ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIX 1977 № 8

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДОВ

Сторожук И. П., Бахмутов В. И., Микитаев А. К., Валецкий П. М., Мусаев Ю. И., Коршак В. В., Федин Э. И.

Исследованы некоторые закономерности образования полиариленсульфоноксидов путем нуклеофильного замещения активированного атома галогена в ароматическом ядре. С помощью ПМР-спектроскопии высокого разрешения и кинетических данных установлено существование устойчивых водородных связей с участием феноксидных ионов. На основании этого интерпретированы экспериментальные данные по влиянию отклонений соотношения исходных веществ при синтезе полиариленсульфоноксидов на их молекулярную массу.

Один из основных способов получения полиариленсульфоноксидов, нашедших в последние годы практическое применение [1], состоит во

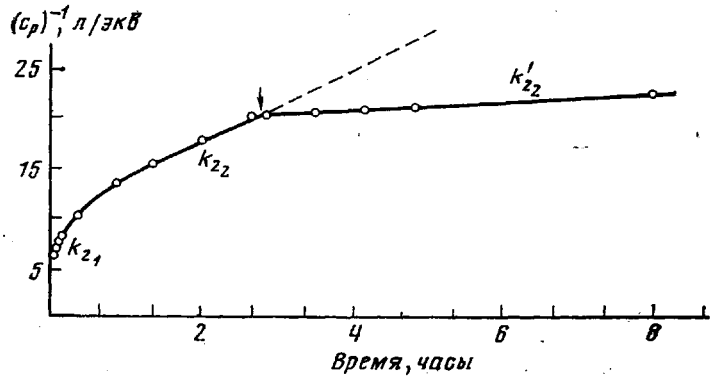
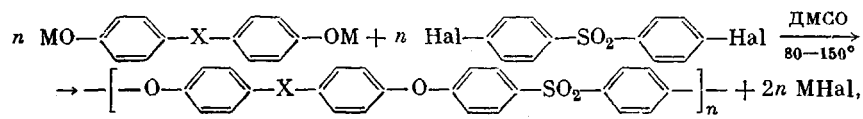


Рис. 1. Влияние добавки диана на скорость поликонденсации динатриевой соли диана с 4,4′-дихлордифенилсульфоном (ДМСО, 90°, начальная концентрация реагентов 0,15 *г-экв/л*); c_p – концентрация феноксидных функциональных групп (определяли потенциометрически по методике [3, 4]); k_{2_1} — константа скорости второго порядка для мономерной стадии; k_{2_2} — константа скорости второго порядка для олигомерной и полимерной стадий. Стрелкой указано время введения добавки – диана; k_{2_1}=0,206, k_{2_2}=0,059, k'_{2_2}=0,007 *л/экв·мин*

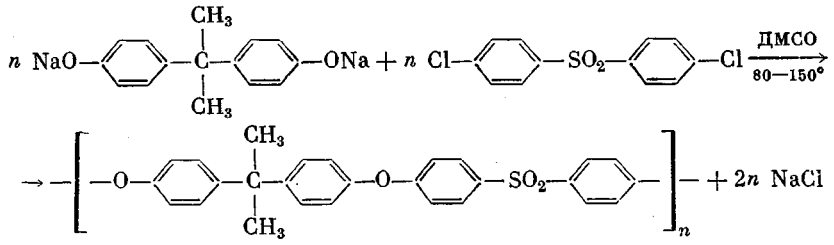
взаимодействии щелочных солей бисфенолов с 4,4′-дигалогендифенилсульфоном в среде безводного ДМСО [2]



(1)

где M=K, Na; X=—O—, —SO_2— и т. д.; Hal=F, Cl. Было показано [3—6], что реакция (1) протекает по механизму активированного нуклеофильного замещения у ароматического атома углерода.

При исследовании процесса образования полиариленсульфоноксидов в среде ДМСО нами обнаружено, что на кинетические закономерности реакции



(2)

заметное влияние оказывают незначительные отклонения от стехиометрии исходных соединений. В частности, при добавлении в ходе процесса в момент ~67%-ного превращения исходных веществ небольшого количества 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана(диана), составляющего 3%-ный избыток бисфенола по сравнению с его теоретическим количеством в начальный момент реакции, происходит значительное понижение скорости реакции (рис. 1). Этот экспериментальный факт важен в том отношении, что для синтеза полиариленсульфоноксидов используют динатриевую соль бисфенолов, наряду с которой при недостатке щелочи или наличии следов воды в ДМСО также возможно присутствие самих бисфенолов или их мононатриевых солей.

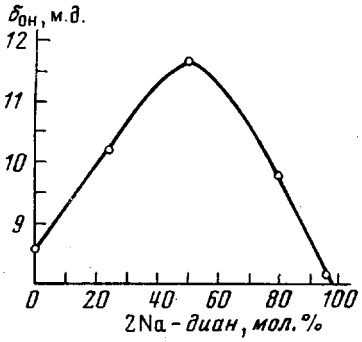
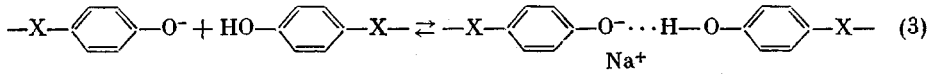


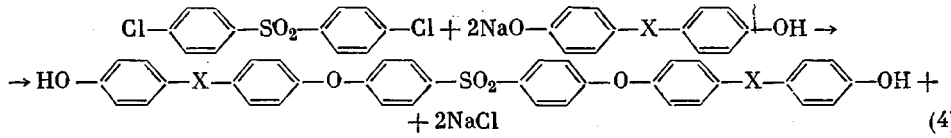
Рис. 2. Зависимость δ_{OH} от содержания 2Na-диана в смеси 2Na-диан+диан

Можно полагать, что причиной столь значительного торможения реакции в присутствии свободных фенольных групп является сольватация феноксидных ионов на концах растущей макроцепи гидроксильными группами посредством образования водородных связей, приводящая к понижению реакционной способности нуклеофильных центров



(3)

Можно также полагать, что это же явление приводит к тому, что реакция получения бисфенолов по схеме



(4)

протекает с низким выходом целевых продуктов: количественные выходы дигидроксилпроизводных были получены лишь при использовании динатриевых солей исходных бисфенолов, взятых в избытке [7].

Для выяснения справедливости высказанного предположения нами с помощью метода ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, который, как известно, является эффективным методом изучения водородных связей [8, 9], было исследовано взаимодействие между дианом и его динатриевой солью (2Na-диан) в среде ДМСО. Экспериментальные данные по изменению спектров ПМР растворов смесей диана и 2Na-диана в ДМСО,

Таблица 1

Температурная зависимость химических сдвигов δ_{OH} в системах диан – $C_6H_{11}Br$, диан – ДМСО, диан – 2Na-диан – ДМСО

T, °C	δ_{OH}, м.д.*			
	раствор диана		раствор диан — 2Na-диан в ДМСО	
	в $C_6H_{11}Br$	в ДМСО	75:25 (мол.%)	50:50 (мол.%)
25	–	9,2	11,4	–
80	–	8,9	10,8	–
100	4,9	–	–	–
120	4,7	8,6	10,2	11,7
140	4,5	8,4	9,9	11,4

* Относительно гексаметилдисилоксана (ГМДС). Спектры записывались на приборе РЯ-23010 с рабочей частотой 60 *Мгц*.

Таблица 2

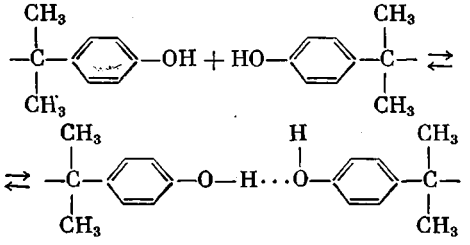
Параметры спектров ПМР системы диан – Na-диан – ДМСО в зависимости от мольного отношения диан : 2Na-диан при 120° *

Система	δ_{OH}	$\delta_{H'Ar}$	$\delta_{H_{Ar}}$	δ_{CH_3}
10%-ный раствор 2Na-диана в ДМСО	–	6,85	6,3	1,60
10%-ный раствор диана в ДМСО	8,6	7,5	7,2	1,60
25 мол.% 2Na-диана+75 мол.% диана	10,2	7,0	6,6	1,60
50 мол.% 2Na-диана+50 мол.% диана	11,7	6,9	6,4	1,60
80 мол.% 2Na-диана+20 мол.% диана	9,8	6,8	6,3	1,60
95 мол.% 2Na-диана+5 мол.% диана	8,2	6,8	6,3	1,60

* Относительно ГМДС.

а также диана в ДМСО и циклогексилбромида ($C_6H_{11}Br$) в зависимости от концентрации и температуры представлены в табл. 1, 2 и на рис. 2.

Прежде всего следует отметить, что для гидроксильных протонов диана в растворе $C_6H_{11}Br$ характерен слабопольный сдвиг при уменьшении температуры (табл. 1), что может быть интерпретировано как смещение равновесия (5) в сторону комплексов с водородной связью

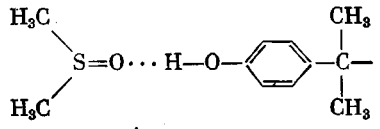


(5)

Водородная связь с растворителем, если и имеется, то весьма слабая, о чем свидетельствует слабопольный сдвиг сигнала ОН-группы ($\Delta\delta_{OH} \simeq \simeq 1$ м.д.) при переходе от раствора диана в $C_6H_{11}Br$ (140°) к расплаву диана (160°).

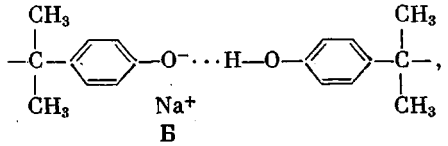
Из табл. 1 следует также, что при переходе от раствора диана в $C_6H_{11}Br$ к раствору в ДМСО экранирование гидроксильных протонов резко уменьшается ($\Delta\delta_{OH} \simeq 4$ м.д.), что, в свою очередь, свидетельствует об образовании комплексов типа А с водородной связью между дианом и

ДМСО, концентрация которых увеличивается с понижением температуры (табл. 1)



А

Дальнейшее дезэкранирование ОН-протонов диана, происходящее при его смешении с натриевой солью в ДМСО (табл. 1), указывает на образование комплексов типа Б с водородной связью уже между этими молекулами

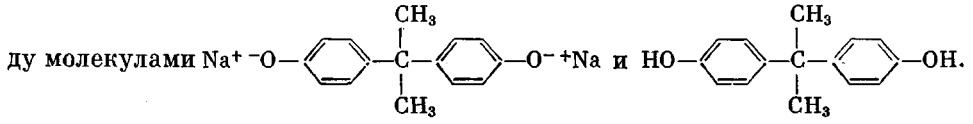


Б

причем смещение резонансного сигнала гидроксильной группы в слабое поле в спектре данной тройной системы при понижении температуры свидетельствует о нарастании доли комплексов Б.

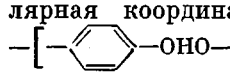
В связи с этим было интересно изучить спектры ПМР тройных систем диан — 2Na-диан — ДМСО в зависимости от мольного соотношения диан: :2Na-диан. Как можно видеть из табл. 2, наибольший сдвиг резонансного сигнала ОН-групп в слабое поле наблюдается при соотношении диан: :2Na-диан=1:1 (рис. 2), т. е. в этом случае концентрация ассоциатов с водородной связью максимальна. Действительно, отклонение мольного соотношения диан:2Na-диан от единицы приводит к возрастанию концентрации гидроксильных протонов в незакомплексованной форме, что влечет за собой смещение резонансного сигнала ОН-протонов в сильное поле.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что в тройной системе диан — 2Na-диан — ДМСО осуществляется межмолекулярная координация через водородные связи меж-



ду молекулами и .

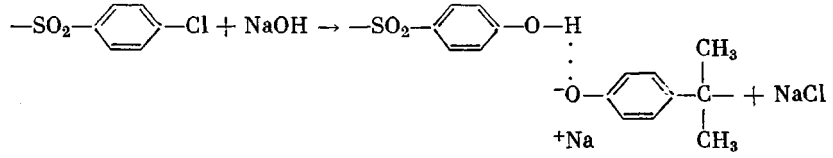
Вероятно также, что в растворе имеет место и конкурирующее взаимодействие ДМСО с гидроксильными группами диана. Что касается координации типа реакции (5) в среде ДМСО, то, учитывая высокую диэлектрическую проницаемость этого растворителя ($\varepsilon_{ДМСО}$=48,9) и данные Боховкина и Семенова [10, 11], можно считать ее в этих условиях маловероятной.

Более того, принимая во внимание данные ПМР-спектроскопии, можно утверждать, что наиболее прочной из трех возможных в системе диан — 2Na-диан — ДМСО типов водородных связей является межмолекулярная координация с участием феноксидных ионов, а именно  . Причем, природа такой координационной системы, а также температурные условия наших экспериментов указывают на ее достаточно высокую прочность. В пользу этого предположения свидетельствуют известные литературные данные по энергии водородных связей [12]. Так, энергия обычной водородной связи лишь незначительно превышает энергию вандерваальсового взаимодействия и составляет 3—8 *ккал/моль*, в то время как энергии водородных связей с участием ионов значительно выше и могут приближаться к энергии слабых химических связей. Например, в ионах $[FHF]^-$ энергия водородной связи составляет

27 *ккал/моль*, а в ионах $[H_2OHOH_2]^+$ она еще выше и равна 36 *ккал/моль* [12].

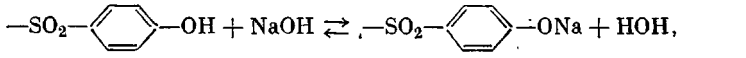
Весьма важно, что однозначный вывод о преимущественном образовании водородных связей типа Б позволяет дать качественную оценку степени влияния отклонения того или иного реагента от теоретически заданного соотношения на процесс образования полиариленсульфоноксидов. В частности, недостаток щелочи по отношению к ее количеству, необходимому для перевода бисфенола в его динатриевую соль (при эквимольном соотношении бисфенола и 4,4′-дихлордифенилсульфона), приводит к тому, что оставшиеся непрореагировавшие гидроксильные группы образуют водородные связи с эквивалентным количеством феноксидных ионов (комплекс Б) и тем самым значительно увеличивают (сверх заданной) разницу между количествами функциональных групп. Так, при допущении полной эффективности водородных связей недостаток 2 мол.% щелочи, равноценный наличию 2 мол.% фенольных гидроксильных групп, приводит к связыванию 2 мол.% феноксидных групп. Следовательно, разница между количеством феноксидных и галогенароматических групп составит 4 мол.% вместо 2, заданных опытом. Это, естественно, существенным образом повлияет на молекулярную массу образующегося полиариленсульфоноксида.

Избыток щелочи приводит к щелочному гидролизу активированного галогена при ароматическом ядре и появлению фенольных гидроксильных групп, образующих водородную связь с феноксидными ионами



(6)

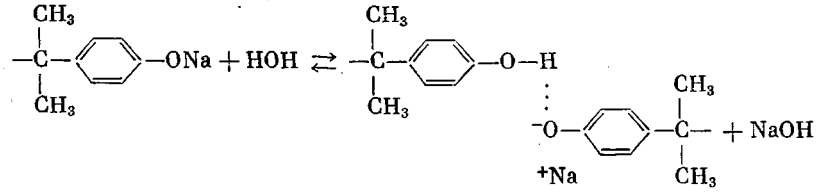
Гидролиз каждой галогенароматической группы сопровождается связыванием феноксидного иона, вследствие чего разница между количествами функциональных групп сохраняется на экспериментально заданном уровне. Исходя из необратимости быстрой реакции (6), [13, 14], можно считать, что роль реакции (7)



(7)

приводящей к образованию малоактивного фенолята в *пара*-положении к сульфонильной группе [13], будет незначительной.

Присутствие в реакционной среде незначительного количества воды приводит к гидролизу динатриевой соли диана, являющейся солью слабой кислоты, и следующим за ним процессам щелочного гидролиза хлорароматических функциональных групп и образования водородных связей по реакции (8)



(8)

Например, 2 моль.% HOH вызовет гидролиз 2 мол.% фенолятных и 2 мол.% галогенароматических групп, а также связывание 4 мол.% феноксидных ионов. В этом случае разница между количествами функциональных групп будет составлять 4 мол.%.

Приведенная схема протекания побочных реакций позволяет также объяснить возобновление прерванной гидролизом поликонденсации динатриевой соли диана с 4,4′-дихлордифенилсульфоном при введении в ре-

акцию небольших количеств щелочи или ее смеси с 4,4′-дихлордифенилсульфоном [13]. В обоих случаях приведенная вязкость раствора полимера повышается, причем добавление смеси щелочи и дигалогенпроизводного оказывает больший эффект, чем добавление одной лишь щелочи. Очевидно, что внесение дополнительных нескольких мольных процентов щелочи (в зависимости от степени гидролиза) приводит к разрушению скоординированных систем до фенолятных групп и возобновлению реакции поликонденсации. Совместное добавление к реакционной массе щелочи и дигалогенпроизводного в мольном соотношении 2 : 1 обеспечивает

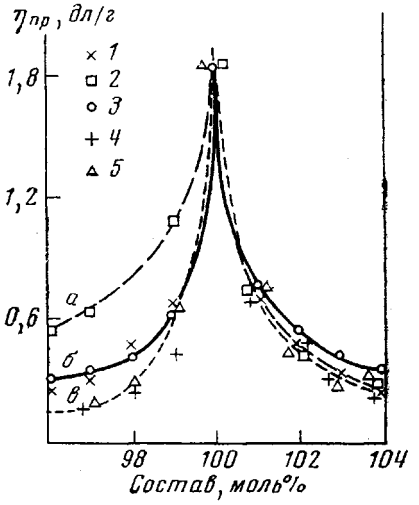


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости раствора полиариленсульфоноксида в хлороформе [13, 15]:

а — от количества диана при эквимольном соотношении щелочи и 4, 4′-дихлордифенилсульфона, *б* — от количества 4, 4′-дихлордифенилсульфона по отношению к динатриевой соли диана, *в* — от количества внесенной щелочи при эквимольном соотношении диана и 4, 4′-дихлордифенилсульфона; *1, 3, 5* — расчетные, *2, 4, 6* — экспериментальные точки

дальнейший рост молекулярной массы полиариленсульфоноксида за счет выравнивания соотношения между активными функциональными группами. Однако возрастание молекулярной массы полимера будет ограничиваться наличием гидроксильных или малоактивных фенолятных групп в *пара*-положении к сульфонильной группе.

Недостаток, как и избыток 4,4′-дихлордифенилсульфона при эквимольном соотношении бисфенола и щелочи и отсутствии заметного количества воды не будут приводить к каким-либо побочным процессам, поэтому в реакционной массе должна сохраняться заданная опытом разница между функциональными группами, а вся система должна подчиняться правилу неэквивалентности функциональных групп.

Несколько неожиданным на первый взгляд является обнаруженное ранее и не объясненное авторами работ [13, 15] влияние на молекулярную массу полиариленсульфоноксида, если судить по приведенной вязкости его растворов, недостатка диана (рис. 3, левая ветвь кривой *а*). Однако эта ситуация напоминает вышеописанный и также не имевший ранее объяснения случай возобновления прерванной гидролизом реакции поликонденсации. Присутствие избытка щелочи при получении динатриевой соли диана подавляет гидролиз этой соли под действием следов воды, которые всегда присутствуют, несмотря на самое тщательное обезвоживание раствора динатриевой соли диана в ДМСО, обеспечивает ее 100%-ный выход и отсутствие скоординированных систем с участием феноксидных ионов. Введение в сферу реакции на второй стадии процесса 4,4′-дихлордифенилсульфона в количестве, эквимольном количеству щелочи, но избыточном по отношению к динатриевой соли диана, приводит к конкурирующей с основной реакцией поликонденсации побочной реакции гидролиза дигалогенпроизводного под действием избытка щелочи. Однако эта реакция гидролиза протекает с избытком 4,4′-дихлордифенилсульфона, что не усугубляет разницу между количествами функциональных групп а, на-

оборот, способствует их выравниванию и, естественно, росту молекулярной массы полимера.

Принципиально другая картина наблюдается в тех случаях, когда отсутствует механизм подавления гидролиза дифенолятов под действием следов воды, а побочная реакция щелочного гидролиза 4,4′-дихлордифенилсульфона и образования скоординированных систем приводит к значительной разнице между количествами функциональных групп. Поэтому при неполном удалении следов воды все усилия по достижению эквимольности системы могут быть безуспешными.

Отметим, что в большинстве случаев и менее очевидные из рис. 3 отклонения экспериментальных кривых от теоретических могут быть объяснены приведенной выше схемой протекания побочных процессов.

Таким образом, приведенные выше соображения, подтвержденные данными ЯМР-спектроскопии и дополненные сведениями из литературы, позволяют дать качественную оценку степени влияния отклонений того или иного реагента от теоретически заданного соотношения и содержания в реакционной системе воды на процесс образования полиариленсульфоноксидов.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл,* Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.
2. *J. B. Rose,* Chimia, *28*, 561, 1974.
3. *S. R. Schulze, A. L. Baron,* Addit. and Condens. Polymer Processes, Washington, 1969, p. 692.
4. *А. К. Микитаев, В. В. Коршак, Ю. И. Мусаев, И. П. Сторожук,* Сб. Вопросы физико-химии полимеров, Нальчик, 1972, стр. 4; РЖХим, 1973, 24С259.
5. *А. К. Микитаев, В. В. Коршак, Ю. И. Мусаев, И. П. Сторожук,* Сб. Вопросы физико-химии полимеров, Нальчик, 1972, стр. 29; РЖХим, 1973, 24С260.
6. *А. К. Микитаев, В. В. Коршак, Ю. И. Мусаев, И. П. Сторожук,* Сб. Вопросы физико-химии полимеров, Нальчик, 1972, стр. 39; РЖХим, 1973, 24С261.
7. *H. Schnell, G. Darsow,* Пат. США 3579591, 1971.
8. *Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф,* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1, «Мир», 1968, стр. 504.
9. *Дж. Пиментел, А. Мак-Клеллан,* Водородная связь, «Мир», 1964.
10. *И. М. Боховкин, Б. К. Семенов,* Ж. общ. химии, *44*, 859, 1974.
11. *И. М. Боховкин, Б. К. Семенов,* Ж. общ. химии, *45*, 424, 1975.
12. *Н. Д. Соколов,* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *17*, 299, 1972.
13. *R. N. Johnson, A. G. Farnham,* J. Polymer Sci., *5*, *A-1*, 2415, 1967.
14. *A. B. Newton, J. B. Rose,* Polymer, *13*, 465, 1972.
15. *R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam,* J. Polymer Sci., *5*, *A-1*, 2375, 1967.