

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 6

УДК 541.64:542.954

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

*B. B. Коршак, C. B. Виноградова, B. A. Васнецов,
A. I. Тарасов*

Изучена кинетика взаимодействия дихлорангидрида терефталевой кислоты с *пара*-замещенными фенолами и трех бисфенолов (гидрохинон, 4,4'-диоксидифенилоксид, 4,4'-дифенилол-2,2-пропан) с хлорангидридами *пара*-замещенных бензойных кислот. Реакцию проводили в присутствии триэтиламина в диоксане при 30°. Найдено, что активности первой и второй групп бифункциональных мономеров зависят от строения мостикового звена и природыmonoфункционального соединения. Так, в случае дихлорангидрида терефталевой кислоты с ростом кислотности фенола относительная активность второй COCl-группы возрастает. На основе результатов кинетических исследований рассчитаны степени неупорядоченности сополиэфиров, величины которых хорошо совпадают с величинами степеней неупорядоченности, найденными экспериментально.

При исследовании поликонденсационных процессов часто возникает вопрос о реакционных способностях первой и второй групп бифункциональных соединений, используемых для получения полимеров. В литературе имеется очень мало экспериментальных данных по активностям таких мономеров.

В частности, в области неравновесной поликонденсации полученные результаты охватывают главным образом реакции, приводящие к образованию полиамидов [1—3].

В данной работе в условиях реакции ацилирования, моделирующей акцепторно-катализитическую полиэтерификацию, определены константы скорости первой и второй функциональных групп трех бисфенолов и дихлорангидрида терефталевой кислоты.

Моноацинированные производные бисфенолов получали по следующей методике: в 10—15%-ный раствор бисфенола в пиридине при 40° в течение 15 мин. вводили 50%-ный раствор соответствующего хлорангидрида в диоксане. Мольное соотношение бисфенола и хлорангидрида составляло 1:1. Перемешивание смеси заканчивали через 2 часа, после чего продукты реакции высаживали из раствора водой. Моноацильное производное очищали многократной перекристаллизацией из смеси этанол : вода = 3 : 5 (об.).

При перекристаллизации нерастворимое в данной смеси диацильное производное отфильтровывали (бисфенолы хорошо растворимы в смеси этанол — вода). Полноту разделения продуктов реакции контролировали тонкослойной хроматографией на пластинах «Силуфор-УФ-254» (элюент — бензол:хлороформ:этанол = 15:1:1 (об.)) при проявлении хроматограмм в УФ-свете.

Хлорангидриды моноэфиров терефталевой кислоты синтезировали следующим образом. В 10—15%-ный раствор дихлорангидрида терефталевой кислоты в бензоле при 40° в течение 15 мин. добавляли раствор фенола (10%) и триэтиламина (10%) в бензоле. Мольное соотношение исходных реагентов составляло 1:1:1. Реакцию продолжали 30 мин. при перемешивании в инертной атмосфере, после чего солянокислый триэтиламин отфильтровывали и полученные продукты высаживали *n*-гексаном. Хлорангидрид моноэфира терефталевой кислоты очищали многократной перекристаллизацией из *n*-гексана, контролируя этот процесс тонкослойной хроматографией на «Силуфор-УФ-254», элюент — бензол:хлороформ:*n*-гептан = 4:4:1 при проявлении хроматограмм в парах иода и в УФ-свете.

Значения R_f и температуры плавления полученных соединений приведены в табл. 1; данные элементного состава полученных соединений хорошо соответствуют вычисленным значениям. Для кинетических исследований использовали ИК- и УФ-спектроскопию [5]. Константы скорости первой группы бифункционального соединения определяли по начальным скоростям с учетом поправки на симметрию ($k_3'/2$) [6].

Константы скорости второй группы были найдены для взаимодействияmono-замещенного бифункционального соединения с фенолами или хлорангидридами.

Таблица 1
Константы моноацилированных производных бисфенолов
и хлорангидридов моноэфиров терефталевой кислоты

Формула	R_f^*	Т. пл., °C
<chem>Oc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)O</chem>	0,250	130—131
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)O</chem>	0,216	134—135
<chem>CCc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)O</chem>	0,364	129—130
<chem>Clc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)O</chem>	0,352	170—171
<chem>Oc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)O</chem>	0,217	162—163 (163 [4])
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)O</chem>	0,294	192—193
<chem>Oc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)C(C)(C)c3ccc(cc3)O</chem>	0,363	130—131
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)C(C)(C)c3ccc(cc3)O</chem>	0,397	174—175
<chem>Oc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccccc3</chem>	0,243	85—86
<chem>CCc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccccc3</chem>	0,244	84,5—85,5
<chem>Clc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccccc3</chem>	0,250	111—112
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccccc3</chem>	0,093	126—127

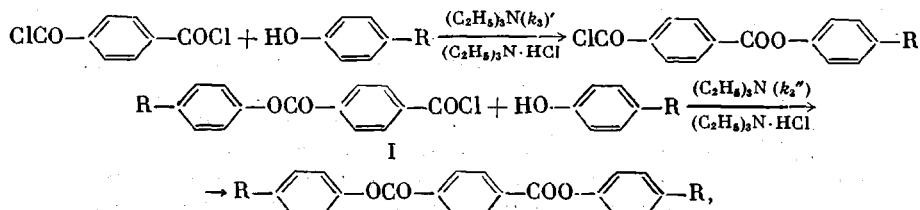
* R_f гидрохинона — 0,051, 4,4'-диоксидифенилоксида — 0,073; 4,4'-дифенилол-2,2-пропана — 0,080; дихлорангидрида терефталевой кислоты — 0,405.

В случае бисфенолов константы скорости ацилирования их первой и второй групп OH были определены также по методу Фроста [7].

Оба метода показали хорошее совпадение результатов.

Сополизфирьи получены следующим образом. В раствор бисфенола (0,0025 моля) и дихлорангидрида терефталевой кислоты (0,005 моля) в диоксане при 30° вводили триэтиламин (0,01 моля). Через 30 мин. добавляли гексаметиленгликоль (0,0025 моля) и реакцию проводили еще 1 час. Сополимеры высаживали из реакционной среды этанолом, промывали водой и этанолом и высушивали при 40—60° в течение 15—20 час.

Уравнение реакции бифункционального соединения с монофункциональным на примере взаимодействия дихлорангидрида терефталевой кислоты с фенолами имеет вид



где $R=CH_3$, H , Cl , NO_2 ; k_3' и k_3'' — константы скорости реакции дихлорангидрида и хлорангидрида моноэфира терефталевой кислоты с фенолами.

Результаты кинетических исследований реакций, приведенные в табл. 2, позволяют заключить, что константы скорости первой и второй группы $COCl$ заметно зависят от строения ацилируемого фенола. Отношение указанных

Таблица 2

Результаты кинетического исследования взаимодействия дихлорангидрида терефталевой кислоты с фенолами в присутствии триэтиламина (Диоксан, 30°)

R в $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	pK_a в ДМСО [8]	k_3'	k_3''	$x = \frac{k_3'}{2k_3''}$
		$\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$		
CH_3	14,4	23 ± 2	$4,7 \pm 0,3$	2,46
H	13,7	20 ± 1	$6,8 \pm 0,8$	1,49
Cl	12,7	34 ± 2	15 ± 1	1,42
NO_2	10,1	96 ± 5	62 ± 3	0,78

Таблица 3

Результаты исследования кинетики ацилирования бисфенолов хлорангидридами *пара*-замещенных бензойных кислот в присутствии триэтиламина (Диоксан, 30°)

R в $R-\text{C}_6\text{H}_4-COCl$	k_3'	k_3''	$x = \frac{k_3'}{2k_3''}$
	$\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$		
Гидрохинон			
H	$0,80 \pm 0,08$	$0,34 \pm 0,04$	1,18
NO_2	48 ± 5	21 ± 1	1,13
<i>4, 4'</i> -Диоксидифенилоксида			
CH_3	$0,44 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,02$	1,03
H	$0,86 \pm 0,09$	$0,40 \pm 0,03$	1,07
Cl	$3,1 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$	1,01
NO_2	73 ± 5	37 ± 2	0,99
<i>4, 4'</i> -Диоксидифенил-2,2-пропан			
H	$0,52 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,04$	1,00
NO_2	38 ± 2	18 ± 1	1,04

констант x не остается постоянным, а убывает с ростом кислотности фенола. Это явление, по-видимому, обусловлено тем, что увеличение электроноакцепторного характера заместителя R повышает реакционную способность I. В том случае, когда $R=NO_2$, активность второй группы $COCl$ даже начинает превышать реакционную способность первой группы в дихлорангидриде терефталевой кислоты ($x<1$). Таким образом, экспериментально показано, что реакционная способность второй группы бифункционального мономера может быть выше реакционной способности его первой группы.

Наряду с дихлорангидридом терефталевой кислоты были проведены кинетические исследования реакций ацилирования трех бисфенолов хлорангидридом *пара*-замещенных бензойных кислот в присутствии триэтиламина (табл. 3). Оказалось, что при ацилировании гидрохинона активность второй группы OH несколько уменьшается, после того как первая вступит в реакцию. В случае же *4,4'*-диоксидифенилоксида и *4,4'*-диоксидифенил-2,2-пропана отношение констант скоростей первой и второй гидроксильных групп имеет практически одну и ту же величину ($x \sim 1$), которая не

зависит от строения ацилируемого агента. Интересно отметить тот факт, что и для гидрохинона при переходе от бензоилхлорида к *n*-нитробензоилхлориду сохраняется постоянство α , тогда как для дихлорангидрида терефталевой кислоты замена фенола на *n*-нитрофенол приводит к значительному уменьшению α (табл. 2).

Таблица 4

Результаты кинетических исследований проводимости полярных эффектов через сложноэфирную связь (Диоксан, 30°)

R_B	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	k_3 , $\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$	$k_3^{\text{NO}_2}/k_3^{\text{H}}$	π'
H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-$	$0,34 \pm 0,04$		
H	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-$	$0,50 \pm 0,04$	1,5	0,12
$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCO}$	H	$6,8 \pm 0,8$		
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}$	H	$16,3 \pm 0,8$	2,4	0,22

Таблица 5

Строение сополиэфиров, получаемых постадийной акцепторно-катализитической полимеризации в присутствии триэтиламина (Диоксан, 30°)

R_B	R	α	B	
			найдено	вычислено
CH_3-		2,46	1,28	1,33
NO_2-		0,78	0,93	0,91

Можно было предположить, что причина такого явления заключается в хорошей проводимости влияния заместителя через группу $-\text{OCO}-$ в $R-\text{OCO}-$ в $R-\text{OCO}-$ и в худшей передаче этого влияния через группу $-\text{COO}-$ в $R-\text{COO}-$. Для подтверждения этого предположения были определены константы скорости реакции между исходными соединениями (табл. 4). Расчет трансмиссионных факторов π' для мостиковых групп $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ и $-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ показывает, что передача полярных эффектов в первом случае действительно в 1,8 раза интенсивнее, чем во втором (π' равны 0,22 и 0,12 соответственно). Подобное различие в проводимости сложноэфирной группы было замечено нами и ранее при исследовании методом ЯКР-Cl³⁵ *пара*-замещенных *n*-хлорфенилбензоатов и фениловых эфиров *n*-хлорбензойной кислоты [9].

Представляло интерес использовать результаты кинетического исследования реакций бифункциональных соединений для оценки строения сополиэфиров, получаемых на их основе. Ранее были опубликованы данные, согласно которым строение сополимеров зависит от отношения константы скоростей взаимодействия функциональных групп интермономера [10, 11]. Для проверки этого предположения методом ЯМР-Н¹ определяли степень неупорядоченности B сополиэфиров [12], синтезированных постадийной поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты с *o,o'*-диметил- или *o,o'*-динитрозамещенными 4,4'-difенил-2,2-пропана и гексаметиленгликолем [10]. В соответствии с результатами кинетических исследований можно было предполагать, что в случае диметилпроизводного бисфенола активность второй группы $-\text{COCl}$ интермономера будет уменьшаться, а в случае динитропроизводного — возрастать (табл. 2). Действительно оказалось, что использование на первой стадии *o,o'*-диметил-4,4'-дифе-

нилолпропана образуется сополиэфир с $B>1$. Если сначала вводить в реакцию o,o' -динитро-4,4'-дифенилолпропан, то образуется сополимер с $B<1$.

Величины степени неупорядоченности сополимеров, найденные экспериментально и вычисленные в соответствии с опубликованными ранее данными [11], близки между собой (табл. 5). Это указывает на применимость данных кинетических исследований для определения строения сополимеров, получаемых неравновесной сополиконденсацией в растворе.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Курицын, В. М. Курицына, Ж. орган. химии, 8, 1469, 1972.
2. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 2028, 1972.
3. Н. К. Воробьев, Л. Н. Смирнова, Е. А. Чижова. Химия и химич. технология, 14, 965, 1971.
4. L. W. A. Meyer, W. M. Gearhart, Industr. and Engng Chem., 43, 1585, 1951.
5. В. В. Коршак, В. А. Васнеев, С. В. Богатков, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, Реакцион. способн. органич. соед., 10, 375, 1973.
6. S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5151, 1958.
7. A. Frost, R. Pirson, Kinetics and Mechanism, New York — London, 1962.
8. А. П. Крешков, Н. Ш. Алдарова, А. И. Тарасов, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, М. В. Славгородская, Т. И. Митайшвили, В. В. Коршак, Реакцион. способн. органич. соед., 7, 279, 1970.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Е. В. Брюхова, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 681.
10. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., Б15, 470, 1973.
11. С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., А16, 1125, 1974.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.