

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1977

УДК 541.64 : 547.39

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ
ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ
ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А.,
Кешелава М. Г., Джанашвили М. М., Гвоздева Л. Н.*

Акцепторно-катализитической полиэтерификацией синтезированы стереорегулярные полиарилаты на основе дихлорзамещенных исходных соединений (бисфенилов и дихлорангидридов). На примере полиарилатов *bis*-(3-хлор-4-оксифенил)-2,2-пропана и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот показано, что на фиксацию поворотных (транс-коидно-дигоидных) изомерных форм бисфенольного остатка оказывают влияние такие факторы, как строение кислотного компонента звена и третичного амина. Синтезированы стереорегулярные полиарилаты, содержащие регулярные последовательности поворотных изомерных форм кислотного фрагмента звена. Установлено, что на формирование стереорегулярных полиарилатов *o,o'*-дихлорзамещенных *n,n'*-диарилалкандикарбоновых кислот оказывает влияние расположение карбонильных групп сложноэфирной связи относительно заместителей диарилалканового фрагмента.

Как уже сообщалось ранее [1-4], акцепторно-катализитическая полиэтерификация открывает большие возможности для синтеза стереорегулярных поликонденсационных полимеров нового типа, когда формирование стереотактических макромолекул происходит непосредственно в процессе поликонденсации. Однако опубликованные немногочисленные данные по синтезу стереорегулярных макромолекул указанного типа не давали надлежащего представления о механизме и закономерностях формирования таких макромолекул.

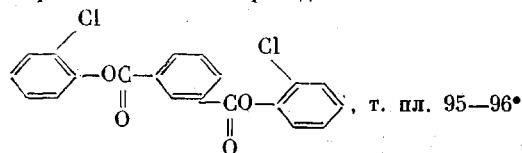
В этом отношении особо важное значение приобретает установление характера зависимости пространственной микроструктуры полимеров от строения исходных мономеров, в частности строения дихлорангидридов дикарбоновых кислот и условий проведения поликонденсации. Большой интерес представляет также определение зависимости свойств полимеров от степени регулярности их пространственной микроструктуры. Выяснению указанного и посвящена настоящая работа.

Исходные соединения и растворители были очищены по известным методикам и имели константы, соответствующие литературным данным.

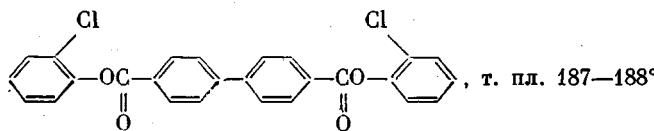
Дихлорангидриды *bis*-(3-хлор-4-карбоксифенил) метана и *bis*-(3-хлор-4-карбоксифенил)-2,2-пропана были получены по разработанной нами методике [5].

Ди-*o*-хлорфениловые эфиры дикарбоновых кислот получали методом акцепторно-катализитической этерификации из *o*-хлорфенола и соответствующих дихлорангидридов дикарбоновых кислот в ацетоне в присутствии триэтиламина при комнатной температуре и эквивалентном соотношении исходных соединений.

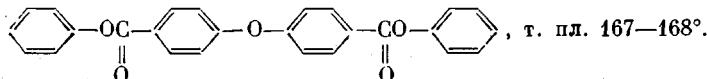
Данные элементного анализа и температуры плавления полученных ди-*o*-хлорфениловых эфиров дикарбоновых кислот приведены ниже.



Найдено, %: C 62,25; H 3,19; Cl 18,00. $C_{20}H_{14}O_5Cl_2$. Вычислено, %: C 62,02; H 3,19; Cl 18,35.



Найдено, %: C 67,12; H 3,52; Cl 15,19. $C_{26}H_{16}O_4Cl_2$. Вычислено, %: C 67,39; H 3,46; Cl 15,34.



Найдено, %: C 65,10; H 3,55; Cl 14,31. $C_{26}H_{16}O_5Cl_2$. Вычислено, %: C 65,14; H 3,34; Cl 14,82.

3,3'-Дихлордифенилалканы получали разложением сульфатов диазония соответствующих диаминов [6].

3,3'-Дихлордифенилметан перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 41°. Найдено, %: C 65,66; H 4,26; Cl 29,75. $C_{13}H_{16}O_2$. Вычислено, %: C 65,82; H 4,25; Cl 29,93.

3,3'-Дихлордифенил-2,2-пропан перегоняли в вакууме, отбирая фракцию, кипящую при $135^{\circ}/2$ tor. Найдено, %: C 68,25; H 5,37; Cl 26,80. $C_{15}H_{14}Cl_2$. Вычислено, %: C 67,92; H 5,29; Cl 26,97.

Спектры ЯКР- ^{35}Cl для модельных соединений и хлорсодержащих полиарилатов были сняты на импульсном ЯКР-спектрометре ИС-3 производства СКБ АН СССР при 77° К.

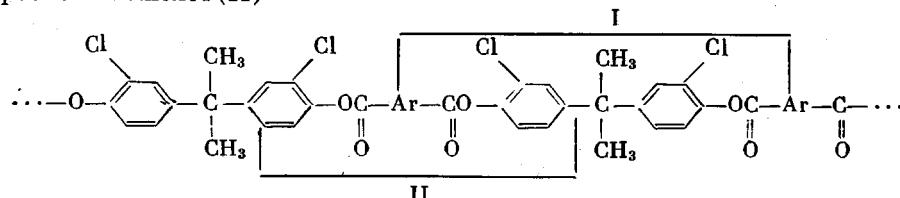
Дифрактограммы порошкообразных или прессованных образцов полиарилатов были сняты на дифрактометре ДРОН-1 с CuK_{α} -излучением.

Синтез стереорегулярных полиарилатов был осуществлен методом акцепторно-катализитической полизетерификации в присутствии триэтиламина и пиридина. Выбор указанных третичных аминов был обусловлен тем, что при переходе от триэтиламина к пиридину меняется соотношение каталитических потоков: общий катализ уступает место нуклеофильному [7], а механизм катализа, как известно, влияет на формирование стереорегулярных полимеров [8, 9].

На примере политефталатов дихлордиана ранее было показано, что проведение акцепторно-катализитической полиэтерификации в гетерогенной системе по сравнению с гомогенной способствует формированию более стереорегулярного полимера [2, 8]. Поэтому для получения более четкой картины влияние строения кислотного компонента и третичного амина на стереотактичность полиарилатов будет рассмотрено на примере полимеров, синтезированных в ацетоне, т. е. в таких условиях, когда в самом начале поликонденсации образующийся полимер выпадает из реакционного раствора.

Как видно из табл. 1, полиарилаты дихлордиана, отличающиеся строением кислотного компонента звена и синтезированные в одних и тех же условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации, имеют различные спектры ЯКР- ^{35}Cl .

Для выяснения причины такого различия нами специально были синтезированы соединения, моделирующие участки макромолекул изучаемых полиарилатов. Такими модельными соединениями являются дibenзоат дихлордиана (I) и *o,o'*-дихлордифениловые эфиры соответствующих ди-карбоновых кислот (II)



(Ar — см. табл. 2, соединения 4–6).

Таблица 1

Результаты синтеза и исследования свойств полиарилатов дихлордиана и дикарбоновых кислот
 (Акцепторно-катализитическую полимеризацию проводили в ацетоне при концентрации мономеров 0,2 моль/л, температуре 30° и продолжительности реакции 1 час)

Полимер, №	$\text{ClC}=\text{R}-\text{CCl}$, где R	R_3N	$\eta_{\text{пр}, \text{дл}'/g}$ (0,5%-ный ра- створ в тетра- хлорэтане, 25°)	Степень кри- сталличности, %	Т. размягч., °C *	Растворимость полимера в ди- хлорэтане, % **	Данные ЯКР- ^{35}Cl		
							$\nu, \text{Mgц}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{Мег}^{***}$	Сигнал/шум (при записи)
1		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1,2	35	280	25	$\nu_1=35,95$ $\nu_2=36,15$	-	$\nu_1 < \nu_2$
2			0,69	35	220	30	36,14	0,46	10
3			0,74	Газокристал- лический	300	50	36,08	0,49	4
4			1,57	Аморфный	220	100	(35,6–36,5)	0,63	5
5		Пиридин	Не растворим	45	290	Не растворим	$\nu_1=35,95$ $\nu_2=36,15$	-	$\nu_1 > \nu_2$
6			0,21	59	250	35	36,15	0,30	15
7			0,41	Газокристал- лический	320	100	35,98	0,47	10
8			0,21	Аморфный	170	100	Очень слабый сигнал		

Здесь и в табл. 3:

* Из термомеханических кривых, снятых с постоянно приложенной нагрузкой 0,8 кГ/см².

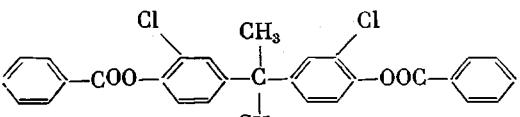
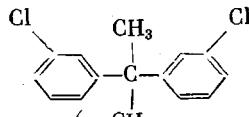
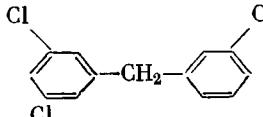
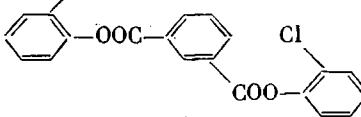
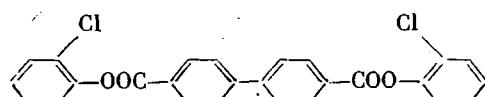
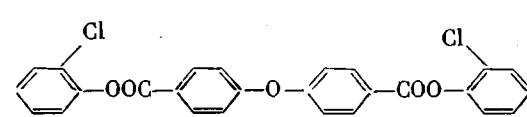
** Растворяли 0,05 г полимера в 10 мл дихлорэтана при 25° в течение 2 час. при перемешивании.

*** Ширина сигнала на его полувысоте.

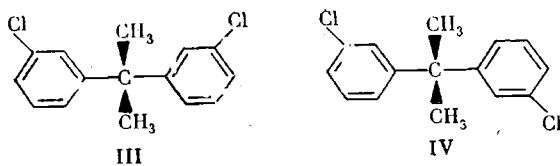
Ранее было установлено [4, 8], что дibenзоат дихлордиана дает в спектре ЯКР-³⁵Cl два сигнала с частотами 35,526 и 36,036 $M\mu$, которые соответствуют двум (трансоидно-цисоидным) изомерным формам расположения атомов хлора бисфенольного остатка. Нами было найдено, что 3,3'-дихлордифенилпропан-2,2 (табл. 2, соединение 2), где исключена

Таблица 2

Данные спектров ЯКР-³⁵Cl для модельных соединений

Соединение, №	Модельное соединение	$\nu, M\mu$
1		35,526; 36,036 [4]
2		34,332; 34,853
3		34,238
4		35,927
5		35,805
6		35,893

возможность влияния сложноэфирной связи на конформацию диарилпропанового фрагмента, также дает в спектре ЯКР два сигнала, отвечающие образованию цисоидных (III) и трансоидных (IV) конформационных изомеров



Из табл. 2 также следует, что *o,o'*-дихлордифениловые эфиры дикарбоновых кислот в твердой фазе находятся только в одной конформации.

Таким образом, на основании результатов, приведенных в табл. 1 и 2, можно заключить, что появление различных сигналов в спектре ЯКР по-

лиарилатов дихлордиана и различных дикарбоновых кислот обусловлено присутствием в макромолекулах указанных полимеров поворотных изомерных форм типа III и IV, на количественное соотношение которых влияет строение кислотного компонента звена.

Так, в макромолекулах политефталата дихлордиана, синтезированного в присутствии триэтиламина (табл. 1, соединение 1), содержится цисоидная ($35,95 \text{ МГц}$) и трансоидная ($36,15 \text{ МГц}$) изомерные формы бисфенольного остатка, причем трансоидная форма преобладает [9].

При замене дихлорангидрида терефталевой кислоты дихлорангидридом изофталевой кислоты соотношение изомерных форм в макромолекулах меняется. Так, полизофталат дихлордиана, синтезированный в ацетоне в присутствии триэтиламина (табл. 1, соединение 2), содержит в макромолекулах преимущественно трансоидную ($36,14 \text{ МГц}$) изомерную форму бисфенольного остатка. При переходе от полиарилата изофталевой кислоты к полиарилату $4,4'$ -дифенилдикарбоновой кислоты соотношение изомерных форм в полимерах практически сохраняется (табл. 1, соединение 3).

Полиарилат другой биядерной дикарбоновой кислоты — $4,4'$ -дифенилоксиддикарбоновой кислоты — дает в спектре ЯКР широкий сигнал в интервале частот $35,5$ – $36,5 \text{ МГц}$ (табл. 1, соединение 4), что свидетельствует о статистическом распределении поворотных изомерных форм бисфенольного остатка в макромолекулах данного полимера. Действительно, известно, что полимеры, содержащие в макромолекулах набор неэквивалентных положений атомов хлора, поглощают в спектре ЯКР в очень широком интервале [10].

Влияние строения кислотного компонента на соотношение изомерных форм в бисфенольном остатке звена наблюдается и при формировании полиарилатов дихлордиана в процессе акцепторно-катализитической полимеризации, проводимой в присутствии слабоосновного гетероциклического третичного амина, пиридина (табл. 1, соединения 5–8). Так, ранее было обнаружено [9], что политефталат дихлордиана, синтезированный в ацетоне в присутствии пиридина, содержит в макромолекулах трансоидные и цисоидные изомерные формы, причем цисоидная форма преобладает (табл. 1, соединение 5).

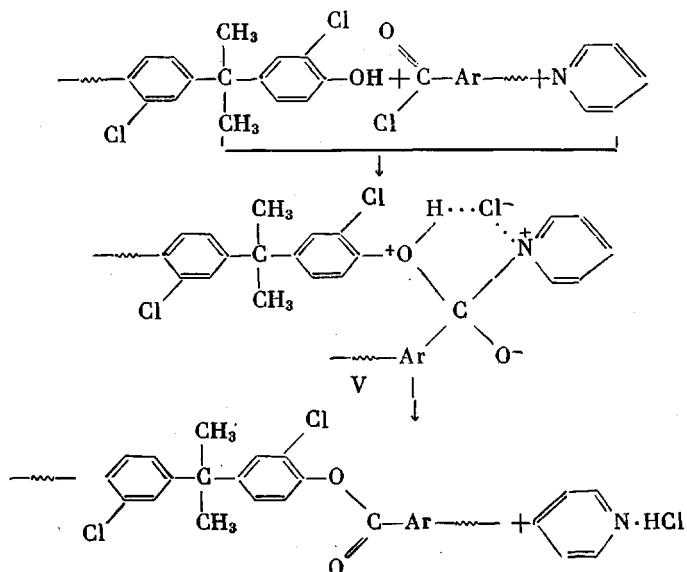
При переходе от полиарилата терефталевой кислоты к полиарилатам изофталевой и $4,4'$ -дифенилдикарбоновой кислот соотношение изомерных форм меняется. Полизофталат дихлордиана (табл. 1, соединение 6) дает в спектре ЯКР- ^{35}Cl один узкий интенсивный сигнал с частотой $36,15 \text{ МГц}$, соответствующий только трансоидному расположению атомов хлора бисфенольного остатка. Полиарилат $4,4'$ -дифенилдикарбоновой кислоты также содержит в макромолекулах одну изомерную форму остатка бисфенола (табл. 1, соединение 7).

Обращает на себя внимание тот факт, что полиарилаты дихлордиана, полученные в присутствии пиридина, по сравнению с полиарилатами, синтезированными в присутствии триэтиламина, как правило, дают в спектре ЯКР более интенсивные и узкие сигналы. Это указывает на более высокую стереотактичность полимеров, полученных в присутствии слабоосновного гетероциклического третичного амина, способствующего протеканию реакции по механизму нуклеофильного катализа.

Таким образом, приведенное выше позволяет заключить, что в процессе акцепторно-катализитической полимеризации в гетерогенной системе на формирование стереорегулярных полиарилатов оказывает влияние строение как дихлорангидридного компонента, так и третичного амина. В частности, стереотактичность полиарилатов дихлордиана увеличивается при переходе от терефталевой кислоты к изофталевой и $4,4'$ -дифенилдикарбоновой кислотам.

Учитывая ранее предложенный механизм формирования стереорегулярных полиарилатов в процессе акцепторно-катализитической полимери-

ификации [8, 9], такое влияние строения дикарбоновой кислоты можно объяснить следующим образом. В присутствии третичного амина поликонденсация дихлордиана с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты протекает через стадию образования промежуточного тетраэдрического комплекса. При использовании в качестве акцептора-катализатора пиридина таким промежуточным комплексом является комплекс V



Представляется весьма вероятным, что в указанном тетраэдрическом комплексе заторможенность вращения вокруг связи $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{Ar}$ и расположение атомов хлора бисфенольного остатка должны зависеть от строения кислотного компонента. Это обстоятельство, в свою очередь, окажет влияние на стереотактичность образующихся макромолекул.

Действительно, анализ стерических взаимодействий в комплексе V, проведенный нами с помощью сферических атомных моделей, показал, что уменьшение расстояния между ClOC-группами в дихлорангидриде фенилендикарбоновой кислоты (переход от дихлорангидрида терефталевой кислоты к дихлорангидриду изофталевой кислоты) и увеличение размера молекулы дикарбоновой кислоты (переход от дихлорангидрида терефталевой кислоты к дихлорангидриду 4,4'-difенилдикарбоновой кислоты) увеличивают стерические препятствия вращению вокруг связей $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{Ar}$ и влияют на пространственное расположение атомов хлора в остатке дихлордиана.

Как следствие этого, в образующихся макромолекулах полиарилатов дихлордиана, получаемых на основе дихлорангидридов изофталевой и 4,4'-difенилдикарбоновой кислот, формируется один изомер бисфенольного остатка (транс-изомер).

С целью изучения закономерностей формирования стереорегулярных полимеров, содержащих регулярные последовательности поворотных изомерных форм кислотного фрагмента, были синтезированы полиарилаты на основе гидрохинона и дихлорангидридов α,α' -дихлорзамещенных диарилалкан- n,n' -дикарбоновых кислот (табл. 3, полимеры 1,3).

Из табл. 3 видно, что полиарилат бис-(3-хлор-4-карбоксифенил)-2,2-пропана и гидрохинона имеет в спектре ЯКР- ^{35}Cl один слабый широкий сигнал в области частот 36,0–36,8 $M\text{g}\text{s}$ (табл. 3, полимер 1). Характер спектра ЯКР свидетельствует о статистическом распределении различных поворотных изомеров кислотного остатка в макромолекулах данного полимера. Следует отметить, что политефталат дихлордиана (табл. 3, по-

Таблица 3

Результаты синтеза и исследований свойств полиарилатов *o,o'*-дихлорзамещенных дикарбоновых кислот и бисфенолов

(Акцепторно-катализическую полиэтерификацию проводили в ацетоне в течение 1 часа при 30° в присутствии триэтиламина при концентрации исходных мономеров 0,2 моль/л)

Полимер №	Звено полиарилата	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Степень кристалличности, %	T_g , °С	Расторимость полимера в дихлорэтане, %	Данные ЯКР- ^{35}Cl	Сигнал шпур (при записи)	
						ν_1 , МГц	$\Delta\nu_{1/2}$, МГц	
1		0,8	Аморфный	220	100	36,0—36,8	0,56	2
2		1,2	35	280	25	$\nu_1 = 35,95$ $\nu_2 = 36,15$	—	$\nu_1 < \nu_2$
3		1,18	10	220	60	36,45	0,38	15
4		Нерас- творим	30	240	Нерас- творим	35,80	0,20	5

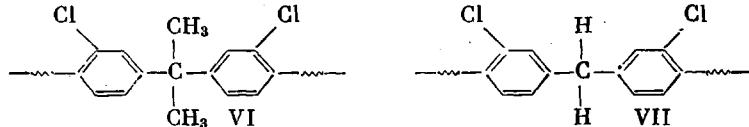
лимер 2), т. е. полиарилат, изомерный указанному выше полиарилату, является стереорегулярным полимером, у которого в макромолекулах преобладает трансoidная изомерная форма бисфенольного остатка [9].

Таким образом, полученные результаты показывают, что на формирование регулярной пространственной микроструктуры полиарилатов *o,o'*-дихлорзамещенных *n,n'*-дикарбоновых кислот влияют карбонильные группы, находящиеся в *ортого*-положении к атомам хлора.

Полиарилат *бис*-(3-хлор-4-карбоксифенил)метана и гидрохинона (табл. 3, полимер 3) по данным ЯКР- ^{35}Cl содержит в макромолекулах преимущественно один поворотный изомер кислотного остатка звена.

Изомер полиарилата *бис*-(3-хлор-4-карбоксифенил)метана и гидрохинона, политерафталат *бис*-(3-хлор-4-оксифенил)метана по данным ЯКР также является стереорегулярным полиарилатом, который содержит в макромолекулах только одну изомерную форму (табл. 3, полимер 4).

На основании вышеизложенного можно заключить, что полиарилаты 1 и 3 (табл. 3), содержащие фрагменты VI и VII



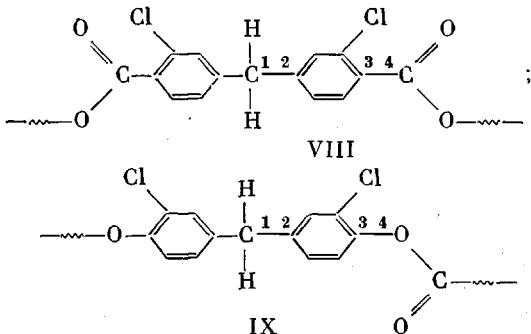
в кислотном остатке звена, по сравнению с изомерными полиарилатами 2 и 4 (табл. 3), содержащими фрагменты VI и VII в бисфенольном остатке звена, обладают меньшей стереотактичностью. Переход от фрагмента VI к фрагменту VII в звене полимера, т. е. уменьшение заторможенности вращения вокруг связей C—Ar диарилалканового фрагмента *, способствует формированию более стереотактичных полиарилатов.

Высокая стереотактичность полиарилатов 3 и 4 (табл. 3), содержащих фрагменты VII, по-видимому, обусловлена не столько конформационной

* Барьер вращения вокруг связи $(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{Ar}$ в дифенизоате дихлордиана составляет 8 ккал/моль [8], тогда как вокруг связи CH_2-Ar в дифенилметане всего 1–1,5 ккал/моль [11].

специфичностью акцепторно-катализитической полиэтерификации, сколько легкой кристаллизуемостью таких полимеров. В пользу этого предположения свидетельствуют, в частности, данные исследования соединений VI и VII методом ЯКР- ^{35}Cl (табл. 2, соединения 2,3). Так, если соединение VI в твердой фазе находится в виде двух конформеров III и IV, то соединение VII в твердой фазе — только в одной конформации.

Исходя из общих представлений о способности полимеров к кристаллизации, можно полагать, что уменьшение стереотактичности полимера 3 по сравнению с полимером 4 (табл. 3) обусловлено увеличением заторможенности вращения бензольного кольца вокруг связей 1 и 2 и 3 и 4 в дихлоралканкарбоксилатном остатке (VIII) по сравнению с бисфенольным (IX).



Наличие регулярных последовательностей поворотных изомерных форм полиарилатов существенно влияет на их свойства. В частности, увеличение стереотактичности полиарилатов дихлордиана приводит к увеличению их степени кристалличности, что, в конечном счете, повышает температуру размягчения полиарилатов и уменьшает их растворимость.

Так, полизофталат дихлордиана, содержащий преимущественно транссоидную изомерную форму бисфенольного остатка в макромолекулах, имеет степень кристалличности 35% (табл. 1, соединение 2). Тот же самый полиарилат, содержащий только одну (транссоидную) изомерную форму бисфенольного остатка, т. е. являющийся более стереорегулярным полиарилатом, кристаллизуется со степенью упорядоченности 59% (табл. 1, соединение 6). Полизофталат дихлордиана со статистическим распределением изомерных форм в макромолекулах является аморфным полимером.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, В. А. Васильев, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1921.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. А. Васильев, Авт. свид. 419535, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 10, 73.
3. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, А. В. Васильев, В. А. Васнеев, К. А. Бычко, Докл. АН СССР, 199, 607, 1971.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слонимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболонкова, Высокомолек. соед., А16, 291, 1974.
5. М. Г. Кешелава, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1976.
6. Gain, J. Chem. Soc., 85, 7, 1904.
7. В. А. Васнеев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 472, 1972.
8. В. А. Васнеев, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1975.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Э. В. Мусаева, А. П. Горшков, Г. К. Семин, Л. Н. Гвоздева, Докл. АН СССР, 226, 350, 1976.
10. Т. А. Бабушкина, Г. К. Семин, Т. Л. Хотянова, Magnetic resonance and related phenomena, Bucarest, 1971, p. 1081.
11. G. Montaudo, S. Cassamese, P. Finocchiaro, F. Bottino, Tetrahedron Letters, 1970, 877.