксильной группы, выступающей как донор протона, смещается в сторону меньших значений характеристических частот [7].

Для определения строения выделенных комплексов были изучены ИК-спектры модельного соединения, в качестве которого был взят фенол исходных дифенолов, их смесей с ТЭА и выделенных комплексов, представленные на рис. 2—5.

Изучение взаимодействия ТЭА с фенолом показало (рис. 2), что в присутствии ТЭА резко уменьшается интенсивность поглощения свободной гидроксильной группы при  $3600\text{ см}^{-1}$  и происходит сдвиг частоты поглощения гидроксильных групп фенола, участвующих в образовании межмолекулярной водородной связи, из области  $3400\text{—}3500\text{ см}^{-1}$  в сторону больших значений длин волн ( $3150\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ ) с максимумом интенсивности поглощения при  $3250\text{ см}^{-1}$ , что позволяет отнести эту область поглощения к возникновению водородной связи между ТЭА и гидроксильной группой фенола [8]. На этот факт указывает также сдвиг характеристической частоты поглощения связи  $\text{—C—O—}$  для чистого фенола с  $1250$  до  $1280\text{ см}^{-1}$  для раствора фенола в тетрагидроэтане в присутствии эквимольного количества ТЭА. Возникновение группы полос при  $2300\text{—}2700\text{ см}^{-1}$  с высокой интенсивностью поглощения указывает на присутствие аммонийных соединений.

Последнее обусловлено частичной ионизацией комплекса в тетрагидроэтане [9]. Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии ТЭА со всеми дифенолами выбранного ряда, наиболее характерные спектры которого представлены для 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) и ди-(4-оксифенил)метилфенилметана (ДФМ) на рис. 3 и 4. Как следует из этих спектров, для индивидуальных дифенолов и тетрагидроэтане характерны две группы полос поглощения, соответствующих наличию гидроксильных групп:  $3600$  и  $3250\text{—}3550\text{ см}^{-1}$  (с максимумом интенсивности при  $3350\text{ см}^{-1}$  в случае диана и  $3400\text{ см}^{-1}$  в случае ДФМ), характерные для гидроксильных групп, участвующих в образовании водородной связи [8]. Изучение ИК-спектров выделенных комплексов (спектр 3, рис. 3; спектр 2, рис. 4) показало, что для них также характерны две группы полос поглощения в области  $3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ . Первая (узкая) при  $3600\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие свободной ОН-группы. Сдвиг максимума и возрастание интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп чистого дифенола с  $3350$  до  $3150\text{—}3250\text{ см}^{-1}$  для дифенолов, связанных в комплекс, указывает на образование водородной связи между гидроксильной группой дифенола и ТЭА. Последнее подтверждается также возникновением группы аммонийных полос поглощения при  $2300\text{—}2700\text{ см}^{-1}$ , характерных для частичной

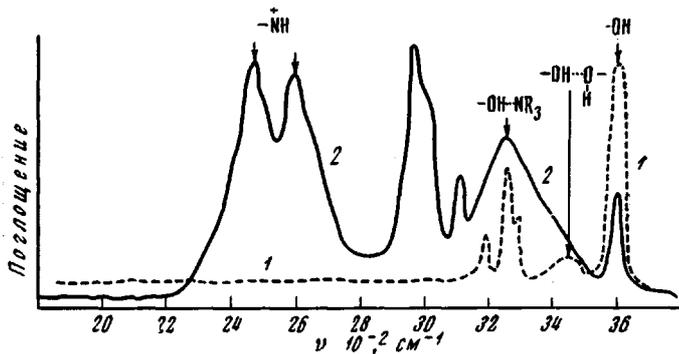


Рис. 2. ИК-спектр фенола (1) и смеси фенол — ТЭА (2) в тетрачлорэтане;  $c = 0,1$  моль/л,  $d = 0,279$  мм

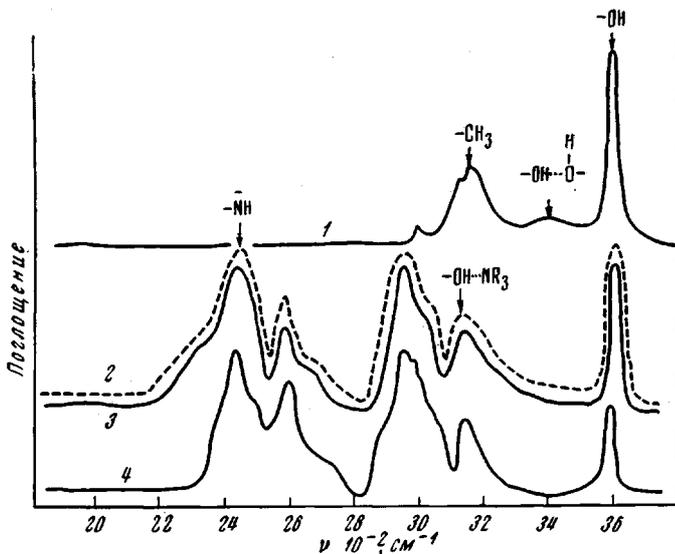


Рис. 3. ИК-спектр 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (1), выделенного комплекса (3) и смеси диан — ТЭА в мольном соотношении 1 : 1 (2) и 2 : 1 (4) в тетрачлорэтане

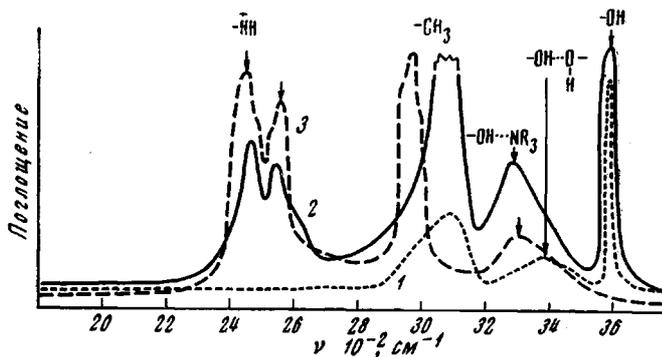


Рис. 4. ИК-спектр ДФМ (1), выделенного комплекса ДФМ — ТЭА (2) и смеси ДФМ — ТЭА в мольном соотношении 2 : 1 (3) в тетрачлорэтане

ионизации комплекса и образования в тетрахлорэтано ионной пары. Полная идентичность спектров смеси дифенол — ТЭА в мольном соотношении 1 : 1 и выделенного комплекса (спектры 2 и 3, рис. 3) подтверждает данные элементарного состава комплексов (табл. 2). Добавление к раствору ДФМ ТЭА в мольном соотношении 2 : 1 приводит к исчезновению полосы поглощения свободной ОН-группы при  $3600\text{ см}^{-1}$  (спектр 3, рис. 4), что подтверждает данные УФ-спектроскопии об образовании двойного комплекса. Однако при изучении комплексов, полученных при равномольном соотношении исходных компонентов, нельзя однозначно ответить на вопрос об их строении, поскольку в ИК-спектрах одновременно присутствуют полосы поглощения, характерные для собственно водородной связи между ОН-группой дифенола и ТЭА, а также полосы поглощения в области  $2300\text{—}2700\text{ см}^{-1}$ ,

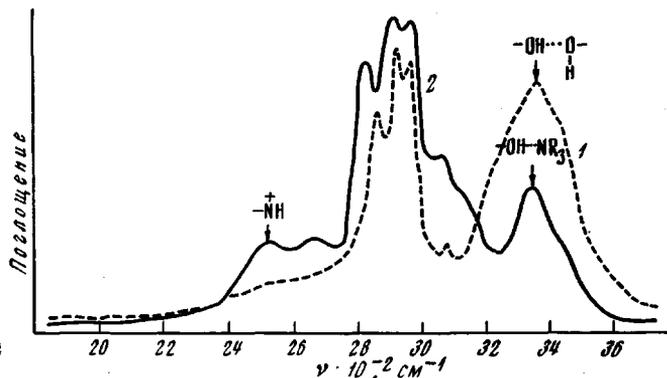
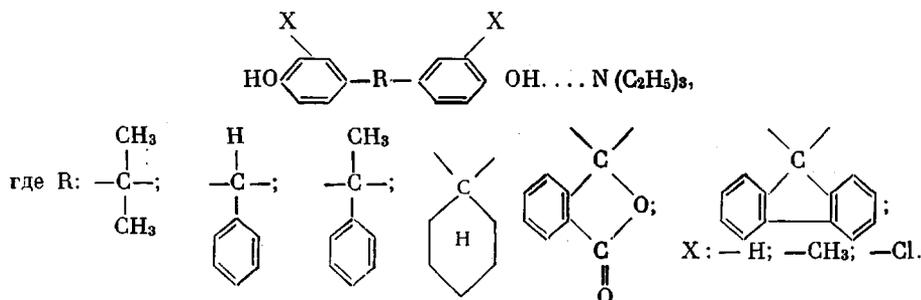


Рис. 5. ИК-спектр диана (1) и выделенного комплекса на его основе (2) в вазелиновом масле

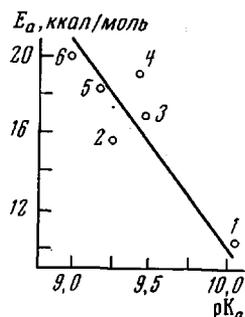
характерные для ионизированной формы комплекса. Поэтому были сняты ИК-спектры выделенных комплексов в жидкой пленке вазелинового масла, т. е. в среде, в которой комплекс заведомо не диссоциирует с образованием ионной пары (рис. 5). Как следует из спектра чистого дифенола (диана) и комплекса на его основе, для последнего характерно наличие свободной ОН-группы дифенола, что подтверждает данные табл. 2 об элементарном составе комплексов. Сдвиг максимума при  $3200\text{ см}^{-1}$ , характерного для межмолекулярной водородной связи гидроксильных групп чистого дифенола, в область более низких значений характеристических частот ( $3130\text{ см}^{-1}$ ) для комплекса указывает на образование водородной связи между ОН-группой дифенола и ТЭА (рис. 5). Наличие на спектрах аммонийной полосы поглощения со слабой интенсивностью при  $2450\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие ионизированной формы. Однако сравнение интенсивностей полос поглощения при  $3130$  и  $2450\text{ см}^{-1}$  позволяет заключить, что выделенные соединения более чем на 90% состоят из комплексов, образованных за счет собственно водородной связи. В этом случае структурную формулу комплекса можно представить в виде



Выделить комплексы с мольным соотношением ТЭА: дифенол, равным 2:1, нам не удалось. Очевидно, это обусловлено малым значением потенциала ионизации второй гидроксильной группы дифенола, что делает возможным существование таких комплексов только в растворе [6]. Как было показано в [2], комплексы дифенолов с ТЭА обладают высокой реакционной способностью и при взаимодействии с фосгеном образуют поликарбонаты как в среде органического растворителя, так и на поверхности раздела фаз в отсутствие щелочи. Поэтому представлялось интересным оценить устойчивость подобных комплексов в зависимости от строения и реакционной способности исходных дифенолов. Оценку кинетической устойчивости комплексов производили манометрическим методом, по скорости выделения ТЭА, входящего в комплекс [2]. Предварительно было установле-

Рис. 6. Зависимость энергии активации разложения комплексов ТЭА с дифенолами от  $pK_a$  исходного дифенола:

1 — 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексан; 2 — 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан; 3 — 9,9-ди-(4-оксифенил)флуорен; 4 — ди-(4-оксифенил)фенилметан; 5 — ди-(4-оксифенил)метилфенилметан; 6 — фенолфталин

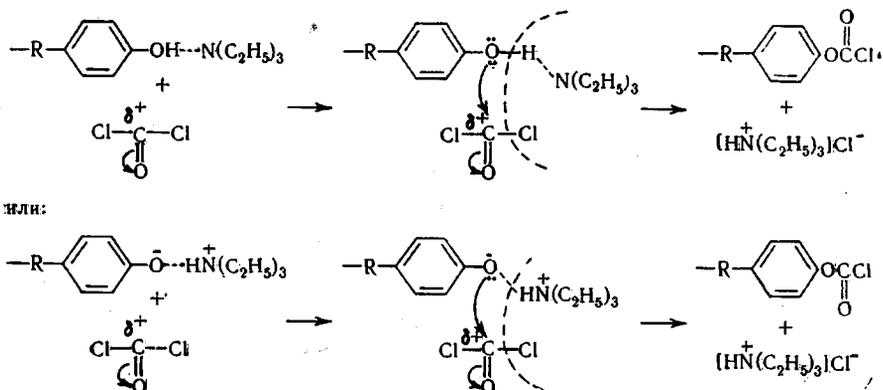


но, что в условиях опыта данная реакция имеет необратимый характер. Было найдено, что разложение комплексов подчиняется закономерностям реакции первого порядка, и зависимость константы скорости от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса. Результаты исследования кинетической устойчивости комплексов представлены в табл. 2. Как следует из принципа линейности свободных энергий [10], логарифм константы равновесия пропорционален свободной энергии реакции. Руководствуясь этим принципом, мы попытались графически выразить зависимость между энергией активации комплекса и логарифмом константы ионизации, определяемой строением исходного дифенола. Как следует из рис. 6, представляющего собой графическое выражение зависимости устойчивости комплекса от строения исходного дифенола, наибольшей устойчивостью обладает комплекс ТЭА с дифенолом,  $pK_a$  которого является наименьшей. Коэффициент корреляции зависимости энергии активации от  $pK_a$  дифенола, определенной в спирте и диметилацетамиде, составляет 0,93 и 0,90 соответственно.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что замена электроноакцепторного фенильного радикала у центрального углеродного атома исходного дифенола на электронодонорную метильную группу (в случае диана) или циклоалифатическое кольцо приводит к понижению кислотности дифенолов, в результате чего устойчивость комплексов на их основе понижается. Увеличение кислотности дифенолов создает более благоприятные предпосылки для образования комплексов и протекания низкотемпературной поликонденсации, что подтверждается данными табл. 1. Как следует из данных табл. 1 и 2, поликарбонаты на основе дифенолов, обладающих высоким значением  $pK_a$  [2,2-ди(4-окси-3-метилфенил)пропана и 1,1-ди-(4-окси-3-метилфенил)циклогексана], комплексы которых с ТЭА в условиях опыта выделить не удалось, также не были получены. Это подтверждает высказанное выше предположение о том, что при синтезе поликарбонатов методом низкотемпературной поликонденсации реакционным центром является комплекс дифенола с ТЭА.

Степень участия комплекса в образовании поликарбонатной цепи можно представить следующим образом. При взаимодействии ТЭА с дифенолом образуется комплекс, который в условиях реакции синтеза поликарбоната

в среде органического растворителя может образовывать ионную пару с участием водорода гидроксильной группы. Нуклеофильная атака комплексом или фенокисным ионом фосгена приводит к образованию новой связи за счет свободной пары электронов кислородного атома дифенола по схеме



Можно полагать, что при синтезе поликарбонатов методом низкотемпературной поликонденсации в присутствии ТЭА определяющим является предлагаемый общеононной механизм каталитического влияния ТЭА, так как нуклеофильный катализ в данном случае исключается вследствие высокой скорости взаимодействия катализатора с фосгеном, приводящим к разложению и выводу последнего из сферы реакции [1, 2].

### Экспериментальная часть

Синтез поликарбонатов проводили методом поликонденсации в среде органического растворителя по методике [3].

Комплексы дифенолов с ТЭА в мольном соотношении 1 : 1 были выделены нами из насыщенных растворов дифенолов с ТЭА в органическом растворителе [2, 11]. К растворам комплексов добавляли *n*-гептан, и смесь оставляли стоять при 20° в течение 20—60 час. Выкристаллизовавшиеся комплексы отмывали *n*-гептаном от избыточного ТЭА и сушили в вакууме при 20°.

Кинетическую устойчивость комплексов определяли манометрическим методом по скорости выделения ТЭА [2]. При расчете константы скорости реакции полученные результаты обрабатывали по методу наименьших квадратов.

УФ-спектры поглощения были сняты на двухлучевом спектрофотометре СФД-2 в метилхлориде в герметически закрытой кювете с толщиной слоя  $105 \cdot 10^{-4}$  см. Спектры снимали с компенсацией.

ИК-спектры выделенных комплексов и смесей системы дифенол — ТЭА снимали с компенсацией в тетрачлорэтано и жидкой пленке вазелинового масла на призме NaCl, KBr и LiF на спектрофотометре UR-10 при 20°.

Константы ионизации исходных дифенолов определяли методом неводного титрования в среде диметилацетамида [12] на приборе ЛПМ-60М и среде этилового спирта на потенциометре ЛПУ-01 при 20°.

### Выводы

1. Показано, что триэтиламин (ТЭА) в реакции синтеза поликарбонатов в среде органических растворителей играет роль не только акцептора хлористого водорода, но и способен взаимодействовать с исходными дифенолами, приводя к образованию комплексов за счет водородной связи с мольным соотношением компонентов 1 : 1 и 2 : 1.

2. Выделены и описаны комплексы ряда дифенолов с ТЭА при мольном соотношении исходных компонентов 1 : 1. Исследована кинетическая устойчивость выделенных комплексов, определены энергии активации и некоторые термодинамические параметры реакции разложения комплексов. Показано, что наибольшей устойчивостью обладают комплексы на основе дифенолов с наименьшими значениями  $pK_a$ .

3. Предложен механизм каталитического действия ТЭА в процессе синтеза поликарбонатов в среде органического растворителя при комнатной температуре.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
10 XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., **A10**, 1505, 1968.
2. О. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., **A11**, 1069, 1969.
3. О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Т. Ю. Калашникова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., **A14**, 1320, 1972.
4. С. Б. Ерофеева, Диссертация, 1964.
5. В. Б. Колычев, В. И. Пармонова, Сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, изд-во «Химия», 1964, стр. 46.
6. М. Д. Соколов, Успехи физич. наук, **57**, 205, 1955.
7. М. Тичи, Успехи органической химии, изд-во «Мир», т. 5, 1963, стр. 117.
8. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
9. Н. Ваба, А. Matsuяama, Н. Kokubun, J. Chem. Phys., **41**, 895, 1964.
10. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.
11. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Авт. свид. 262907, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 7.
12. М. В. Славгородская, Н. Ш. Алдарова, Сб. научно-технической конференции МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, стр. 25.

#### EFFECT OF TRIETHYLAMINE ON THE SYNTHESIS OF POLYCARBONATES IN ORGANIC SOLVENT MEDIUM

*V. V. Korshak, A. P. Kreshkov, O. V. Smitrnova, N. Sh. Aldarova,  
O. G. Fortunatov, M. V. Slavgorodskaya, A. E. Pavlova*

#### Summary

A study has been made of the interaction of triethylamine with bis-phenols during synthesis of polycarbonates in the organic solvent medium. It is shown that triethylamine not only acts as acceptor of hydrogen chloride, but also is capable of interaction with starting bis-phenols to form complexes through hydrogen bonds with the molar ratio of the components 1:1 and 1:2. The 1:1 complexes of several bis-phenols with triethylamine have been isolated and described. Their kinetic stability has been studied and the activation energy and some thermodynamic parameters of their decomposition have been determined. It is shown that among the complexes synthesized, the most stable are those based on bis-phenols with the least  $pK_a$  values. A mechanism is suggested of the catalytic action of triethylamine during synthesis of polycarbonates in organic solvent at room temperature.