

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 541.64 : 547.561 : 543.953

## МЕХАНИЗМ ИНИЦИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛОВ

*Б. М. Хлебников, Б. И. Юдкин*

Исследовано влияние лигандного состава и донорно-акцепторных свойств катализитического комплекса меди на его активность в реакции окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола. Установлено, что реакция протекает внутри катализитического комплекса. Для проявления катализитических свойств комплекс должен иметь возможность координировать кислород и 2,6-диметилфенол. Предложен механизм окислительной поликонденсации с участием промежуточного двухъядерного пероксо-комплекса, который позволяет объяснить экспериментальные данные.

В литературе имеется немало данных относительно механизма образования полиариленовых эфиров из фенолов [1, 2]. Наиболее полно исследован процесс роста цепи [3, 4], однако данных по механизму инициирования, участию катализитического комплекса в процессах роста и обрыва цепи явно недостаточно для составления полной картины механизма окислительной поликонденсации фенолов. В настоящей статье изложены данные по исследованию механизма окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола.

Исследовали 2,6-диметилфенол (фирмы «Aldrich Chemical Co, Inc») с содержанием основного вещества 99,9%. CuCl (ч.д.а.) очищали 3%-ной HCl. Хелаты меди синтезировали по методикам [5–8]. Пиридин сушили твердой щелочью и перегоняли в присутствии окиси кальция; т. кип. 115°. Винильные соединения (ч. или ч.д.а.) использовали после предварительной дистилляции. Реакцию проводили в ампулах при встряхивании. Расход кислорода в процессе реакции определяли газовой бюреткой. Полимер после реакции высаживали подкисленным метанолом, фильтровали, промывали ацетоном в аппарате Сокслета и сушили при 100°/10 тор в течение 2 суток.

Характеристическую вязкость растворов полимера в бензole определяли при 25° по методике [9].

Общепринятый механизм реакции окислительной поликонденсации фенолов предполагает окисление фенокси-иона двухвалентной медью, а затем регенерацию катализатора вследствие окисления образовавшейся одновалентной меди кислородом [3]. Однако значения электроотрицательностей фенолов и двухвалентной меди составляют соответственно 3,0–3,2 и 2,0 [10], что дает основание критически относиться к возможности окисления фенолов двухвалентной медью.

В подтверждение существующей схемы обычно приводят пример образования полимера в среде инертного газа в присутствии свежеокисленной однохлористой меди [11]. Как было показано Хидекелем и сотр. [12], окисление однохлористой меди в присутствии пиридина приводит к образованию полиядерного комплекса ( $3\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$ ), содержащего активный кислород, способный окислять фенокси-ионы в фенокси-радикалы. Комpleксы двухвалентной меди в тех же условиях не катализируют реакцию в отсутствие кислорода [11]. Основная соль двухвалентной меди, полученная не окислением одновалентной меди, а обработкой  $\text{Cu}^{2+}$  соответствующим количеством щелочи, не катализирует реакцию в инертной среде при

25° длительное время (по нашим данным, до 7 суток), хотя в атмосфере кислорода реакция завершается за 10–15 мин. Кроме того, с усилением электродонорной способности лигандов каталитическая активность комплексов меди увеличивается, хотя окислительная способность центрального иона при этом понижается [13].

Все эти факты дают основание полагать, что кислород принимает непосредственное участие в генерации свободных радикалов, т. е. промежуточный комплекс должен иметь в своем составе кислород, катализатор и мономер.

Окислительная поликонденсация фенолов — радикальный процесс [14, 15], однако типичные акцепторы свободных радикалов реакцию не ингибируют (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние добавок акцепторов (A) свободных радикалов на ход реакции окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола**

(CuCl, пиридин,  $[M]=0,8$  моль/л,  $c_{\text{кат}}=0,1$  моль/л, 30°, 1 час,  
 $P_{\text{O}_2}=1$  ат)

Акцептор	A, %	$v \cdot 10^{-2}$ , моль/л·мин	$[\eta]$ , дл/г (25° C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Выход полимера, %
Стирол	0	6,6	0,51	78
	10	7,0	0,55	77
	20	8,0	0,58	79
Метилметакрилат	0	6,6	0,51	78
	10	6,5	0,67	83
	40	10,0	0,73	82

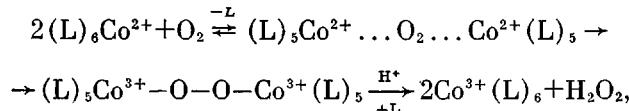
Это свидетельствует о внутрикомплексном характере процесса инициирования и роста цепи. Рост цепи происходит по хинол-эфирному механизму [3], который подтвержден многочисленными экспериментальными данными. По этому механизму процесс роста осуществляется при взаимодействии двух фенокси- или макрорадикалов. Так как инициирование и рост цепи идут внутрикомплексно, то промежуточный комплекс должен содержать два фенокси- или макрорадикала, которые могут координироваться одним или двумя центральными ионами. В последнем случае промежуточный комплекс должен быть по крайней мере двухъядерным. Литературные данные [9] показывают, что подлинными катализаторами являются комплексы основных солей.

Реакция в присутствии средних солей идет более медленно и сопровождается индукционным периодом. Повышенную активность основных солей можно объяснить тем, что гидроксильный ион замещается фенолят-ионом легче, чем анионы кислот. Процесс образования фенолята меди является необходимой стадией в катализе реакции окислительной поликонденсации. Хелаты меди, у которых центральный ион блокирован лигандами, образующими прочную связь с центральным ионом (хелаты на основе 8-оксихинолина, глиоксима и этилендиамина) реакцию не катализируют.

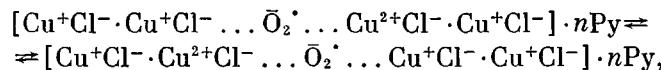
В то же время при использовании хелатов ацетоуксусного эфира и салицилового альдегида образуются полимеры  $[\eta]=0,20-0,29$  дл/г (табл. 2).

По мере понижения устойчивости хелатов каталитическая активность их увеличивается. Если в качестве катализатора вместо соответствующего хелата взять смесь равномольных количеств соли меди и этилендиамина, то каталитическая активность такой системы проявляется довольно четко ( $[\eta]=0,13$  дл/г; выход полимера 65%; условия синтеза те же, что и в табл. 2). В этом случае, по-видимому, в реакционной смеси присутствует часть комплексов с одним лигандом, которые и катализируют реакцию. У соединений меди, способных присоединить два фе-

нолят-иона (например, у гидроокиси меди), каталитическая активность не проявляется. Следовательно, можно предполагать, что в реакции окислительной поликонденсации участвуют ионы меди, содержащие по одному фенокси-иону. В таком случае в состав промежуточного комплекса должны входить кислород и два комплексных фенолята меди. Структуры подобного состава известны и подробно рассмотрены на примере  $\mu$ -пероксокомплексов кобальта [16]. Образование  $\mu$ -пероксокомплексов происходит через стадию предварительной координации кислорода

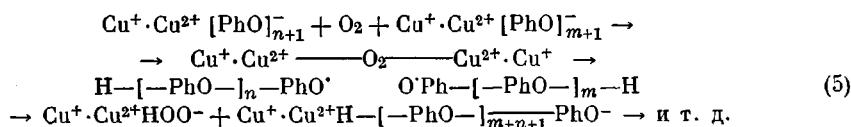
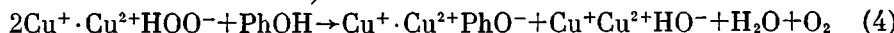
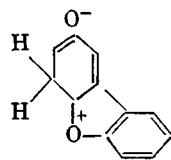
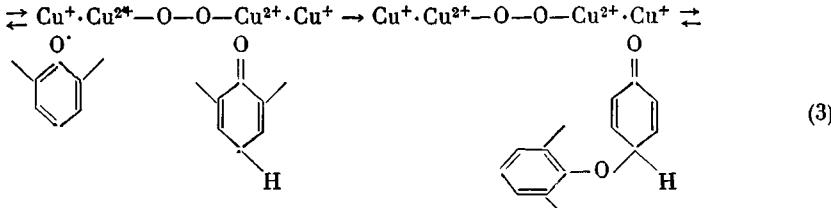
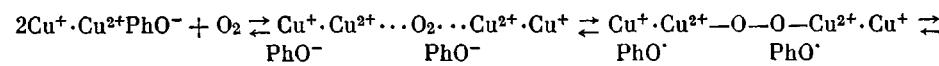
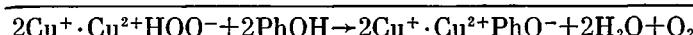
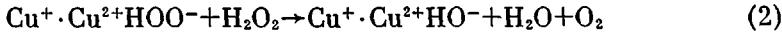
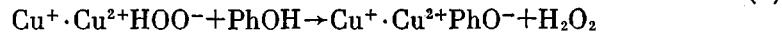
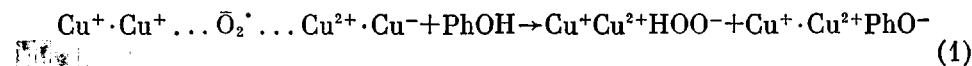


где L – азотсодержащий лиганд. В присутствии протонов комплекс легко распадается с получением одноядерного комплекса. Можно предположить, что оксигенированный комплекс меди ( $3Cu^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $O_2$ ), исследованный Хидекелем и сотр. [12], имеет аналогичную структуру. Учитывая склонность хлористой меди к димеризации, можно предположить следующую структуру:



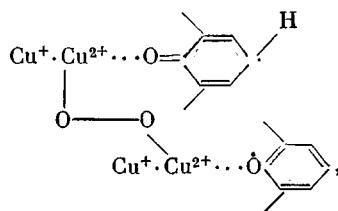
где Py – пиридин.

Образование полимера на этом комплексе в отсутствие кислорода можно представить следующей схемой (PhOH – 2,6-диметилфенол):



Ориентация «голова к хвосту» в предложенной схеме реакции может осуществляться за счет того, что комплексы, связанные с пероксидной

группой, смещены относительно друг друга на величину расстояния связи O—O [16]



что должно затруднять образование дифенохинона. Преимущественное образование дифенохинона происходит тогда, когда применяются катализаторы, способные координировать на одном центральном ионе два феноксиона [17]. При этом создаются условия для образования C—C-связи.

С точки зрения влияния электронодонорных свойств лигандов на активность центрального иона в реакции окислительной поликонденсации

Таблица 2

**Окислительная поликонденсация 2,6-диметилфенола в присутствии хелатов двухвалентной меди**  
([M]=0,3 моль/л, c<sub>кат</sub>=0,038 моль/л, пиридин, P<sub>O<sub>2</sub></sub> — атмосферное, 3 часа)

Хелаты	pK <sub>a</sub>	T, °C	[η], д.л/г	Выход полимера, %
Ацетилацетон	17,10	30	—	—
		60	—	5,5
Ацетоуксусный эфир	14,90	30	0,20	—
		60	0,16	16,3
Салициловый альдегид	13,31	30	0,20	47,8
		60	0,29	59,5

можно объяснить причины обрыва цепи. Так как в состав комплекса входит растущий макроион, то обрыв цепи можно объяснить понижением восстановительных свойств комплекса вследствие ослабления электронодонорных свойств макроиона по мере роста цепи, поскольку другие лиганды в комплексе процессе реакции не претерпевают изменений. Электронодонорные свойства макроионов могут ослабляться по мере роста молекулярной массы, как за счет делокализации электронов функциональной группы, так и за счет появления в блоках сопряжения, связанных с функциональными группами, электронно-акцепторных заместителей, образующихся за счет окисления боковых метильных групп.

Во всяком случае скорость реакции окислительной поликонденсации при использовании в качестве исходных продуктов цепей с различным числом звеньев падает в ряду: мономер > димер > тример > олигомер [18], что никак нельзя объяснить наличием пространственных затруднений, которые могли бы дезактивировать функциональную группу, дезактивацией катализатора или влиянием низкомолекулярных продуктов реакции. Если бы активность концевых функциональных групп у молекул с разными молекулярными массами оставалась неизменной, то был бы невозможен рост цепи. Вследствие одинаковой склонности к расщеплению молекул с разным числом звеньев установилось бы равновесие на уровне мономер — димер. Прочность связи лиганд — центральный ион при прочих равных условиях находится в зависимости от электронодонорных свойств лиганда. Чем лучшим донором является лиганд, тем более прочные комплексы он образует с центральным ионом.

Делокализация электронов концевой функциональной группы должна привести к ослаблению электронодонорных свойств макромолекулы. Проч-

ность связи макрорадикал — центральный ион будет ослабляться тем больше, чем выше молекулярная масса цепи. Поэтому при наличии двух макрорадикалов в составе промежуточного комплекса более подвижным будет макрорадикал, имеющий большую молекулярную массу. По хинол-эфирному механизму атакующий макрорадикал растет, а атакуемый подвергается разборке.

Так как высокомолекулярный радикал имеет большую подвижность, то роль атакующего (т. е. растущего) принадлежит ему. Низкомолекулярный радикал, в большей степени фиксированный на центральном ионе, подвергается разборке.

Процесс роста цепи прекращается, когда вследствие делокализации электронов функциональной группы и накопления окисленных метильных групп в блоке сопряжения, примыкающем к функциональной группе, макроион становится неспособным к превращению в макрорадикал. Это предположение подтверждается также тем фактом, что фенолы, имеющие в орто-положении электроноакцепторные заместители, не вступают в реакцию окислительной поликонденсации.

Новосибирский филиал Охтинского  
научно-производственного объединения  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
10 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новые поликонденсационные полимеры, под ред. З. А. Роговина, П. М. Валецкого, «Мир», 1969, стр. 130.
2. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 1170, 1968.
3. H. L. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. Organ. Chem., 31, 549, 1966.
4. E. J. McNelis, J. Organ. Chem., 31, 1255, 1966.
5. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препаративные методы химии полимеров. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 208.
6. R. Belford, A. E. Martell, M. Calvin, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 11, 1956.
7. E. West, R. Riley, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 295, 1958.
8. J. Nakagawa, S. Mizuchima, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 589, 1955.
9. S. Staffin, C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
10. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд-во СО АН СССР, 1962, стр. 65 и 141.
11. T. Eishun, K. Masao, N. Hiroyuki, Makromolek. Chem., 151, 235, 1972.
12. Труды конференции по механизму и кинетике ферментативного катализа, Изд-во АН ЛатвССР, 1964, стр. 244.
13. T. Arakava, S. Miamoto, Koguo Kagaki Zassi, 72, 1739, 1969.
14. А. А. Берлин, М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 25.
15. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б10, 254, 1968.
16. Структура и связь, под ред. А. П. Пурмаля, «Мир», 1969, стр. 288.
17. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 2479, 1968.
18. G. F. Endres, J. J. Kwiatek, J. Polymer Sci., 58, 593, 1962.