

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИФЕНОЛОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАРИЛАТОВ И ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Мусаев Ю.И.*, Мусаева Э.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*musaev41@mail.ru

Потенциометрическим титрованием и ПМР-спектроскопией в неводных средах определены количественные физико-химические параметры, отражающие реакционную способность дифенолов и сопряженных им дифеноксидных анионов. Получена большая серия корреляционных зависимостей между вышеуказанными параметрами и данными кинетических исследований реакций неравновесной высокотемпературной полиэтерификации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров. Результатом проведенных экспериментальных и теоретических исследований явилось установление механизмов данных реакций.

Ключевые слова: неводное титрование, ПМР-спектроскопия, уравнение Гамета

INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF DIPHENOLS ON THE COURSE OF HIGH-TEMPERATURE NONEQUILIBRIUM POLYCONDENSATION REACTIONS IN THE SYNTHESIS OF POLYARYLATES AND AROMATIC POLYETHERS

Musaev Yu.I., Musaeva E.B.

Kabardino-Balkarian State University

Potentiometric titration and PMR spectroscopy in non-aqueous media determined quantitative physico-chemical parameters reflecting the reactivity of diphenols and their conjugated diphenoxide anions. A large series of correlation relationships was obtained between the above parameters and data of kinetic studies of reactions of nonequilibrium high-temperature polyesterification in the synthesis of polyarylates and aromatic polyethers. The results of experimental and theoretical studies were the establishment of the mechanisms of these reactions.

Keywords: non-aqueous titration, PMR spectroscopy, Hammett equation

Кислотно-основные свойства дифенолов изучались методом неводного потенциометрического титрования в среде безводных -растворителей: изопропиловый спирт (ИС), смесь третбутиловый спирт/диметилсульфоксид (ТБС + ДМСО в объемных соотношениях 5:1) и диметилсульфоксид (ДМСО) на рН-метре марки рН-340. Особенности методики выполнения эксперимента и расчета ΔpK , pK для различных дифенолов, а также $\Sigma\sigma$ -констант Гаммета представлены в работе [1].

Для нахождения величины δOH^{DMCO} (химического сдвига протонов гидроксильных групп фенола и его производных в ДМСО в отсутствии $-O^-$ анионов) спектры ЯМР- H^1 высокого разрешения снимали на спектрометре Perkin-Elmer на частоте 60 МГц при 25 и 34 °С, концентрация раствора дифенола в ДМСО составила 0,25 моль/л.

Ранее в опубликованных работах по изучению кинетики и механизмов неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов и полисульфонов в различных растворителях подробно рассмотрено влияние на скорость реакции химического строения исходных нуклеофильных реагентов (дифенолов), содержащих в качестве реакционных центров гидроксильные и феноксидные группы. Было показано, что при переходе от одного нуклеофила к другому, более сильному, прирост логарифма константы скорости в данных реакциях является постоянным и составляет пропорциональную долю наращиванию соответствующей относительной кислотности (ΔpK) нуклеофила [2].

Основными факторами, определяющими влияние химического строения производных фенола на их кислотность, являются полярные, резонансные и стерические эффекты. Литературные данные по физико-химическим свойствам дифенолов, а также величины $\delta\text{ОН}$ ДМСО (химический сдвиг протона –ОН группы в отсутствии феноксидных анионов) [3], $\Sigma\sigma_1$ и $\Sigma\sigma_2$ – констант Гаммета для простых и сложных заместителей, включают каждый из этих факторов и, в основном, отражают изменение электронной плотности на атоме кислорода –ОН и –О[–] групп, а, следовательно, влияние химического строения орто- и пара-производных фенола на их реакционную способность. В то же время величины $\delta\text{ОН}$ ДМСО (химический сдвиг протона –ОН группы в присутствии феноксидных анионов) и данные потенциометрического титрования позволили авторам статьи в какой-то степени выяснить влияние отдельных структурных фрагментов производных фенола на величины $\Sigma\sigma$ – констант Гаммета [3].

Кислотно-основные свойства обеих –ОН групп 32 дифенолов (таблица 1) различного химического строения были изучены методом неводного потенциометрического титрования в среде изопропилового спирта (ИС), смеси трет-бутиловый спирт – диметилсульфоксид (ТБС-ДМСО=5:1) и диметилсульфоксида (ДМСО).

Таблица 1 – Дифенолы (пара- и орто-производные фенола)

№	Название	Сокращенное обозначение
<i>пара</i> -производные фенола		
1	1,4-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>n</i> -ДОФКБ
2	1,3-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>m</i> -ДОФКБ
3	2,2'-ди(4-оксибензоил)дифенил	ДОФКДФ
4	Ди(4-оксифенил)сульфон	ДОФСн
5	4,4'-азодифенол	АФ
6	Ди(5-хлор-2-оксифенил)метан	<i>n</i> -ДХДОФМ
7	3,3-ди(4-оксифенил)фталид	ФФ
8	Ди(4-оксифенил)сульфид	ДОФСд
9	3,3-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФФИ
10	9,9-ди(4-оксифенил)антрон-10	ДОФА
11	2-фенил-3,3'-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФБФИ
12	Ди(4-оксифенил)дифенилметан	ДОФДФМ
13	9,9-ди(4-оксифенил)флуорен	ДОФФр
14	3,4-ди(4-оксифенил)гексан	Синэстрол
15	2,2-ди(4-оксифенил)бутан	ДОФБ
16	3,3-ди(4-оксифенил)пентан	ДОФПн
17	2,2-ди(4-оксифенил)пропан	ДОФП
18	1,1-ди(4-оксифенил)циклогексан	ДОФЦГ
19	3,9-ди(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксан	Спирол А
20	Ди(4-оксифенил)фенилметан	ДОФФМ
21	Ди(4-оксифенил)метилгептилметан	ДОФМГМ
22	Ди(4-оксифенил)метан	ДОФМ
<i>орто</i> -производные фенола		
23	3,3'-динитро-4,4'-диоксидифениловый эфир	ДОНФО
24	2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)пропан	ТБДФП
25	Ди(3-аллил-4-оксифенил)сульфон	ДАДОФСн
26	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метан	ДХДОФМ
27	1,1-ди(3-хлор-4-оксифенил)циклогексан	ДХДФЦГ
28	2,2-ди(3-хлор-4-оксифенил)пропан	ДХДОФП
29	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метилгептилметан	ДХДОФМГМ
30	3,3-ди(3-метил-4-оксифенил)фталид	<i>o</i> -КФ
31	3,3-ди(5-изопропил-2-метил-4-оксифенил)фталид	ТФ
32	2,2-ди(3-метил-4-оксифенил)пропан	ДОМФП

Были рассчитаны значения относительных (ΔpK_1 , ΔpK_2 в ИС и смеси ТБС:ДМСО) и абсолютных кислотностей (pK_1 , pK_2 в ДМСО). По известному значению константы ρ для фенола и его замещенных аналогов в ИС найдены значения $\Sigma\sigma_1$, $\Sigma\sigma_2$ – констант Гаммета для простых и сложных n и o,n -заместителей (таблица 2).

Таблица 2 – Физико-химические свойства дифенолов

№	Сокращенное обозначение	ΔpK_1	ΔpK_2	ΔpK_1	ΔpK_2	$\Sigma\sigma_1^*$	$\Sigma\sigma_2^*$	pK_1	pK_2	δ_{OH}	pK_1
		ИС		ТБС:ДМСО				ДМСО		ДМСО	H ₂ O
пара-производные фенола											
1	п- ДОФКБ	3,16	3,56	1,97	2,33	0,69	0,57	11,20	12,50	–	8,39
2	м- ДОФКБ	3,16	3,56	1,95	2,28	0,69	0,57	–	–	–	8,39
3	ДОФКДФ	3,22	3,59	2,00	2,40	0,67	0,56	11,30	13,00	–	8,43
4	ДОФСн	3,25	–	2,20	2,74	0,66	–	11,26	13,24	10,52	8,45
5	АФ	4,27	4,72	3,09	–	0,37	0,23	12,00	14,48	–	9,11
6	п-ДХДОФМ	4,37	4,71	–	–	0,34	0,24	–	–	9,80	9,16
7	ФФ	4,82	5,07	4,42	4,82	0,21	0,13	–	–	9,52	9,46
8	ДОФСд	4,97	5,39	–	–	0,16	0,04	12,83	14,77	9,57	9,56
9	ДОФФИ	5,10	5,37	4,52	5,00	0,13	0,05	–	–	9,42	9,64
10	ДОФА	5,13	5,45	4,52	5,01	0,12	0,02	13,00	14,50	9,47	9,63
11	ДОФБФИ	5,16	5,54	4,47	4,90	0,11	0,00	–	–	–	9,68
12	ДОФДФМ	5,65	5,95	5,00	5,47	–0,03	–0,12	–	–	9,22	9,99
13	ДОФФр	5,74	6,06	5,09	5,39	–0,06	–0,15	–	–	9,14	10,05
14	Синэстрол	5,75	5,93	–	–	–0,06	–0,11	–	–	–	10,05
15	ДОФБ	5,79	6,01	5,42	5,69	–0,07	–0,14	–	–	–	10,08
16	ДОФПн	5,92	6,17	5,46	5,88	–0,11	–0,18	13,60	15,50	9,07	10,17
17	ДОФП	5,92	6,22	5,48	5,89	–0,11	–0,20	13,60	15,70	9,10	10,17
18	ДОФЦГ	5,94	6,14	5,35	5,74	–0,12	–0,18	13,65	15,55	9,05	10,18
19	Спиrol А	5,98	6,25	5,55	5,89	–0,13	–0,21	13,80	15,70	9,02	10,20
20	ДОФФМ	5,98	6,24	5,50	5,88	–0,13	–0,20	13,75	15,65	9,02	10,21
21	ДОФМГМ	6,00	6,25	–	–	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
22	ДОФМ	6,02	6,27	5,39	5,74	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
орто-производные фенола											
23	ДОНФО	–	–	0,08	1,48	–	–	9,50	11,20	–	–
24	ТБДФП	2,08	2,49	1,22	1,49	0,84	0,74	9,76	11,42	10,80	–
25	ДАДОФСн	3,49	3,92	–	–	0,48	0,38	–	–	–	–
26	ДХДОФМ	4,11	4,46	–	–	0,34	0,26	–	–	9,93	–
27	ДХДФЦГ	4,30	4,74	3,88	4,34	0,28	0,19	12,09	13,98	9,87	–
28	ДХДОФП	4,40	4,75	3,90	4,35	0,27	0,19	12,11	13,99	9,78	–
29	ДХДОФМГМ	4,60	4,93	–	–	0,23	0,15	–	–	9,69	–
30	о-КФ	5,16	5,35	4,87	5,17	0,09	0,04	–	–	9,43	–
31	ТФ	5,34	5,49	5,18	5,57	0,05	0,01	–	–	–	–
32	ДОМФП	6,36	6,62	6,33	6,59	–0,20	–0,26	14,00	16,09	8,91	–

* $\Sigma\sigma_1 = \Sigma\sigma$ (НО–С₆H₄–М–); $\Sigma\sigma_2 = \Sigma\sigma$ (О–С₆H₄–М–).

Проведен анализ полученных данных по $\delta OH^{ДМСО}$ – химическим сдвигам протона НО-групп дифенолов различного химического строения в отсутствии фенокидных анионов. Для 2,2-ди(4-оксифенил)пропана получены дополнительные значения δOH^{sol} в присутствии феноксидных анионов, которые зависели от природы растворителя, pH среды и температуры. Данные ПМР-спектроскопии (δOH^{sol} – химический сдвиг протона группы –ОН в отсутствии в присутствии феноксидных анионов в соответствующих растворителях при разных температурах) могут служить основой для характеристики реакционной способности дифенола и его

производных, включая феноксидные анионы на всех стадиях процесса – в предравновесной (до начала основной реакции) и динамической (в ходе основной реакции). Результаты неводного потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии указывают на возможность образования гомо- и гетерокоординационных связей в системах дифенол – феноксидные анионы – реакционная среда [4, 5].

На основе полученных экспериментальных данных аппроксимацией полиномов по методу наименьших квадратов были найдены корреляционные зависимости между $\Delta pK_{2(ИС)} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\delta OH^{DMCO} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\Delta pK_{1(ТБС;DMCO)} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\Delta pK_{2(ТБС;DMCO)} - f \Delta pK_{2(ИС)}$; $pK_{1(DMCO)} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $(pK_{2DMCO}) - f \Delta pK_{2(ИС)}$; $pK_{1(DMCO)} - f \Delta pK_{1(ТБС;DMCO)}$; $\Delta pK_{1(ТБС;DMCO)} - f \Sigma \sigma_1$; $\Delta pK_{2(ТБС;DMCO)} - f \Sigma \sigma_2$; $\delta OH^{DMCO} - f \Sigma \sigma_1$ (табл. 3).

Таблица 3 – Корреляционные уравнения, рассчитанные по данным потенциометрического титрования в неводных средах и ПМР-спектроскопии

№	Корреляционные уравнения	R [^]	n	n-,o-*
1	$\Delta pK_{2(ИС)} = 0,9454 \Delta pK_{1(ИС)} + 0,5793$	0,997	30	n-,o-
2	$\delta OH^{DMCO} = -0,524 \Delta pK_{1(ИС)} + 12,161$	0,992	12	n-
3	$\delta OH^{DMCO} = -0,4541 \Delta pK_{1(ИС)} + 11,195$	0,998	5	o-
4	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = 1,2413 \Delta pK_{1(ИС)} - 1,9265$	0,996	16	n-
5	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = 1,1981 \Delta pK_{1(ИС)} - 1,2872$	0,999	7	o-
6	$pK_{1(DMCO)} = 0,8922 \Delta pK_{1(ИС)} + 8,3601$	0,994	8	n-
7	$pK_{2(DMCO)} = 1,0603 \Delta pK_{2(ИС)} + 9,036$	0,958	7	n-
8	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = 1,2628 \Delta pK_{2(ИС)} - 1,6113$	0,994	6	o-
9	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = 1,3142 \Delta pK_{2(ИС)} - 2,3182$	0,991	16	n-
10	$pK_{1(DMCO)} = 0,7009 \Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} + 9,82$	0,997	8	n-
11	$pK_{1(DMCO)} = 0,7535 \Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} + 9,17$	0,986	3	o-
12	$pK_{2(DMCO)} = 0,7875 \Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} + 10,91$	0,974	7	n-
13	$pK_{2(DMCO)} = 0,9364 \Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} + 9,92$	0,999	3	o-
14	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = -4,9453 \Sigma \sigma_1 + 5,3369$	0,998	7	o-
15	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = -4,2846 \Sigma \sigma_1 + 4,948$	0,996	16	n-
16	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = -5,2071 \Sigma \sigma_2 + 5,3747$	0,994	6	o-
17	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = -4,5542 \Sigma \sigma_2 + 4,954$	0,996	16	n-
18	$\delta OH^{DMCO} = 1,7007 \Sigma \sigma_1 + 9,2503$ (t = 34 °C)	0,986	13	n-
19	$\delta OH^{DMCO} = 1,4462 \Sigma \sigma_1 + 9,2829$ (t = 25 °C)	0,989	6	n-
20	$\delta OH^{DMCO} = 1,9 \Sigma \sigma_1 + 9,2864$ (t = 34 °C)	0,994	5	o-
21	$\delta OH^{DMCO} = 1,429 \Sigma \sigma_1 + 9,2849$ (t = 25 °C)	1,0	6	o-

* Тип заместителей. R[^] – величина достоверности аппроксимации, n – число точек.

Наличие хорошей корреляционной зависимости между указанными выше величинами позволяет эффективно оценить одну из них по величине другой. Наличие отдельной корреляционной зависимости для дифенолов, имеющих заместители в о-положении, указывает на проявление орто-эффекта.

Найденные значения коэффициентов Бренстеда (α) и Гаммета (ρ) были использованы для интерпретации особенностей механизмов синтеза полиарилатов и простых ароматических полиэфиров через неравновесную высокотемпературную поликонденсацию. Отрицательные значения констант реакции ρ в уравнениях Гаммета ($\lg k = \rho \Sigma \sigma + c$) для исследованных реакционных серий свидетельствуют о нуклеофильном характере этих реакций. Относительно невысокие значения ρ , составляющие 0,53+0,86 при синтезе полиарилатов в дифенилоксида и нитробензоле показывают, что полярность переходного со-

стояния для механизма S_N2 невысока по сравнению с переходным состоянием S_N2_{Ag} в реакциях синтеза простых ароматических полиэфиров в диметилсульфоксиде, где $\rho = 2,22 - 3,79$ [4].

Следует подчеркнуть, что в ходе исследований с использованием ПМР-спектроскопии была выявлена возможность образования различных гомо- и гетерокоординационных систем за счет специфической сольватации анионов в ДМСО. Данные системы оказывают существенное влияние как на кислотно-основные свойства дифенолов, так и на реакционную способность функциональных групп мономеров, участвующих в синтезе простых ароматических полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов) [5].

Библиография

1. Мусаев Ю.И. Зависимость реакционной способности бисфенолов от химического строения при синтезе полиарилатов и полисульфонов неравновесной высокотемпературной поликонденсацией: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. М., 1973. 200 с.
2. Schulze S.R., Baron A.L. The Kinetics of Solution Polycondensation of Aromatic Polyethers // In: Addition and Condensation Polymerization Processes. Ed. N. Platzer. Washington: Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1969. P. 692–702.
3. Мусаев Ю.И., Васнев В.А., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б., Виноградова С.В. Оценка кислотности бисфенолов методом спектроскопии ПМР // Известия АН СССР. Серия химическая. 1976. № 8. С. 2133–2134.
4. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.06. – Нальчик, 2004. 350 с.
5. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А. Роль реакций образования гомо- и гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2011. № 3 (41). С. 234–241.