

видимому, в случае срединных перекисных радикалов вращения только вокруг оси недостаточно для образования необходимого переходного состояния реакции



Эти результаты являются хорошей иллюстрацией современных представлений о кинетике радикальных процессов в твердой фазе, согласно которым реакционная способность молекул в конденсированных жидких и твердых средах зависит от динамики молекулярного движения даже в том случае, если реакция протекает не в диффузационном, а в кинетическом режиме [10, 11].

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. А. Клейменову, В. П. Мельникову за полезную дискуссию и предоставление образцов фторопласта 4МБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гапонова И. С., Кефели А. А., Парицкий Г. Б., Разумовский С. Д., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 592.
2. Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2583.
3. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 46.
4. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 295.
5. Iwasaki M., Toriyama K., Sawaki T., Inoue M. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 2, p. 554.
6. Iwasaki M., Toriyama K. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 2, p. 559.
7. Milinshchuk V. K., Klinshpont E. R. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 40, p. 1.
8. Iwasaki M., Sakai Y. J. Polymer Sci., A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 265.
9. Kuznetsov A. N., Radtsig V. A. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 17, № 3, p. 377.
10. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 130.
11. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2113.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1.XII.1980

УДК 541.64:547.46

#### СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М.,  
Заалишвили М. М.

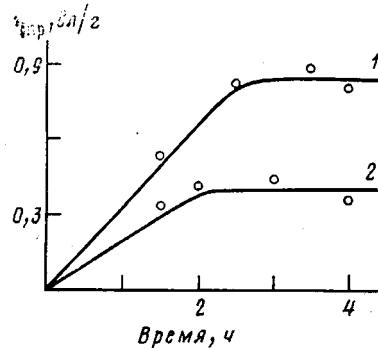
Ранее была показана возможность синтеза полiamидов [1–4] и полиуретанов [5] с помощью метода активированных эфиров, основанного на высокой скорости аминолиза активированной сложноэфирной группировки в мягких условиях. Перед хлорангидридными (дихлорангидридными, бисхлорформиатными) методами синтеза указанных полимеров данный метод имеет ряд преимуществ: доступность и устойчивость исходных веществ, высокую селективную ацилирующую способность (не ацилируются, например, спиртовые OH-группы, амидная и уретановая связи, карбоксильная группа и т. д.), незначительный вклад побочных процессов (гидролиз функциональных групп, образование кетена и дикетена, взаимодействие с третичными аминами и растворителями и т. д.), приводящих к ограничению роста и разнозвездному строению полимерных цепей [6]. Поэтому представляет интерес его распространение и на другие классы высокомолекулярных соединений.

Настоящее сообщение посвящено синтезу полиэфиров с использованием метода активированных эфиров. Исследовали различные активированные диэфиры общей формулы  $XOCORCOOX$  (табл. 1), методы синтеза которых предложены нами ранее [4].

Изучение зависимости  $\eta_{sp}$  (в 1,2-дихлорэтане) от продолжительности поликонденсации (на примерах взаимодействия фенолфталеина с бис-2,4-динитрофенилсукиннатом и бис-2,4-динитрофениладипинатом в 1,2-дихлорэтане) показало, что предельные вязкостные характеристики полиэфиров достигаются за 2,5–3 ч (рисунок).

Изучение влияния природы активирующей группы проводили в среде 1,2-дихлорэтана. Условия реакции и полученные результаты приведены в табл. 1.

Зависимость приведенной вязкости полиэфира от продолжительности реакции при взаимодействии в 1,2-дихлорэтане фенолфталеина с бис-2,4-динитрофениладипинатом при 25° (1) и бис-2,4-динитрофенилсукиннатом при 60° в течение 1 ч и дольше при 25° (2). Концентрация реакционного раствора по бисфенолу 0,6 моль/л (с учетом объема триэтиламина), мольное соотношение бисфенол : диэфир : триэтиламин = 1 : 4 : 4



дены в табл. 1. Как видно, высокомолекулярные полиэфиры образуются при использовании в качестве активирующей группировки наиболее кислого (в данной серии) 2,4-динитрофенола. Лучшие результаты для природы дикарбоновой кислоты достигаются в случае алифатических дикарбоновых кислот, что, возможно, связано с более высокой реакционной способностью их производных по сравнению с производными ароматических дикарбоновых кислот.

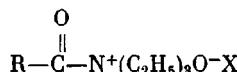
Было исследовано влияние различных растворителей на процесс поликонденсации бис-2,4-динитрофениладипината с фенолфталеином. Как следует из данных табл. 2, наиболее высокомолекулярные полимеры получаются при проведении реакции в неполярных или слабополярных растворителях. В полярных аprotонных растворителях, несмотря на гомогенное течение реакции, получаются значительно худшие результаты, а в гексаметилфосфортиамиде полимер не образуется вообще.

Изучение влияния природы диола показало, что высокомолекулярные полиэфиры образуются лишь при использовании бисфенолов. Влияние природы диола на вязкостные характеристики и выход полиэфира на основе бис-2,4-динитрофениладипината приведены ниже (условия реакции в среде 1,2-дихлорэтана см. в табл. 1).

Диол	Фенолфталеин	диан	1,3-пропандиол
$\eta_{sp}$ , дL/g	0,94	0,82	исходный эфир + низкомолекулярные продукты
Выход полиэфира, %	97	96	0

Алифатический диол в указанных условиях с активированным диэфиром не реагирует. Это свидетельствует о высокой селективной ацилирующей способности активированных эфиров по отношению к гидроксильным группам различной природы и открывает интересные синтетические возможности.

На основании этих данных, а также с учетом малой вероятности образования четвертичного ациламмониевого комплекса типа [1, 4]



можно высказать предположение, что поликонденсация активированных диэфиров с бисфенолами в присутствии триэтиламина протекает по

Таблица 1

Влияние природы активирующей группы и дикарбоновой кислоты на поликонденсацию активированных диэфиров с фенолфталенином \*

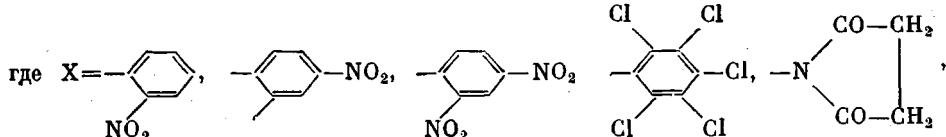
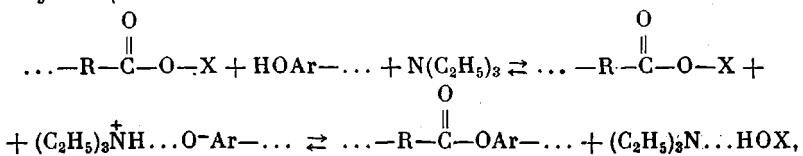
Опыт, №	Диэфир		$pK_a$ ХОН	$T^\circ$	Время, ч **	$\eta_{sp}$ , дл/г	Вы- ход, %
	R	X					
1	$-(-CH_2-)_4-$		7,21	60 25	1 2	0,25	91
2	$-(-CH_2-)_4-$		7,16	65 25	1 2	0,38	92
3	$-(-CH_2-)_4-$		4,10	25	3	0,94	97
4	$-(-CH_2-)_4-$		4,10	25 (без триэтил- амина)	3 ***	-	-
5	$-(-CH_2-)_4-$		5,30	70	3	0,29	93
6	$-(-CH_2-)_4-$		5,10	25	3	0,28	94
7	$-(-CH_2-)_2-$		4,10	60 25	1 2	0,46	97
8			4,10	45	3	0,30	94

\* Реакцию проводили в 1,2-дихлорэтане в присутствии триэтиламина. Концентрация реакционного раствора по бисфенолу 0,6 моль/л (с учетом объема триэтиламина), мольное соотношение бисфенол : диэфир : триэтиламин-1 : 1 : 4.

\*\* Некоторые активированные диэфиры труднорастворимы в 1,2-дихлорэтане при 25°, поэтому в опытах 1, 2 и 7 на начальной стадии реакционную смесь нагревали при 60—65° в течение 1 ч. После образования гомогенного раствора реакцию продолжали при комнатной температуре (общая продолжительность реакции 3 ч). Опыт 5 проводили при 70°.

\*\*\* Исходный диэфир выделен количественно.

механизму общего основного катализа



что согласуется с данными, полученными ранее при О-ацилировании тирозинсодержащих пептидов активированными эфирами N-зашитенных аминокислот в присутствии триэтиламина [9]. Реакция, по всей вероятности, носит обратимый характер, причем положение равновесия, помимо прочих факторов, во многом определяется кислотностью уходящей группы HOX.

Все исходные соединения и растворители очищали по стандартным методикам. Синтез активированных диэфиров (общая методика). К перемешиваемому раствору 0,01 моля диола и 0,04 моля триэтиламина в соответствующем растворителе (0,6 моль/л по диолу) добавляли 0,01 моля активированного диэфира. Температурный режим и время реакции приведены в табл. 1. После окончания реакции раствор выливали в этиловый спирт, выпавший полимер отфильтровывали и экстрагировали

Таблица 2

**Влияние природы растворителя на вязкостные характеристики и выход полизифира при взаимодействии бис-2,4-динитрофенилдипината с фенолфталеином \***

Растворитель	Характеристики растворителя			$\eta_{\text{пр.}}$ , дл/г	Выход полизифира, %	Примечание
	$\epsilon$ (при 25°)	$\mu$ , Дебаи	литература			
1,2-Дихлорэтан	10,40	1,44	[7]	0,94	97	Полимер в растворе
Метилэтилкетон	18,5 (20°)	2,50	[7]	0,78	95	Полимер выпадает из раствора
Бензол	2,27 (20°)	0,00	[7]	0,60	92	То же
N-Метилпирролидон	31,5	4,09	[8]	0,27	81	Полимер в растворе
N,N'-Диметилакетамид	37,8	3,79	[8]	0,18	78	То же
Диметилсульфоксид	48,9	4,30	[8]	0,19	76	«
Гексаметилfosfortriамид	29,6	5,37	[8]	Низкомолекулярные продукты	—	«

\* Реакцию проводили при 25° в течение 3 ч, в присутствии триэтиламина; концентрация реакционного раствора по бисфенолу 0,6 моль/л (с учетом объема триэтиламина), мольное соотношение бисфенол : диэфир : триэтиламин = 1 : 1 : 4.

этиловым спиртом в аппарате Сокслетта в течение 24 ч. Полимер очищали пересаждением из раствора в 1,2-дихлорэтане (3–5%) в этиловый спирт, отфильтровывали и сушили в вакууме при 40–50°. Вязкостные характеристики полизифиров определяли в 1,2-дихлорэтане при 25° (0,5 г/дл).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Overberger C. G., Sebenda J. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, p. 2875.
- Ogata N., Sanui K., Iijima K. J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 1095.
- Ueda M., Okada K., Imai J. J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2665.
- Кацарава Р. Д., Кунчулдия Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2696.
- Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 460.
- Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
- Parker A. J. Chem. Revs., 1969, v. 69, № 1, p. 3.
- Гирин С. К., Швачкин Ю. П. Ж. общ. химии, 1976, т. 47, № 9, с. 2139.

Институт физиологии им. И. С. Бериташвили  
АН ГрузССР

Поступила в редакцию  
5.XII.1980