

## Выводы

1. Модификацией концевых гидроксильных групп синтезирован полиоксиэтилентиол (ПОЭТ), содержащий до 8% меркаптогрупп.
2. Показано, что образование комплекса между ПОЭТ и полиакриловой кислотой приводит к увеличению активности катализатора в реакции гидролиза *n*-нитрофенилацетата.
3. Обнаружена высокая катализическая активность ПОЭТ по отношению к полимерному субстрату — сополимеру акриловой кислоты и *n*-нитрофенилового эфира *n*-винилбензойной кислоты.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
9 VI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Соловьева, И. Н. Топчиева, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 187, 850, 1969.
2. R. F. Benesch, H. A. Lardy, R. Benesch, J. Biol. Chem., 216, 663, 1965.
3. C. L. Elman, Arch. Biochem. Biophys., 82, 70, 1959.
4. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964.
5. F. E. Bailey, R. D. Landberg, R. W. Callard, J. Polymer Sci., A2, 845, 1964.
6. R. L. Letsinger, J. S. Klaus, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3380, 1965.
7. И. Г. Алигадзе, Б. А. Арбузов, Ж. общ. химии, 13, 113, 1943.
8. J. R. Meadow, E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2771, 1934.

УДК 678.674:534.242

## ВЛИЯНИЕ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПОЛИАРИЛАТОВ

Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков

При изучении термостойких полиарилатов (на основе изо- и терефталевых кислот с гидрохиноном и фенолфталеином) методом ЯМР [1] было обнаружено плавное уменьшение ширины линии ЯМР  $\delta H$  и ее второго момента  $S_2$  в широком температурном интервале, причина которого не ясна. В настоящей работе рассматривается возможный молекулярный механизм этого сужения линии.

Полученные температурные зависимости  $S_2$  и  $\delta H$  для полиарилата Г-2 (на основе терефталевой кислоты и гидрохинона) приведены на рис. 1. В области  $-100 - +280^\circ$  с повышением температуры происходит постепенное уменьшение второго момента от 4,9 до 2,1  $\text{e}^2$  и ширины линии от 6,5 до 4,0 э.

Наблюдаемый спад  $S_2$  и  $\delta H$  не может быть объяснен лишь тепловым расширением кристаллической решетки полимера и, по-видимому, вызван изменением его молекулярной подвижности. Нами сделано предположение, что наблюдаемые «переходы» на температурных зависимостях связаны с крутильными колебаниями ароматических ядер вокруг C—C и C—O химических связей [2, 3].

Для подтверждения этого необходимо оценить влияние вращательных колебаний ароматических колец на второй момент для кристаллического полиарилата Г-2 со структурой повторяющегося звена



При расчете были взяты

следующие значения длин связей и валентных углов [4]: C—CO=1,5; CO—O=1,32; C—O=1,5; C=C=1,4; C—H=1,08 Å;  $\angle$ C—OC=115,  $\angle$ CO—O—C=117°. Расчетное значение внутримолекулярного вклада  $S_2^b$ , равное для жесткой молекулы 1,7  $\text{e}^2$ , почти не зависит от взаимного поворота ароматических ядер и лишь незначительно уменьшается при вращательных движениях колец. Для случая непрерывного вращения ароматических колец вокруг химических связей  $S_2^b = 1,55 \text{ e}^2$ .

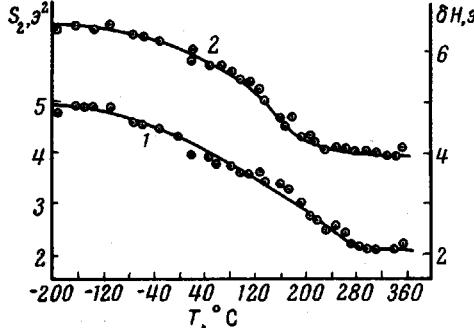


Рис. 1. Зависимость второго момента (1) и ширины линии ЯМР (2) от температуры для полиарилата Г-2

Таким образом, уменьшение второго момента должно быть связано лишь с изменением его межмолекулярной доли  $S_2^m$ .

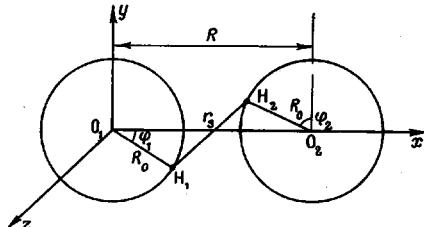


Рис. 2. Модель системы двух ядер, каждое из которых совершает вращательные колебания в одной плоскости

Для теоретического расчета этой величины необходимы данные об упаковке макромолекул, которые, к сожалению, для полиарилатов отсутствуют. Поэтому приближенно рассчитаем изменение межмолекулярного вклада в  $S_2$ , допуская пространственную эквивалентность всех протонов с точки зрения счета  $S_2^m$ . Тогда среднее расстояние  $r_m$  между протонами соседних молекул можно определить по формуле

$$S_2^m = 716 r_m^{-6}, \text{ e}^2.$$

Так как в нашем случае  $S_2^m = 3,2 \text{ e}^2$ , то  $r_m = 2,46 \text{ \AA}$ .

Для оценки влияния крутильных колебаний на величину межмолекулярного вклада рассмотрим взаимодействие пары ядер, принадлежащих соседним молекулам. При вращательных колебаниях фенильных колец каждое ядро будет совершать колебательное движение по кругу с радиусом  $R_0$ , с угловой амплитудой  $\alpha$  (рис. 2). Для упрощения задачи допустим, что плоскости колебаний ядер совпадают.

Как показано Эндрю и Идсом в [5] в случае независимого движения двух ядер, выражение

$$M_{jk}^2 = (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6},$$

стоящее под знаком суммы в формуле для второго момента поликристалла, заменяется на усредненную за счет этого движения величину  $\bar{M}^2$ , причем:

$$\begin{aligned} \bar{M}^2 &= \frac{1}{5}(A^2 + D^2 + F^2 + 5G^2) + \frac{4}{15}(B^2 + C^2 + E^2) + \\ &+ \frac{2}{15}(AD + AE + DF) - \frac{2}{3}(A + D + F)G, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{3}{n^2} \sum_{n,n} r_s^{-3} \cos^2 \theta_s; & B &= \frac{3}{2n^2} \sum_{n,n} r_s^{-3} \sin 2\theta_s \cos \varphi_s; \\
 C &= \frac{3}{2n^2} \sum_{n,n} r_s^{-3} \sin 2\theta_s \sin \varphi_s; & D &= \frac{3}{n^2} \sum_{n,n} r_s^{-3} \sin^2 \theta_s \cos^2 \varphi_s; \\
 E &= \frac{3}{2n^2} \sum_{n,n} r_s^{-3} \sin^2 \theta_s \sin 2\varphi_s; & F &= \frac{3}{n^2} \sum_{n,n} r_s^{-3} \sin^2 \theta_s \sin^2 \varphi_s; \\
 G &= \frac{1}{n^2} \sum_{n,n} r_s^{-3},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $r_s$  — расстояние между ядрами,  $\theta_s$  и  $\varphi_s$  — полярный и азимутальный углы межъядерного вектора,  $n$  — число эквивалентных положений для каждого из ядер, которые они занимают при движении.

В случае непрерывного изменения положения межъядерного вектора суммирование в формулах (1) должно быть заменено интегрированием.

Для выбранной системы координат (рис. 2)  $\theta_s = \Pi/2$ , поэтому  $A = B = C = 0$ . При вычислении  $D, E, F, G$  перейдем к новым переменным  $R_0, R, \varphi_1, \varphi_2$  и положим, что колебания являются гармоническими несинхронными, т. е.:

$$\varphi_{1,2} = \varphi_{1,2}^0 + \alpha \sin(\omega t + \delta_{1,2}), \tag{2}$$

где  $\varphi_{1,2}^0$  — среднее значение азимута ядер,  $H_1, H_2$ ;  $\omega$  — угловая частота колебаний,  $\delta_{1,2}$  — фаза колебаний, а  $\varphi_1^0 = 0, \varphi_2^0 = \Pi$ , т. е. ядра колеблются около оси  $O_1, O_2$ .

Используя разложение тригонометрических функций  $\sin \varphi_{1,2}$  и  $\cos \varphi_{1,2}$  в ряд и беря первые члены разложения, получим:

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{3\eta^2}{\Pi^2 R^3} \int_{-\Pi/2}^{\Pi/2} \int_{-\Pi/2}^{\Pi/2} a_s^{-5/2} (\sin x_1 + \sin x_2) \left[ 2\eta - \frac{a^2}{2} (\sin^2 x_1 + \sin^2 x_2) - 1 \right] dx_1 dx_2 \\
 F &= \frac{3\eta^2 a^2}{\Pi^2 R^3} \int_{-\Pi/2}^{\Pi/2} \int_{-\Pi/2}^{\Pi/2} a_s^{-5/2} (\sin x_1 + \sin x_2)^2 dx_1 dx_2 \\
 G &= \frac{1}{\Pi^2 R^3} \int_{-\Pi/2}^{\Pi/2} \int_{-\Pi/2}^{\Pi/2} a_s^{-3/2} dx_1 dx_2, \quad D = 3G - F,
 \end{aligned}$$

здесь

$$x_{1,2} = \omega t + \delta_{1,2}; \eta = R_0/R;$$

$$a_s = \frac{r_s^2}{R^2} = 1 + 4\eta^2 - \eta^2 a^2 (\sin x_1 - \sin x_2) - 4\eta + \eta a^2 (\sin^2 x_1 + \sin^2 x_2).$$

Интегралы  $E, F$  и  $G$  могут быть вычислены лишь приближенно по формуле Симпсона [6]. Так, для полиарилата Г-2, полагая, что  $R_0 = 2,15 \text{ \AA}$ ,  $R = 2R_0 + r_m = 6,76 \text{ \AA}$ ,  $\eta = 0,316$ , а  $a = 30^\circ$ , получили  $F = 6,2 \cdot R^{-3}$ ,  $D = 30,8 \cdot R^{-3}$ ,  $G = 12,3 \cdot R^{-3}$  и  $E = 0$ . Подставляя найденные значения в формулу (1), можно вычислить  $\bar{M}^2$ . Вычисленный таким образом межмолекулярный вклад  $S_2^M$  равен

$$S_2^M = \frac{5}{4} \cdot 716 \cdot 70,8 \cdot (6,76)^{-6} = 0,6 \text{ э}^2$$

Полученное значение близко к экспериментальному межмолекулярному вкладу в  $S_2$  в области высокотемпературного плато, равному  $0,55 \text{ э}^2$ . Хотя

эта величина получена при ряде упрощающих предположений, такое совпадение указывает на принципиальную возможность объяснения наблюдаемого уменьшения второго момента линии ЯМР полиарилатов наличием крутильных колебаний фенильных колец.

Широкий температурный интервал таких переходов в стеклообразных полиарилатах связан, по-видимому, с постепенным увеличением угловой амплитуды вращательных качаний с ростом температуры. Отметим, что колебательными движениями участков основной и боковых цепей макромолекул часто объясняют плавное сужение линии ЯМР в ряде полимеров (полиэтилентерефталат, полистирол, полипропилен и др.) [7].

В заключение следует сказать, что более детальные результаты могут быть получены на пути рассмотрения более сложных моделей, когда колебания ядер происходят в разных плоскостях около различных направлений с учетом конкретной модели упаковки макромолекул.

### Выводы

Предложен механизм крутильных колебаний фенильных колец для объяснения постепенного сужения линии ЯМР полиарилатов в стеклообразном состоянии.

Теоретически рассмотрено влияние вращательных гармонических колебаний на второй момент системы из двух ядер, каждое из которых совершает колебания с малой угловой амплитудой в одной плоскости, на примере полиарилата Г-2.

Казанский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
16 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, П. М. Валецкий, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 86.
2. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 767, 1966.
3. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельман, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
4. L. Sutton, Tables of Interatomic Distances, London, 1958.
5. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., 216A, 398, 1953.
6. И. С. Березин, И. П. Жидков, Методы вычислений, т. I, Физматгиз, 1959.
7. A. E. Woodward, Pure and Appl. Chem., 12, 341, 1966.

УДК 541.64:678.674

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Ананиашвили

Целью данной работы являлось изучение возможности введения активного атома хлора в алифатическую цепь поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана, установление оптимальных условий проведения указанного процесса, получение продуктов с различным содержанием хлора и исследование свойств полученных продуктов.

### Экспериментальная часть

В качестве хлорирующего агента использовали газообразный хлор. Хлорированию подвергали 10%-ный раствор предварительно высушенного поликарбоната в тетрахлорэтане.

Реакцию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным ходильником, термометром и капилляром с внутренним диаметром 0,3 мм.

Процесс хлорирования инициировали введением в раствор поликарбоната перекиси бензоила и освещением его видимым светом фотографической лампы мощностью в 300 вт.