

УДК 547 914.3

## КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Корша к В. В.*

Рассмотрен вопрос о значении катализа в процессах поликонденсации. Предложено разделение каталитических процессов в процессах поликонденсации на четыре группы: катионный, анионный, ионнокоординационный и свободно-радикальный. Приведены примеры катализаторов для ряда реакций и рассмотрен механизм каталитического действия для различных видов катализа в процессах поликонденсации. Такими видами являются: катионный и анионный катализ, а также катализ с помощью третичных аминов, стереорегулярная поликонденсация и поликонденсация в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафтса, а также окислительная поликонденсация. Рассмотрены побочные реакции, вызываемые присутствием катализаторов и их влияние на свойства получаемых полимеров.

Библиография — 60 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2096
II. Виды процессов поликонденсации	2096
III. Реакции, применяемые в поликонденсации	2097
IV. Катализаторы для реакции поликонденсации	2097
V. Механизм действия катализаторов	2100
VI. Катионный катализ в поликонденсации	2100
VII. Анионный катализ в поликонденсации	2104
VIII. Катализ с помощью третичных аминов	2104
IX. Конформационно-регулярная поликонденсация	2107
X. Поликонденсация в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса	2108
XI. Окислительная поликонденсация	2108
XII. Побочные реакции, вызываемые присутствием катализаторов	2109

## I. ВВЕДЕНИЕ

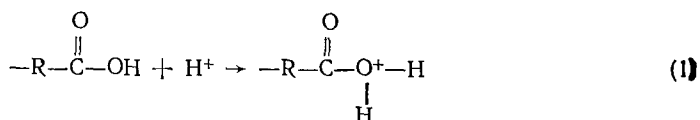
Поликонденсация — важный способ синтеза полимеров, поэтому в настоящее время интенсивно развиваются исследования процессов поликонденсации. Ряд полимеров, получаемых методами поликонденсации, производится сейчас в миллионах тонн: это — фенолформальдегидные и карбамидные полимеры, а также полиуретаны, полиамиды и полиэфиры [1, 2]. Большое число получаемых путем поликонденсации полимеров производится в тысячах тонн: сюда относятся поликарбонаты, ненасыщенные полиэфиры, полисилоксаны, полиоксиды и другие. Наконец, третья многочисленная группа полимеров поликонденсационного типа включает такие полимеры, производство которых имеет небольшой масштаб, однако они являются незаменимыми, так как обладают комплексом ценных свойств. К ним относятся такие термостойкие полимеры, как полиимиды, полиарилаты, полибензимидазолы и другие полигетероарилены, а также различные полупроводниковые, светочувствительные полимеры и т. п. Разнообразие и широкий диапазон свойств полимеров объясняют интенсивное развитие исследований реакции поликонденсации, что находит свое выражение в многочисленных статьях, обзорах и монографиях [1—10].

В процессах поликонденсации большую роль играет катализ, и применение катализаторов всякого рода очень распространено. Целью данного обзора является рассмотрение литературных данных о катализе в реакции поликонденсации [1, 11, 12].

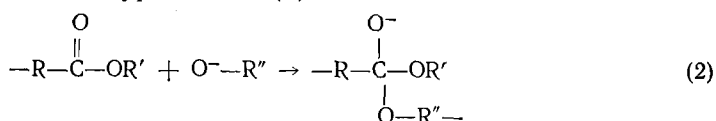
## II. ВИДЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В зависимости от природы применяемых катализаторов и исходных веществ, реакция поликонденсации может протекать как катионный, анионный, поликоординационный и даже как свободно-радикальный процесс [3].

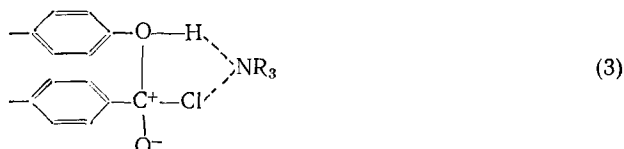
Так, поликонденсация карбоновых кислот с гликолями в присутствии сильных кислот протекает по катионному механизму с промежуточным образованием продукта присоединения протона к спиртовой группе гликоля:



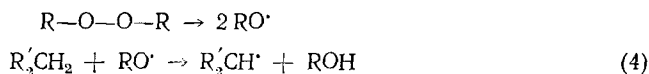
Примером анионной поликонденсации может служить реакция эфиров дикарбоновых кислот с гликолями в присутствии гликолятов щелочных металлов, протекающая по уравнению (2):



Поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в присутствии таких катализаторов как третичные амины, является примером ионно-координационной поликонденсации. Эта реакция приводит к получению стереорегулярных полиарилатов. Ее механизм можно объяснить образованием в промежуточной стадии реакции следующего комплекса:



Образование свободных радикалов является элементарным актом реакции полирекомбинации (см. реакцию (4)), представляющей собой один из случаев свободно-радикальной поликонденсации [11]:



Приведенные примеры иллюстрируют различия в протекании элементарного акта поликонденсации для каждого из четырех указанных выше видов процессов поликонденсации.

### III. РЕАКЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Весьма существенной особенностью процессов поликонденсации, оказывающей заметное влияние на механизм процесса, является большое разнообразие природы исходных мономеров и соответственно разница в строении их концевых активных групп, реакция которых определяет ход процесса поликонденсации [1].

В табл. 1 приведены важнейшие концевые группы и типы реакций, применяемых в процессах поликонденсации [12].

### IV. КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Среди катализаторов реакции поликонденсации, протекающей по ионному механизму, встречаются такие разнообразные соединения как окиси, соли, неорганические и органические основания, щелочи, комплексы, неорганические и органические кислоты, амины и др. [13—15]. Для иллюстрации в табл. 2 приведены элементы, различные соединения которых были использованы в качестве катализаторов в реакции полиэтерификации [13, 15—19].

Следует заметить, что реакция полиэтерификации — процесс, для которого наиболее подробно, по сравнению с другими процессами, исследованы вопросы катализа. При этом установлено, что существенную

ТАБЛИЦА 1

Важнейшие концевые группы и типы реакций, применяемых в поликонденсации

$-\text{COOH} + \text{HO}-$ $-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-$ $-\text{COOR} + \text{HO}-$ $-\text{COOR} + \text{H}_2\text{N}-$  $-\text{COCl} + \text{HO}-$ $-\text{COCl} + \text{H}_2\text{N}-$  $-\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{N}-$ $> \text{C} = \text{O} + \text{H}_2\text{N}-$  $\geq \text{CH} + \text{OC} <$ $-\text{RX} + \text{M} + \text{XAr}-$ $-\text{ArX} + \text{M} + \text{XAr}-$  $-\text{ArX} + \text{HO}-$	$> \text{SiOH} + \text{HOAl} <$ $> \text{BH} + \text{HB} <$ $> \text{BH} + \text{HN} <$ $= \text{CH}(\text{OH}) +$ $+ \text{M}(\text{OCOCR})_2^*$  $-\text{COCH}_2\text{X} +$ $+ \text{H}_2\text{N}-\text{CS}-$ $-\text{COCl} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-$  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{O}=\text{C} \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{RO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{O}=\text{C} \end{array}$	$-\text{CO} \diagup \text{O} + \text{H}_2\text{N}-$ $-\text{CO} \diagdown \text{O} + \text{H}_2\text{N}-$  $-\text{RX} + \text{Na} + \text{XAr}-$  $-\text{RX} + \text{Na}_2\text{S} + \text{XAr}-$ $-\text{RX} + \text{H}_2\text{N}-$ $-\text{ArH} + \text{HAr}-$ $\equiv \text{CH} + \text{HC} \equiv$  $-\text{ArH} + \text{XAr}-$ $-\text{Ar} + \text{O}=\text{C} <$ $-\text{ArH} + \text{O}_2 + \text{HAr}-$  $> \text{SiOH} + \text{HOSi} <$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O}=\text{C}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\   \\ \text{O}=\text{C}- \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{RO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\   \\ \text{O}=\text{C}- \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{RO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\   \\ \text{O}=\text{C}- \end{array}$  $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{HS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{X} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$
---	--	--	---

\* М — металл.

ТАБЛИЦА 2

Элементы, различные соединения которых были использованы в качестве катализаторов реакции полиэтерификации

Периоды	Группы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I	H	—	—	—	—	—	—	—
II	Li	Be	B	C	N	O	—	—
III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	—
IV	K	Ca	—	Ti	—	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
	Cu	Zn	—	Ge	As	—	—	—
V	—	Sr	—	Zr	—	Mo	—	Pd
	Ag	Cd	—	Sn	Sb	—	—	Pt
VI	—	Ba	Ce	—	Ta	—	—	—
	—	Hg	—	Pb	Bi	—	—	—
VII	—	—	—	Th	—	U	—	—

ТАБЛИЦА 3

## Катализаторы полиэтерификации

Катализатор		Ссылки
катион	анион	
$\text{H}^+$	$\text{Cl}^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HSO}_4^-$ , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , $\text{BO}_3^{3-}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	[13, 16, 20, 21]
$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{HSO}_4^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{RO}^-$ , $\text{RCOO}^-$ , $\text{H}^-$ , $\text{SbO}_4^{3-}$	[16, 17, 22, 23]
$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{U}^{6+}$	$\text{RCOO}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	[15, 16, 17, 20, 24]
$\text{R}_3\text{N}$		[17, 25—28]
$\text{R}_4\text{N}^+$	$\text{OH}^-$ , $\text{Cl}^-$	[17]
$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ge}^{4+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Th}^{4+}$ , $\text{Ta}^{5+}$ , $\text{U}^{6+}$	$\text{O}^{2-}$	[16, 17, 22]
Иониты		[29]

роль играет как природа металла, так и природа аниона применяемого катализатора. В табл. 3 представлены катализаторы, используемые в процессах полиэтерификации.

Для характеристики зависимости активности катализатора от его строения мы приводим в качестве иллюстрации табл. 4, в которой пока-

Зависимость константы скорости поликонденсации  
(*k*) бис-(β-гидроксиэтил)терефталата от природы катализатора

Катализатор	$10^{-2} k$ , г/ммоль·с	Катализатор	$10^{-2} k$ , г/ммоль·с
GeO <sub>2</sub>	326	Co(Ac) <sub>3</sub>	61
Sb(Ac) <sub>3</sub>	156	Mn(Ac) <sub>3</sub>	32
Al(Ac) <sub>3</sub>	131	Без катализатора	0,156

зано, как зависит активность катализатора в реакции полиэтерификации бис-(β-гидроксиэтил)терефталата от полярности иона металла [24]. Как видно из табл. 4, константа скорости реакции резко возрастает под влиянием катализаторов и изменяется существенным образом в случае различных металлов [24].

Активность катализатора в определенном процессе зависит также и от характера исследуемой реакции. Так, в случае синтеза полиамидов активность катализаторов гораздо ниже, чем в случае полиэфирного синтеза. Однако все же при синтезе полиамидов в ряде случаев установлено наличие каталитической активности у таких веществ, как борная кислота [30], хлористый цинк [31], фосфорная кислота [31], окись магния [30], тетраэтилпирофосфат [32] и другие соединения [12].

Известно, что поликонденсация эфиров α-аминокислот очень чувствительна к действию катализаторов [33]. Активными катализаторами для этой реакции оказались различные кислоты, и среди них особенно активна двуокись углерода. Механизм каталитического действия двуокиси углерода на поликонденсацию эфиров α-аминокислот объясняется образованием на первой стадии реакции эфиров N-карбоксиаминокислот. Эти эфиры образуют далее карбаматы



которые при температуре 55°С распадаются с образованием полипептидов [33].

Большая группа реакций поликонденсации включает взаимодействия альдегидов с фенолами, амидами и другими производными. Все эти реакции чувствительны к рН среды и к действию катализаторов различной химической природы. В табл. 5 приведены катализаторы, применявшиеся в реакциях фенолов с альдегидами [11, 34].

Во многих реакциях поликонденсации имеет место алкилирование или ацилирование в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса, таких как хлористый алюминий, бромистый алюминий, хлористый цирконий, фтористый бор и другие [11, 12].

Приведенные примеры катализаторов достаточно ясно иллюстрируют их большое разнообразие для различных случаев поликонденсации. Общим свойством всех этих катализаторов, как будет показано далее, является способность образовывать промежуточные продукты с реакти-

ТАБЛИЦА 5

Катализаторы, применявшиеся в реакциях фенолов с альдегидами

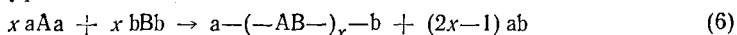
HCl	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BeCl <sub>2</sub>	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
HClO <sub>4</sub>	SnCl <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>
CCl <sub>3</sub> COOH	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
(NaO) <sub>2</sub> Zn	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>
(NaO) <sub>3</sub> Al	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KNO <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
NaOH	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
KOH	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
NR <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
		I <sub>2</sub>

рующими веществами и таким образом повышать их химическую активность. Следует заметить также, что в ряде случаев исходные мономеры действуют как катализаторы и тогда реакция может рассматриваться как пример самокатализа.

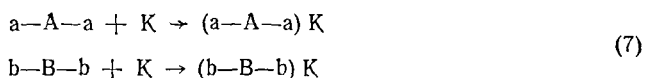
## V. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Большое разнообразие строения и природы катализаторов осложняет рассмотрение механизма действия катализаторов с единой точки зрения. Поэтому мы попытаемся рассмотреть механизмы, общие для каждой группы реакций.

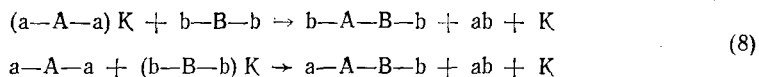
Рассматривая катализ в процессах поликонденсации, как общее явление, мы должны, с одной стороны, остановиться на частных случаях катализа в отдельных процессах и, с другой стороны, попытаться обобщить его значение в целом. Процесс поликонденсации можно изобразить следующим уравнением:



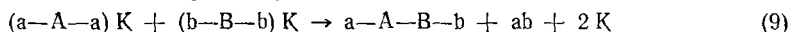
Роль катализа может быть изображена в общем виде как процесс образования промежуточного активного соединения катализатора (К) с одним из мономеров по схеме:



и затем реакция этого промежуточного продукта с молекулой другого мономера:



Возможен и такой вариант, когда оба исходных мономера образуют соединение с катализатором и дальнейшая реакция протекает между этими двумя активными промежуточными молекулами по схеме:



Эти соображения относятся к общему характеру действия катализаторов. Углубляясь в механизм действия последних, мы сделаем попытку более детально рассмотреть механизм действия катализаторов различной химической природы в разнообразных реакциях поликонденсации.

Исходя из того факта, что все ионные процессы поликонденсации протекают с образованием ионов и ионных систем, можно все катализаторы таких реакций разделить на три группы [11, 12].

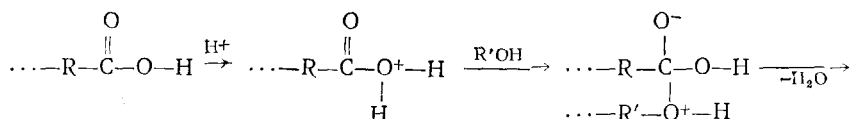
1. Катализаторы, которые образуют реакционноспособные катионы (катионная поликонденсация).

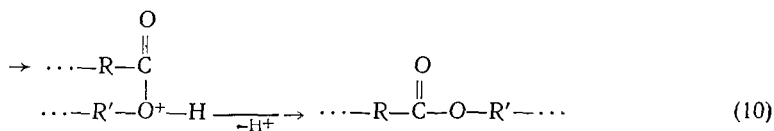
2. Катализаторы, которые образуют реакционноспособные анионы (анионная поликонденсация).

3. Катализаторы, которые образуют реакционноспособные солеобразные соединения (акцепторно-каталитическая поликонденсация или стереоспецифический катализ).

## VI. КАТИОННЫЙ КАТАЛИЗ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

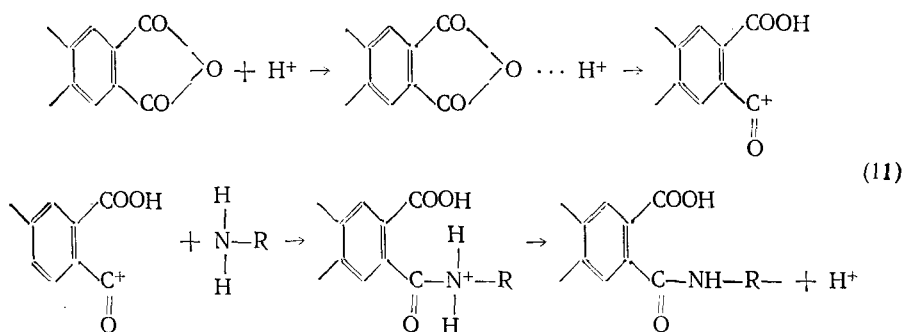
Теперь мы перейдем к более подробному рассмотрению отдельных примеров механизма действия катализаторов каждой из указанных выше групп. В случае равновесной поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей в присутствии кислотных катализаторов механизм реакции, протекающей по катионному механизму, можно изобразить следующей схемой:



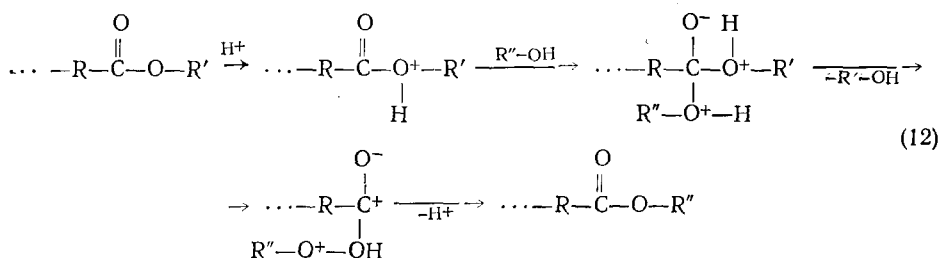


Из этой схемы ясно видно, что образование оксониевых соединений происходит путем присоединения протона кислоты к эфирному кислороду и является промежуточной реакцией в этом процессе.

Карбонильный атом углерода становится в результате этого положительным и присоединяет путем нуклеофильной атаки атом кислорода спирта. Реакция ускоряется в присутствии сильных кислот, так как исходный гликоль представляет собой слабый нуклеофил, а исходная дикарбоновая кислота является слабым электрофилом. Однако по указанной схеме эта реакция может протекать и в отсутствие сильной кислоты. В этом случае, как показал Флори [35], исходная дикарбоновая кислота играет роль катализатора. Каталитическое действие карбоновых кислот было показано также в реакциях диаминов с ангидридами тетракарбоновых кислот, приводящих к образованию полиаминокислот [36]. Мы полагаем, что механизм реакции (см. реакцию (11)) можно представить следующей схемой:

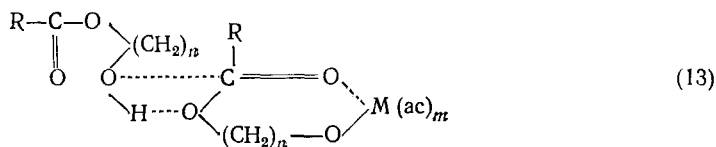


Механизм катионной поликонденсации можно проиллюстрировать также на примере образования полиэфира путем переэтерификации сложного эфира дикарбоновой кислоты гликолем, протекающей по уравнению:



Эта реакция была исследована особенно подробно на примере синтеза полиэтилентерефталата [8, 15, 19, 24, 37, 38].

Райниш и сотр. [24] предложили следующий механизм действия катализаторов в этой реакции, основанный на образовании циклических комплексов:



где M — ион металла. Одновременно возможно образование линейных комплексов следующего строения:



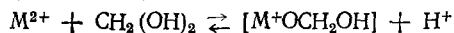
В случае образования полиамидов катализ осуществляется посредством протонов [39] (см. реакцию (15)). Предложен следующий механизм, объясняющий действие кислоты:


$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{HCl} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}^+ \end{array} + \text{Cl}^- \quad (16)$$
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}^+\text{Cl}^- \end{array} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]^+ \xrightarrow{\text{Cl}^- \quad -\text{H}_2\text{O}} \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ \updownarrow \\ \text{O}-\text{H} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]^+ \xrightarrow{\text{Cl}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \quad (17) \\
 \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]^+ \xrightleftharpoons[-\text{HCl}]{+\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{Cl}^-} \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]^+ \xrightarrow{\text{Cl}^- \quad -\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OH} \end{array}
 \end{array}$$

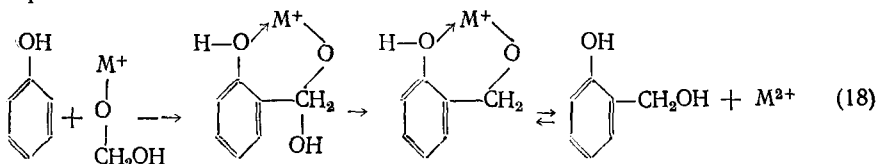
Первым продуктом является производное хинона, который далее превращается в диоксидифенилметан. Поэтому в кислой среде фенолоспирты образуются весьма редко.

Ионы двухвалентных металлов ускоряют реакцию фенола с формальдегидом и одновременно действуют ориентирующе, направляя метилольные группы в *о*-положение по отношению к гидроксилам. В результате этого образуются фенол-формальдегидные олигомеры, которые содержат преимущественно *о*-замещенные фенольные остатки. Эти продукты известны под названием *орто*-новолак или *орто*-резол и представляют интерес как быстроотверждающиеся материалы.

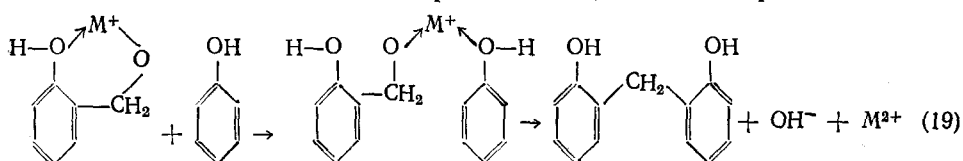
Фразер и сотр. [42] описывают каталитическое действие ионов двухвалентных металлов следующей схемой. Сначала образуется продукт реакции иона металла с метиленгликолем:



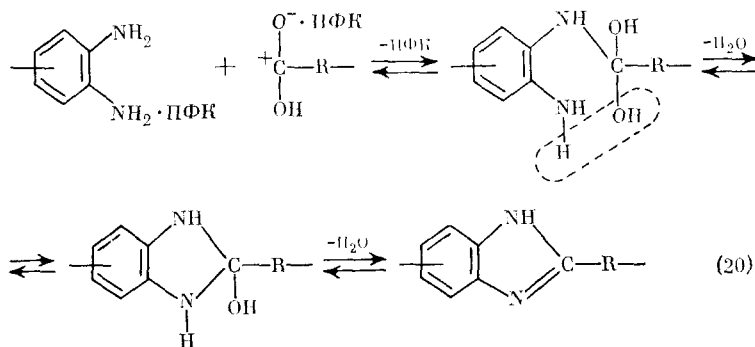
Далее этот продукт взаимодействует с фенолом, образуя *о*-салициловый спирт:



Последним этапом является образование *o,o'*-диоксидифенилметана:

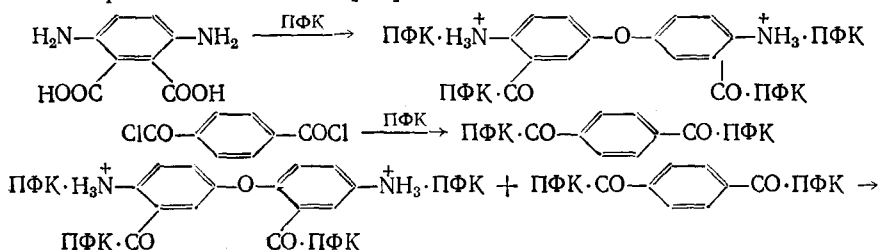


Каталитическое действие полифосфорной кислоты объясняется образованием промежуточного комплекса в случае синтеза полибензимидазолов, протекающего по схеме [43]:

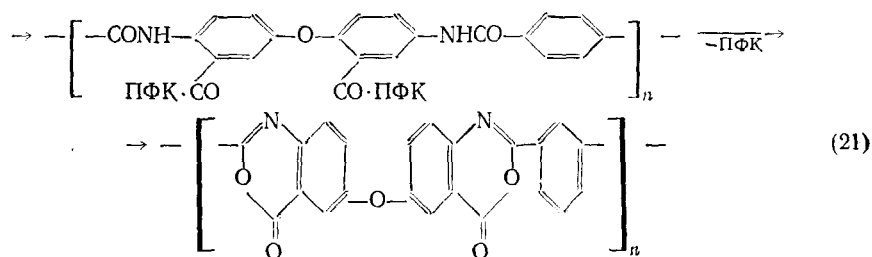


где ПФК - полифосфорная кислота

Образование промежуточных соединений с полифосфорной кислотой было доказано на примере реакции образования полибензоксазинов из *бис*-антраниловых кислот [44]:

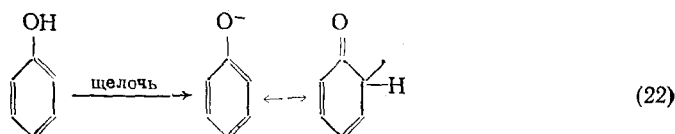




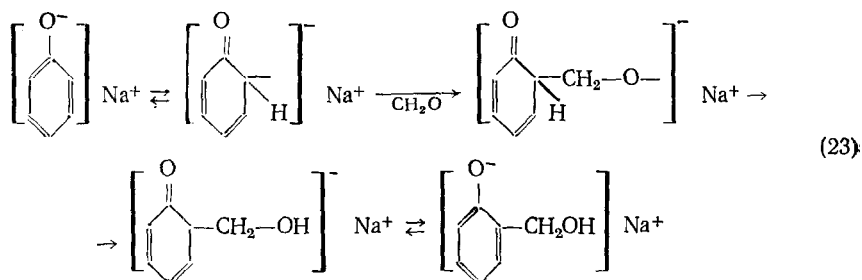


## VII. АНИОННЫЙ КАТАЛИЗ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

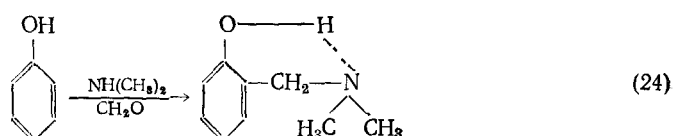
Щелочные катализаторы, применяемые в анионной поликонденсации, весьма активны, так как в их присутствии фенол превращается в анион фенола, что сопровождается перераспределением электронной плотности по следующей схеме:



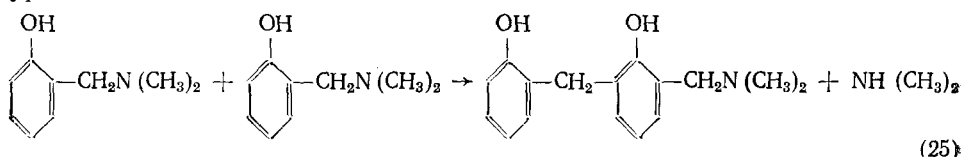
Благодаря этому щелочные катализаторы облегчают реакцию фенолов с альдегидами [40]. В соответствии с этим действие щелочного катализатора при поликонденсации фенола с формальдегидом можно изобразить следующей схемой:



В случае применения диметиламина реакция фенола с формальдегидом протекает с образованием промежуточного основания Манниха [45] по схеме:



Образовавшееся таким образом основание Манниха распадается при нагревании на диметиламин и фенолформальдегидный полимер по уравнению:



## VIII. КАТАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Ацилирование спиртов и фенолов хлорангидридами карбоновых кислот в растворе проводится часто в присутствии третичных аминов (пирдин, триэтиламин и т. п.) в качестве катализаторов. При этом в зависимости от природы третичного амина и исходных фенола и хлоран-

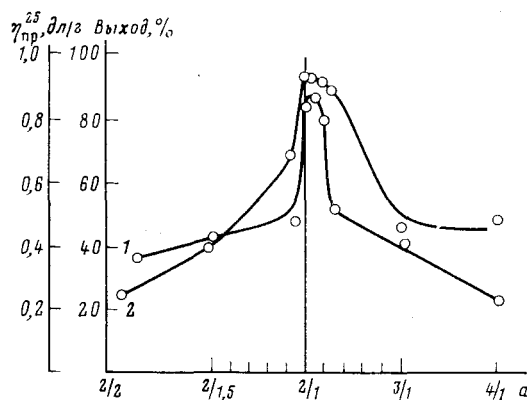


Рис. 1

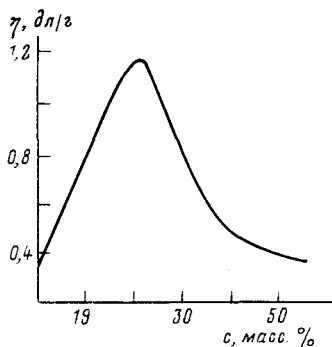


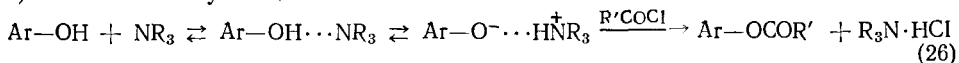
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (1) и выхода (2) полиарилата от мольного соотношения ТЭА: ХА (а)

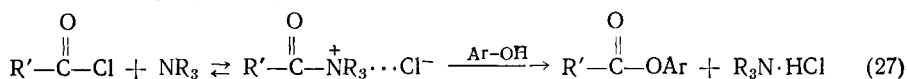
Рис. 2. Зависимость логарифмической вязкости раствора полиарилата диана и терефталевой кислоты от количества тетраэтиламмонийхлорида (с) в реакции межфазной поликонденсации

гидрида реакция может протекать по одному из следующих двух механизмов:

1) по механизму общего основного катализа:



2) по механизму нуклеофильного катализа:



Результат реакции хлорангидрида дикарбоновой кислоты с бис-фенолом зависит от количества катализатора — триэтиламина. На рис. 1 показано, как изменяются выход и молекулярная масса полиарилата, получаемого поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХА) в растворе дихлорэтана в зависимости от количества триэтиламина (ТЭА) [46]. Наличие максимума на графике зависимости вязкости от количества катализатора наблюдается также для реакции диана с хлорангидридом терефталевой кислоты при концентрации катализатора, равной 20 масс. % (рис. 2) [47].

Третичные амины не только ускоряют процесс ацилирования (например, для реакции бензоилирования *n*-нитрофенола в присутствии триэтиламина константа скорости оказалась на два порядка выше, чем для этой же реакции в присутствии пиридина [48]), но и оказывают влияние на пространственную структуру образующегося полиэфира, как это будет показано ниже [27, 28, 49].

Для общего основного катализа характерно также то обстоятельство, что, как это видно из рис. 3, [48], с повышением кислотности бис-фенолов молекулярная масса полиарилатов, получаемых из хлорангидрида терефталевой кислоты, возрастает. Уравнение (26) показывает, что с ростом кислотности фенола создаются более благоприятные условия для реакции ацилирования. Действительно, с ростом кислотности гидроксилсодержащего компонента должна возрастать его способность к комплексообразованию с третичным амином [48]. О возрастании активности гидроксилсодержащего компонента с ростом его кислотности свидетельствуют результаты одновременного совместного ацилирования бензоилхлоридом смеси фенола и метанола в присутствии триэтиламина; при этом было найдено, что выход фенолбензоата был в 9 раз больше выхода метилбензоата. В то же время реакция в присутствии такого слабого основания, как пиридин, приводила к обратному соот-

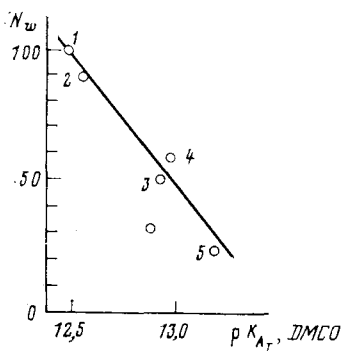


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярной массы политерефталатов  $M_w$  от кислотности бисфенола; бисфенолы: 1 — бис(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан, 2 — 3,3-бис-(4-оксифенил)фталид, 3 — бис-(4-оксифенил)метилфенилметан, 4 — бис-(4-оксифенил)фенилметан, 5 — 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорен

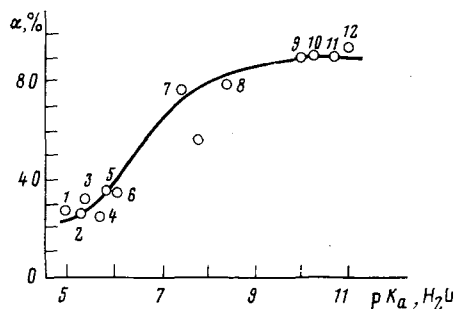


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени конверсии фенола ( $\alpha$ ) от основности амина: 1 — хинолин, 2 — пиридин, 3 — изохинолин, 4 —  $\beta$ -пиколин, 5 — хинальдин, 6 —  $\alpha$ -пиколин, 7 —  $\gamma$ -коллидин, 8 — триаллиламин, 9 — диметилэтиламин, 10 — диметилциклогексиламин, 11 — триэтиламин, 12 — трибутиламин

ношению выходов указанных продуктов, и отношение количества образовавшегося фенилбензоата к количеству метилбензоата в последнем случае составило 0,35. Это означает, что в первом случае доминирует общий основной катализ (реакция (26)), так как более кислый фенол более активен, в то время как во втором случае преобладает нуклеофильный катализ.

Эта зависимость реакции бензоилирования смеси алифатического алкоголя и фенола от основности катализатора была подтверждена путем изучения реакций с применением в качестве катализаторов третичных аминов с различной основностью [49a]. Оказалось, что с ростом основности третичного амина возрастает относительная активность фенольной компоненты, как это можно видеть из кривой на рис. 4.

Эти результаты подтверждают высказанное выше предположение о том, что в случае ацилирования могут иметь место два каталитических процесса: общий основной и нуклеофильный (реакции (26) и (27)) [49]. Преобладание того или иного каталитического процесса зависит от природы исходного вещества и третичного амина [49]. Константы

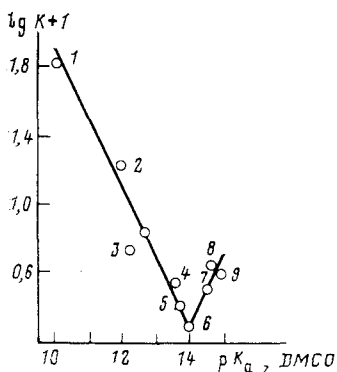


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости реакции бензоилирования фенолов от их кислотности; фенолы: 1 — *n*-нитрофенол, 2 — *n*-ацетофенол, 3 — *n*-хлорфенол, 4 — бензоат гидрохинона, 5 — фенол, 6 — *n*-трет-бутилфенол, 7 — *n*-крезол, 8 — *n*-метокси-фенол, 9 — гидрохинон

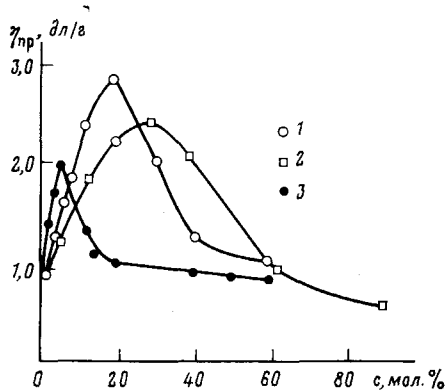


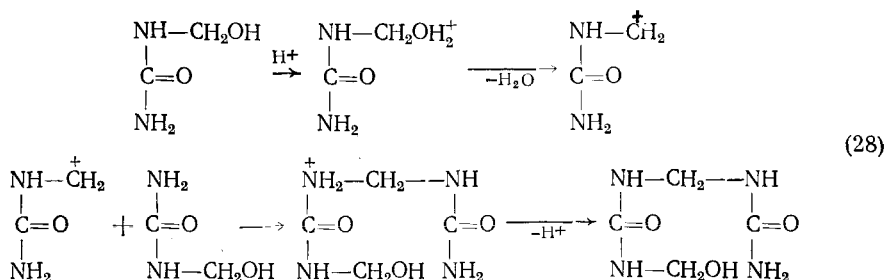
Рис. 6

Рис. 6. Зависимость вязкости полиимида, полученного из диангидрида 4,2,2,0-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты с 4, 4'-диамидифениловым эфиром от концентрации катализатора ( $c$ ); 1 — триэтиламин, 2 — триметиламин, 3 — трибутиламин [52]

скорости реакции бензоилирования различных фенолов в присутствии триэтиламина приведены на рис. 5. Левая часть графика соответствует фенолам с  $pK_a$  от 10 до 14. Резкое изменение хода графика, начиная с  $pK_a > 14$ , может быть объяснено как следствие предположенного выше изменения механизма катализа с общего основного на нуклеофильный.

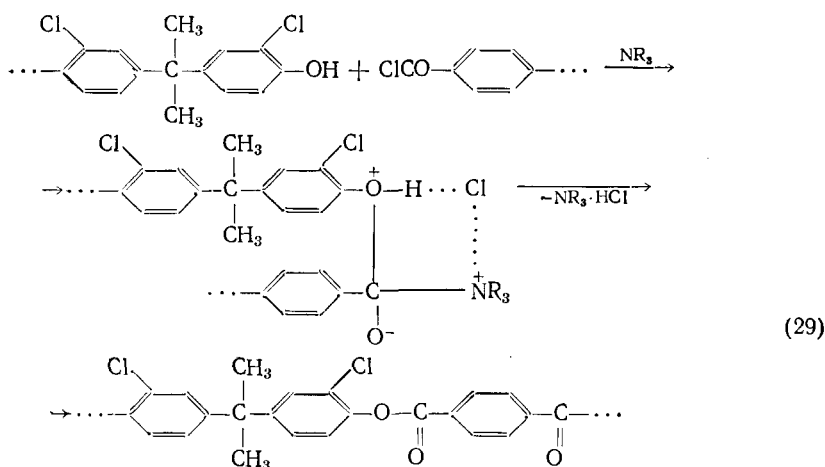
Реакции диаминов с дианггиридами дикарбоновых кислот весьма чувствительны к каталитическому действию третичных аминов, таких, как пиридин, триэтиламин, триметиламин [50]. При этом наблюдается наличие максимума на кривых зависимости вязкости полученного продукта от количества катализатора, как это показано на рис. 6.

Роль кислого катализатора в реакции аминов и амидов кислот с альдегидами состоит, по Сметсу [15], в образовании карбониевого иона по уравнению:

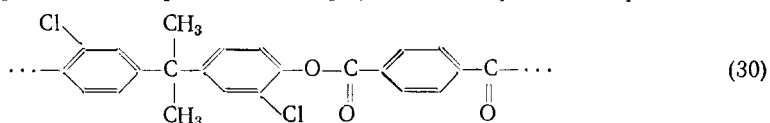


## IX. КОНФОРМАЦИОННО-РЕГУЛЯРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Стереорегулярная поликонденсация была обнаружена при изучении реакции поликонденсации в присутствии третичных аминов [27, 28]. Она протекает как конформационно-регулярная поликонденсация при взаимодействии мономеров, могущих существовать в нескольких пространственно-изомерных формах (см. реакцию (29)). В процессе образования полиарилатов из бисфенолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот проявляется каталитическое действие третичных аминов, приводящее к преимущественному образованию *цис*- или *транс*-формы полиэфира по схеме:



В присутствии слабого основания, например пиридина, образуется *цис*-оидная форма полимера. Применение в качестве катализатора третичного амина с сильно основными свойствами, например триэтиламина, приводит к образованию *транс*-оидной формы полиарилата строения:



Вероятной причиной возникновения конформационно-регулярных полимеров является образование устойчивых конформаций комплексов исходных веществ с третичными аминами.

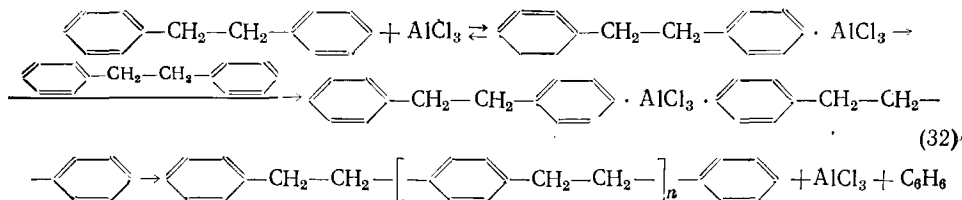
## Х. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА

Поликонденсация ароматических углеводородов с атомами галогена в боковой цепи, так же как и поликонденсация дигалогеналканов с ароматическими углеводородами, протекает только в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса. Для этой цели применяют чаще всего хлористый алюминий либо галогениды церия, бора и других элементов.

В качестве первого продукта реакции в этом случае образуется тройной комплекс галогенуглеводорода с хлористым алюминием и ароматическим углеводородом. Для реакции поликонденсации дихлорэтана с бензолом образование такого комплекса можно описать следующим уравнением [53]:

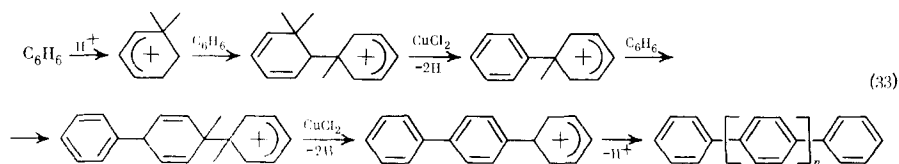


Аналогичным образом действуют катализаторы при переариллировании [54]. Этот тип поликонденсации приводит к образованию полиариленалкилов в следующей реакции, сопровождающейся выделением бензола [54]:

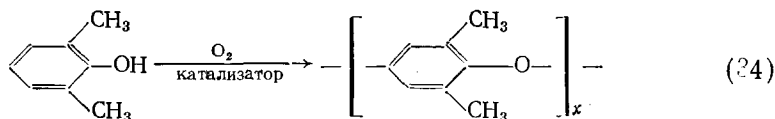


## ХІ. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Окислительная поликонденсация бензола и других ароматических углеводородов, по Ковачику [55], приводящая к образованию полифениленов, протекает в присутствии хлорного железа или смеси хлорной меди с хлористым алюминием [55]. Промежуточной стадией в этой реакции является образование  $\sigma$ -комплекса и бензенонового иона по уравнению:

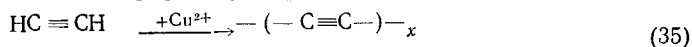


Важным случаем окислительной поликонденсации является синтез поли-2,6-диметилфениленоксида путем окисления 2,6-диметилфенола кислородом воздуха по реакции:

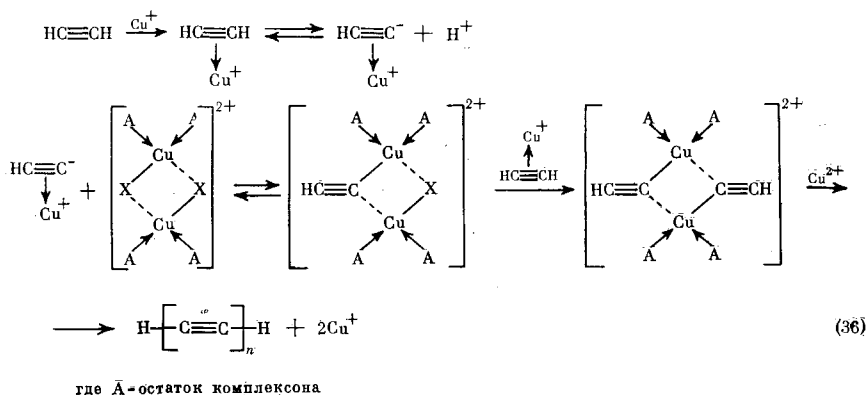


Реакция протекает в присутствии различных катализаторов, среди которых наиболее важным является комплекс меди с пиридином [56]. Активность этого катализатора в реакции зависит от отношения концентраций пиридина и меди. При возрастании этого отношения увеличивается количество эфирных связей и уменьшается количество углерод-углеродных связей; при отношении концентраций пиридина и меди, равной 10 : 1, углерод-углеродные связи совсем не образуются [57].

Комплекс меди с аммиаком оказался также активным катализатором окислительной поликонденсации ацетилена, приводящей к образованию «карбина» — линейной формы углерода, по реакции [58]:



Механизм действия катализатора в этой реакции можно описать следующим уравнением [58—60]:



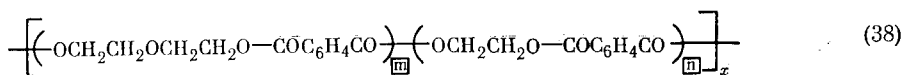
## ХИ. ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ПРИСУТСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ

Рассматривая вопрос о действии катализаторов, следует иметь в виду то обстоятельство, что катализаторы могут влиять не только на основную реакцию синтеза полимеров, но вызывать или ускорять различные побочные реакции. Эти побочные реакции могут происходить как с исходными мономерами, так и с получаемым полимером, что может отражаться на молекулярной массе и структуре продукта реакции и влиять на весь комплекс его физических и химических свойств. В некоторых случаях катализаторы ускоряют разложение полимера в процессе его синтеза, ухудшая его свойства [16].

Как пример отрицательного действия побочных реакций можно привести синтез полиэтилентерефталата из этиленгликоля и терефталевой кислоты в присутствии серной кислоты [11]. При этом имеет место побочная реакция отщепления воды и образования диэтиленгликоля:



Кроме этого, образуются также ацетальдегид и этиленацеталь. Образовавшийся диэтиленгликоль вступает в реакцию с терефталевой кислотой, в результате чего получается разноразветвленный полимер, содержащий звенья диэтиленгликоля:



Ацетальдегид легко удаляется из реакционной массы, что изменяет соотношение исходных веществ и сказывается отрицательно на молекулярной массе полимера.

Применение некоторых катализаторов, как, например, соединений титана и алюминия, приводит к образованию темноокрашенных продуктов [16]. Наличие таких реакций требует осторожности при выборе катализаторов [15]. Отмечено, что даже материал, из которого сделан реактор, может оказывать влияние на процесс и продукт поликонденсации [19].

Кроме того, нужно указать на то, что в некоторых случаях присутствие катализатора оказывает влияние на направление реакции. Так, Мурохашаи и сотр. [32] наблюдали, что N-( $\gamma$ -аминобутирил)- $\gamma$ -амино-

масляная кислота при нагревании образует циклический  $\gamma$ -пирролидон. Однако, если этот мономер нагревать при 100° в диэтилфосфиновой кислоте в присутствии тетраэтилпирофосфата, то образуется полибута-намид.

\*  
\* \*

В заключение обзора нам хотелось бы подчеркнуть, что катализ представляет собой позитивный фактор в поликонденсационных процессах, так как он ускоряет реакцию, позволяет проводить ее в мягких условиях и определяет микроструктуру получаемого полимера. Однако следует заметить, что теоретические исследования катализа в реакциях поликонденсации не соответствуют в настоящее время тому значению, которое они имеют для развития этой области. Поэтому вопрос о подборе катализаторов решается главным образом пока эмпирически. Важнейшей задачей будущего является путем глубоких исследований установить действующие факторы катализа в реакциях поликонденсации, что должно привести к повышению уровня научных исследований и к успехам в этой области полимерной химии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1976, т. А18, с. 1443.
2. Korshak V. V. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1974, v. 81, p. 345.
3. Коршак В. В. Синтез и модификация полимеров, М.: Наука, 1976, с. 48.
4. Коршак В. В. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 1030.
5. Korshak V. V. Pure Appl. Chem., 1966, v. 12, p. 101.
6. Korshak V. V. J. prakt. Chem., 1971, B 313, S. 422.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед., 1971, т. А13, с. 367.
8. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация, М.: Наука, 1968.
9. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация, М.: Наука, 1972.
10. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров, М.: Химия, 1966.
11. Korshak V. V. Faserforsch. u. Textiltechnik, 1977, B. 28, S. 561.
12. Коршак В. В. Роль катализа в процессах синтеза полимеров методами поликонденсации, Нальчик, 1979.
13. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация, М.: Наука, 1968, с. 166.
14. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация, М.: Наука, 1972, с. 58, 431.
15. Rafler G., Bonatz E., Reinisch G. Faserforsch. u. Textiltechnik, 1973, B. 24, S. 269.
16. Максоров Б. А. Проблемы изоляции в электротехнике (Тр. конференции по электроизоляционным материалам). М.—Л.: 1930, с. 128.
17. Wilfong R. E. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, p. 385.
18. Дженкинс В. Катализ в химии и энзимологии, М.: Мир, 1972.
19. Bonatz E., Rafler G., Reinisch G. Faserforsch. u. Textiltechnik, 1973, B. 24, S. 309.
20. Schnell R. Chemistry and Physics of Polycarbonates. New York — London — Sydney: Intersci. Publ., 1964.
21. Фаворский А. Е. Ж. Русского Физико-химич. об-ва, 1909, с. 741.
22. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, с. 1586.
23. Ogata N. Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 1, p. 151.
24. Kafler G., Dunger K., Reinisch G. Faserforsch. u. Textiltechnik, 1976, B. 27, S. 579.
25. Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1967, т. В9, с. 522.
26. Черкасова Е. М., Богатков С. В., Головин С. Р. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 477.
27. Коршак В. В., Бабушкина Т. А., Васнев В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В., Семин Г. К. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 1921.
28. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А., Васильев В. А., Аскадский А. А., Бабушкина Т. А., Слонимский Г. Л., Семин Г. К., Годовский Ю. К., Оболенкова Е. С. Высокомолек. соед., 1974, т. А16, с. 291.
29. Полянский Н. Т., Сапожников В. К. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 445.
30. Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, с. 1724.
31. Челюкова Г. Н., Рафиков С. Р., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1949, т. 64, с. 353.
32. Murochochi S., Sekiduchi H., Juki H. Compt. rend., 1959, t. 248, p. 1521.
33. Коршак В. В., Порошин К. Т., Козаренко Т. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, с. 663; 1955, с. 1112.
34. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация, М.: Наука, 1972, с. 431.
35. Flory P. J. Chem. Rev., 1946, v. 39, p. 137.
36. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1976, т. А19, с. 93.
37. Tomita K., Ida H. Polymer., 1975, v. 16, p. 185.
38. Ioda K., Kimoto K., Toda T. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1964, v. 67, p. 909.

39. *Ja Ko-sui, Lu Hsu-shu, Chem-chio*. Veröffentlichungen der Universität zu Chanchun., 1957, № 2, S. 81.
40. *Силинг М. И.* Фенолформальдегидные полимеры. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 11, М.: Изд. ВИНТИ, 1977.
41. *Ершов В. В., Никифоров Г. А.* Успехи химии, 1966, т. 35, с. 1955.
42. *Fraser D. A., Hall R. W., Jenkins P. A., Raup A. L. I.* J. Appl. Chem., 1957, v. 7, p. 689.
43. *Imai J., Taoka I., Uno K., Iwakura I.* Makromol. Chem., 1965, B. 83, S. 167.
44. *Kurichara M., Ioda N.* Ibid., 1967, B. 107, S. 112.
45. *Воробьев Ю. П., Сергеев В. А., Коршак В. В., Данилов В. Г.* Высокомолек. соед., 1967, т. А9, с. 1763.
46. *Виноградова С. В., Васнев В. А., Коршак В. В.* Там же, 1967, т. Б9, с. 522.
47. *Morgan P. W.* Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods. New York — London — Sydney: Intersci. Publ., 1965.
48. *Васнев В. А., Кешелава М. Г., Коршак В. В., Виноградова С. В., Бекаури Н. Г., Гогугадзе Ц. А.* Изв. АН ГрузССР, сер. хим., 1975, т. 1, с. 340.
49. *Koršak V. V., Vinogradova S. V., Vasn'kov V. A.* Faserforsch. u. Textiltechnik, 1977, B. 28, S. 491.
- 49а. *Васнев В. А., Виноградова С. В.* Успехи химии, 1979, т. 48, с. 30.
50. *Бойко Г. И., Жубанов Е. А., Умерзакова М. Б., Неталиева К. Д., Мухамедова Р. Ф.* Междунар. симпозиум по макромолекулярной химии. Тезисы кратких сообщений, т. 3, М.: Наука, 1978, с. 30.
51. *Smets G., Borzel A. J.* Polymer Science, 1952, v. 8, p. 371.
52. *Zubakov B. A., Bojko G. I., Messerle P. E., Solomin V. A., Netalieva K. D., Muchamedova R. F.* Faserforsch. u. Textiltechnik, 1978, B. 29, S. 311.
53. *Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1955, с. 172; 1958, с. 85.
54. *Колесников Г. С., Коршак В. В.* Докл. АН СССР, 1952, т. 85, с. 95.
55. *Kovacic P., Lange R. M. J.* Org. Chem., 1963, v. 28, p. 968.
56. *Копылов В. В., Праведников А. Н.* Высокомолек. соед., 1958, т. А10, с. 1794.
57. *Endres G. F., Hay A. S., Enstance I. W. J.* Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1300.
58. *Коршак В. В., Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Усенбаев К.* Докл. АН СССР, 1961, т. 136, с. 1342.
59. *Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М.* Вестник АН СССР, 1978, с. 70.
60. *Bohlmann F.* Ber., 1964, B. 97, S. 794.

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва