

бис-(4-Аминофенил)изофталат. К смеси 20 г *бис-(4-нитрофенил)изофталата*, 234 мл спирта и 94 мл уксусной кислоты при перемешивании прибавляли 45 г цинковой пыли в виде пасты со спиртом таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40°, затем при 40° реакционную смесь перемешивали еще некоторое время. По окончании реакции осадок отфильтровывали, кипятили с водой, а затем кипячением со спиртом извлекали из него амин. После неоднократной перекристаллизации из этилового спирта *бис-(4-аминофенил)изофталат* имел т. пл. 177°; выход 30% от теоретич.

Найдено, %: С 68,99; Н 4,81; N 7,99.
 $C_{20}H_{12}N_2O_4$. Вычислено, %: С 68,96; Н 4,59; N 8,09.

бис-(4-Нитрофенил)терефталат получали аналогично *бис-(4-нитрофенил)изофталату*. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты *бис-(4-нитрофенил)терефталат* имел т. пл. 248°; выход 72% от теоретич.

Найдено, %: N 6,65. $C_{20}H_{12}N_2O_8$. Вычислено, %: N 6,94

бис-(4-Аминофенил)терефталат получали восстановлением *бис-(4-нитрофенил)терефталата* цинковой пылью в присутствии спирта и уксусной кислоты по методу, описанному выше для получения *бис-(4-аминофенил)изофталата*. После неоднократной перекристаллизации из спирта *бис-(4-аминофенил)терефталат* имел т. пл. 238°; выход 24% от теоретич.

Найдено, %: С 60,14; Н 5,11; N 8,18.
 $C_{20}H_{12}N_2O_4$. Вычислено, %: С 68,96; Н 4,59; N 8,09.

Пиромеллитовый диангидрид имел т. пл. 286°, диангидрид *бис-(3,4-дикарбоксифенил)оксида* имел т. пл. 224—226°.

Полимеры получали двухстадийным методом поликонденсации, описанным ранее [8]. Циклизация полизифирамидокислот в полизифириимидах осуществлялась ступенчатым нагреванием полизифирамидокислот при температурах от 130 до 300°.

Термическую устойчивость полизифириimidов определяли по потере в весе навески полимера на воздухе при нагревании последовательно при 300, 350, 400, 450 и 500° по одному часу при каждой температуре.

Выводы

Реакцией поликонденсации диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, содержащими в молекуле сложнозифирные группы, синтезированы термостойкие полизифириимиды различной структуры и изучены их свойства.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Weekbl., 97, 37, 1965.
2. D. F. Longrini, W. L. Walton, R. B. Hugness, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
3. D. F. Longrini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
4. T. Unishi, J. Polymer Sci., B3, 679, 1965.
5. J. Imai, K. Uno, J. Iwakura, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
6. I. Unishi, T. Tujimura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 2275, 1965.
7. L. W. Frost, G. M. Bower, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
8. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвица, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.

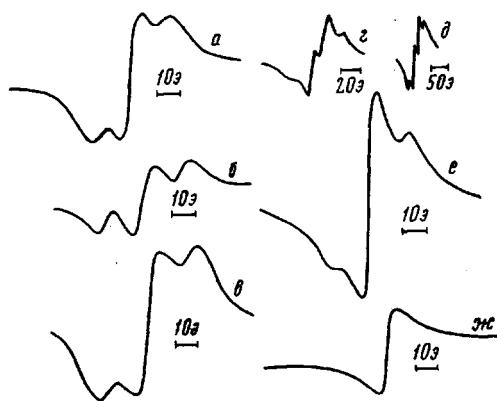
УДК 66.095.26:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ В ЗАМОРОЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СМЕСЯХ МАГНИЯ И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ, МЕТОДОМ ЭПР

A. A. Панасенко, B. B. Голубев, B. P. Зубов, B. A. Каргин

Известно [1, 2], что в системах, получаемых совместной вакуумной конденсацией паров магния или натрия с парами мономеров акрилового и метакрилового рядов на охлажденную жидким азотом поверхность, происходит очень быстрая полимеризация ниже температуры плавления соот-

ветствующих мономеров. В работах [1, 3] показано, что образование активных центров происходит в газовой фазе. Однако механизм элементарного акта роста цепи и природа активных центров, ведущих полимеризацию в данных системах, практически не исследовались. Ранее была показана возможность применения метода ЭПР для исследования природы активных центров в системах, получаемых совместной вакуумной конденсацией паров акрилонитрила и магния [4].



Спектры, полученные при совместной конденсации магния и:

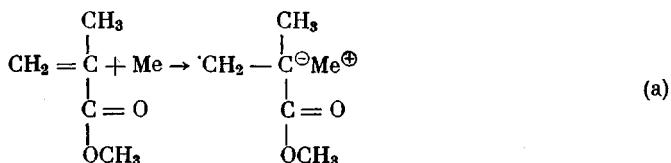
a — метилметакрилата, *б* — метилакрилата, *в* — теоретически построенный спектр, *г* — акролеина, *д* — спектр радикала аллилового спирта [8]; *е* — метилового эфира масляной кислоты, *ж* — этилового эфира бензойной кислоты

метиловый эфир масляной кислоты и этиловый эфир бензойной кислоты сушили безводным сульфатом магния и перегоняли в вакууме.

Магний марки «реактивный», в порошке, специальной очистке не подвергали.

Исследование продуктов взаимодействия мономеров с магнием проводили на радиоспектрометре марки JES-P-10 фирмы JEOL (Япония). Был изготовлен специальный прибор (смонтированный на резонаторе радиоспектрометра), представляющий собой видоизмененный вариант прибора, описанного в работе [4]. Прибор позволял осуществлять вакуумную конденсацию паров мономера и магния на охлажденный жидким азотом палец, установленный в центре резонатора, и одновременно производить запись спектров ЭПР.

При одновременной конденсации паров MMA и магния оказалось, что слой конденсата содержит парамагнитные частицы. Холостой опыт, в котором проводили конденсацию мономера при нагретой печке (без магния), показал, что при этом в слое конденсата парамагнитные частицы отсутствуют. Спектр ЭПР продуктов взаимодействия MMA и магния приведен на рисунке, *а*. Спектр с полным расщеплением 37 э состоит из трех компонент с неполностью разрешенной сверхтонкой структурой. Теоретически построенный спектр (рисунок, *в*) в предположении, что все компоненты СТС имеют гауссову форму и одинаковую ширину ΔH , с помощью номограмм [5] для случая $\beta = 1$ в основных чертах сходен с полученными нами. Это позволило нам считать, что СТС в спектре продуктов взаимодействия MMA с магнием возникает в результате взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами. В принципе возможны следующие реакции присоединения магния к MMA с образованием радикалов:



В этой работе методом ЭПР изучалась природа активных центров твердофазной полимеризации в системах, получаемых совместной конденсацией метилметакрилата (MMA) и метилакрилата (MA) с магнием.

MMA и MA очищали по общепринятым методикам. Для удаления следов перекисных соединений вакуумированные мономеры в течение 3–5 мин. облучали УФ-светом и перегоняли две трети облученного количества. Акролеин,

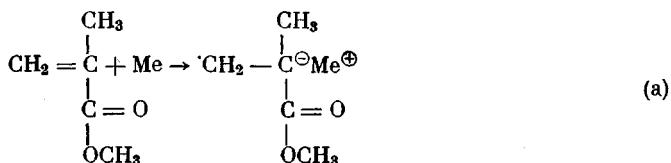
метиловый эфир масляной кислоты и этиловый эфир бензойной кислоты

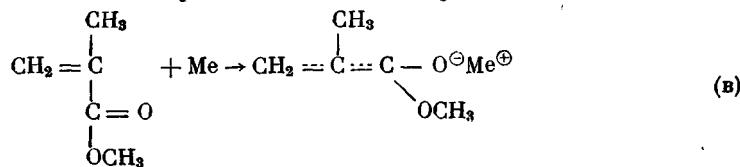
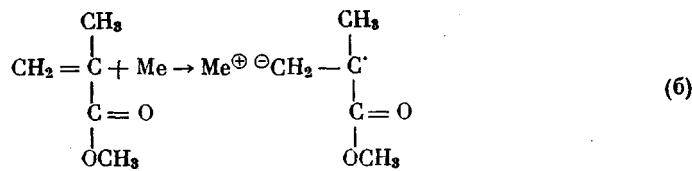
сушили безводным сульфатом магния и перегоняли в вакууме.

Магний марки «реактивный», в порошке, специальной очистке не подвергали.

Исследование продуктов взаимодействия мономеров с магнием проводили на радиоспектрометре марки JES-P-10 фирмы JEOL (Япония). Был изготовлен специальный прибор (смонтированный на резонаторе радиоспектрометра), представляющий собой видоизмененный вариант прибора, описанного в работе [4]. Прибор позволял осуществлять вакуумную конденсацию паров мономера и магния на охлажденный жидким азотом палец, установленный в центре резонатора, и одновременно производить запись спектров ЭПР.

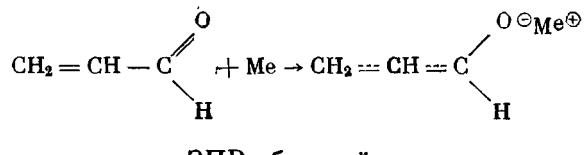
При одновременной конденсации паров MMA и магния оказалось, что слой конденсата содержит парамагнитные частицы. Холостой опыт, в котором проводили конденсацию мономера при нагретой печке (без магния), показал, что при этом в слое конденсата парамагнитные частицы отсутствуют. Спектр ЭПР продуктов взаимодействия MMA и магния приведен на рисунке, *а*. Спектр с полным расщеплением 37 э состоит из трех компонент с неполностью разрешенной сверхтонкой структурой. Теоретически построенный спектр (рисунок, *в*) в предположении, что все компоненты СТС имеют гауссову форму и одинаковую ширину ΔH , с помощью номограмм [5] для случая $\beta = 1$ в основных чертах сходен с полученными нами. Это позволило нам считать, что СТС в спектре продуктов взаимодействия MMA с магнием возникает в результате взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами. В принципе возможны следующие реакции присоединения магния к MMA с образованием радикалов:





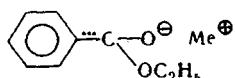
(где Me — эквивалент магния).

Из приведенных выше уравнений реакций присоединения магния к мономеру нетрудно видеть, что случай (б) необходимо отбросить, так как спектр ЭПР радикала подобного строения хорошо известен (см., например [6, 7]) и отличается от полученного нами как по числу компонент СТС, так и по величине полного расщепления. Спектры радикалов, образующихся по реакциям (а) и (в), должны состоять из трех компонент. По реакции (в) получается аллильный анион-радикал, спектр которого возникает в результате конфигурационного взаимодействия неспаренного электрона, находящегося в π -системе, с двумя эквивалентными протонами CH_2 -группы. Тогда, если реакция идет по схеме (в), то при одновременной конденсации МА и магния мы получим спектр ЭПР также из трех компонент, поскольку дублетное расщепление за счет малой отрицательной спиновой плотности у центрального атома углерода (по аналогии с радикалом аллилового спирта [8, 9]) составляло бы около пяти эрстед и не разрешалось бы из-за анизотропных взаимодействий. Если же верна схема (а), то при взаимодействии МА и магния должен быть получен спектр, состоящий по меньшей мере из четырех компонент. На рисунке, б приведен спектр продуктов взаимодействия МА и магния. Видно, что спектры идентичны. Следовательно, реакция мономера с Mg, вероятно, проходит по схеме (в). Для подтверждения сделанного нами предположения были изучены модельные реакции магния с рядом карбонилсодержащих соединений: акролеином, метиловым эфиром масляной кислоты и этиловым эфиром бензойной кислоты. Спектры соответствующих анион-радикалов приведены на рисунке, г, е и ж. Исходя из схемы реакции акролеина с магнием:



мы должны получить спектр ЭПР, близкий радикалу аллилового спирта. Как видно из рисунка, г и б, полученный нами спектр совпадает по числу компонент со спектром аллилового спирта, несколько отличаясь от последнего по величине полного расщепления (43 э вместо 36 э). Наблюдаемые три линии в спектре ЭПР метилового эфира масляной кислоты (рисунок, е) наиболее разумно можно объяснить наличием в системе радикала $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}} - \text{O}^{\ominus} \text{Me}^{\oplus}$, а узкий синглет (рисунок, ж), характер-

ный для большинства твердых ароматических радикалов [10], в системе этиловый эфир бензойной кислоты — магний — наличием радикала



Таким образом, анализ спектров ЭПР продуктов взаимодействия магния с MMA, MA и с модельными соединениями подтверждает наш вывод о том, что реакция MMA и MA с магнием протекает путем восстановления карбонильной группы с образованием соответствующих анион-радикалов. Для ароматических кетонов [10—12] и для гекса- и пентаметилацетона [13] реакция со щелочными и щелочноземельными металлами в жидкой фазе хорошо известна, и методом ЭПР показано, что в качестве первичных продуктов образуются соответствующие анион-радикалы. Применяя совместную конденсацию карбонилсодержащих соединений и металла, нам удалось показать общность этой реакции и получить спектры соответствующих анион-радикалов, неустойчивых в жидкой фазе.

При повышении температуры слоя конденсата MMA — Mg до температуры плавления мономера (полимеризация происходит существенно ниже температуры плавления мономера) спектр ЭПР не изменялся. В случае радикального механизма анион-радикал MMA превращался бы при полимеризации в радикал роста цепи полиметилметакрилата. Неизменность спектра отрицает возможность радикального механизма полимеризации MMA в изученной системе. Наиболее вероятным является анионный механизм полимеризации, возбудителями которой являются те же анион-радикалы.

Известно [14], что ароматические анион-радикалы инициируют медленную анионную полимеризацию MMA в жидкой фазе. Высокие скорости полимеризации MMA и MA в твердой фазе, инициируемой аналогичными по природе анион-радикалами, вероятно, можно объяснить тем, что в твердой фазе реакция протекает в организованной, упорядоченной системе, а активные центры не сольватированы ни мономером, ни растворителем.

Авторы выражают благодарность В. А. Кабанову за ценные советы при обсуждении результатов работы.

Выводы

1. Показано, что при одновременной вакуумной конденсации паров магния и мономера, содержащего карбонильную группу, происходит реакция восстановления группы C=O с образованием соответствующих анион-радикалов. Полимеризация метилметакрилата и метилакрилата в твердой фазе в изученных системах протекает по анионному механизму и инициируется соответствующими анион-радикалами.

2. Высказано предположение, что причина высоких скоростей твердофазной полимеризации в изученных системах состоит в том, что реакция протекает в системе упорядоченного мономера, а активные центры не сольватированы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Высокомолек. соед., 3, 426, 1961.
2. И. М. Паписов, Диссертация, 1964.
3. В. А. Кабанов, Диссертация, 1960.
4. В. А. Кабанов, Г. Б. Сергеев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1859, 1959.
5. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса, Изд-во АН СССР, 1962.
6. D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., 54, 409, 1958.
7. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 1963, 1186.
8. M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, Trans. Faraday Soc., 54, 1304, 1958.
9. K. A. Maas, D. H. Vokman, Trans. Faraday Soc., 60, 1202, 1964.
10. В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии, 3, 536, 1962.
11. N. Hirota, S. J. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3533, 1961.
12. N. Hirota, S. J. Weissman, Mol. Phys., 5, 537, 1962.
13. N. Hirota, S. J. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4424, 1960.
14. J. Mita, S. Yabe, H. Kambe, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, Kyoto, 1966.