

**ЭНТАЛЬПИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
3,3',4,4'-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛОКСИДА С РЯДОМ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКЕТОНОВ**

Карякин Н. В., Вагина Е. Н., Коршак В. В.,  
Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Бабич С. А.

Настоящая работа посвящена изучению энергетических характеристик процесса образования полифенилхиноксалинов — одних из наиболее перспективных полигетероариленов. Они уникально сочетают такие ценные свойства, как высокая термическая и термоокислительная стойкость с хорошей растворимостью в органических растворителях и перерабатываемостью в циклизованном виде обычными технологическими способами, что открывает широкие перспективы их практического применения [1].

Исследованы реакции поликонденсации 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДО) с 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензолом (**I**); 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилом (**II**); 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенилоксидом (**III**); 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)бензофеноном (**IV**) и 3,8-бис-(фенилглиоксалил)дibenзфураном (**V**) в растворе в *m*-крезоле при 333 К. В адиабатическом калориметре [2], с погрешностью 1,5—2,0% определены стандартные энталпии поликонденсации, а также энталпии растворения исходных веществ и соответствующих полимеров в *m*-крезоле.

После специальной очистки ТАДО содержал 0,75±0,01 мол. % примесей. Тетракетоны **I**—**V**, полученные по методике [3], после очистки и сушки содержали 99,4—99,6 мол. % основного вещества (по депрессии температуры плавления). По результатам рентгеноструктурного анализа все изученные полимеры аморфны. Состав их с точностью элементного анализа (0,5 вес. %) соответствовал формуле повторяющегося звена полимера. *m*-Крезол квалификации ч. после сушки над  $P_2O_5$  дважды перегоняли в атмосфере аргона при 476 К. Плотность и показатель преломления по желтой линии натрия очищенного образца *m*-крезола составляют:  $\rho_{4^{\circ}0}$  1,0336 г/см<sup>3</sup> и  $n_D^{20}$  1,5398. Реакции осуществляли, прибавляя твердый тетракетон к 0,05 молярному раствору ТАДО в *m*-крезоле. Во всех случаях синтез полимера сопровождается выделением тепла и практически заканчивается через 1,5—2 ч. Указанное время оказалось достаточным для завершения не только процесса циклизации (о чем свидетельствует отсутствие полос поглощения карбонильных групп исходного тетракетона при 1680 см<sup>-1</sup> и полос поглощения аминогрупп ТАДО в области 3200—3400 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре реакционного раствора), но и для достижения максимальной величины ММ полимера. Увеличение продолжительности реакции до 2 мес при 300 К или повышение температуры до 473 К, по данным работы [4], не приводит к возрастанию вязкости раствора полимера. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о том, что процессы растворения полимеров сопровождаются отрицательным изменением энталпии (экзотермичностью). Это обусловлено, во-первых, слабым межцепным взаимодействием в изученных полимерах и, во-вторых, сильным взаимодействием их с *m*-крезолом. Действительно, наличие в макромолекуле объемных фенильных группировок заметно понижает энергию межцепного взаимодействия, что способствует увеличению растворимости их в целом ряде органических растворителей. Это обстоятельство существенно отличает полифенилхиноксалины от других полигетероариленов, которые, как правило, практически не растворимы, что затрудняет их переработку в готовые изделия. Энталпии растворения тетракетонов (табл. 1) положительны. Вероятнее всего, это связано с высокими значениями их энталпий плавления. Таким образом, процесс самопроизвольного растворения тетракетонов **I**—**V** можно объяснить только значительным положительным энтропийным слагаемым в уравнении Гиббса — Гельмгольца.

Синтез полифенилхиноксалинов взаимодействием ТАДО с ароматическими тетракетонами является реакцией нуклеофильного присоединения, в которой участвуют неподеленная электронная пара атома амино-

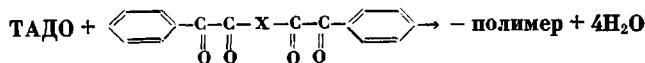
Таблица 1

Стандартные энталпии растворения тетракетонов  
и полифенилхиноксалинов в *m*-крезоле при  $T = 333$  К

Тетракетон	$\Delta H_r^\circ$ (333), кДж/моль	Полимер на основе ТАДО и тетра- кетона	$-\Delta H_r^\circ$ (333), кДж/моль
I	37,25±0,30	I	58,00±0,70
II	43,75±0,14	II	81,14±1,06
III	36,07±0,45	III	70,88±0,74
IV	41,85±0,15	IV	71,23±0,98
V	33,45±0,30		

Таблица 2

Стандартные энталпии реакций синтеза полифенилхиноксалинов



Х в тетракетоне	$-\Delta H_r^\circ$ (333), кДж/моль	
	в растворе	в твердой фазе
(I)	176,8±2,0	87,3±3,5
(II)	164,2±1,5	51,5±3,0
(III)	174,8±2,0	72,3±3,5
(IV)	204,4±2,5	101,6±4,5
(V)	177,3±1,5	—

группы ТАДО и карбонильная группа кетона. Вследствие большей электроотрицательности атома кислорода атом углерода карбонильной группы несет на себе частичный положительный заряд ( $C^{\delta+}=\sim O^{\delta-}$ ). Любой структурный фактор, увеличивающий положительный заряд на указанном атоме углерода, в конечном итоге способствует уменьшению энергии диссоциации связи углерод — кислород и уменьшению энталпии конденсации кетона с амином. Действительно, введение в молекулу тетракетона сильной электроакцепторной группировки ( $X=\text{---CO---}$ ) приводит к тому, что энталпия поликонденсации IV с ТАДО существенно меньше энталпии реакции I с тем же тетраамином (-204,4 и -176,8 кДж/моль соответственно). Наличие в молекуле тетракетона электронодонорных группировок ( $X=\text{---O---}$  и  $\text{---S---}$ ) вызывает увеличение энталпии поликонденсации III (-174,8, -164,2 кДж/моль) с ТАДО по сравнению с аналогичной величиной для реакции того же диамина с I (табл. 2).

Поскольку полифенилхиноксалины можно синтезировать не только в растворе, но и твердой фазе, были вычислены энталпии соответствующих процессов поликонденсации с участием кристаллических мономеров при 333 К. Эти данные приведены в табл. 2 и рассчитаны по экспериментальным данным по закону Гесса.

Столь высокие отрицательные значения энталпий реакций синтеза

полифенилхиноксалинов в растворе и в твердой фазе позволяют полагать, что эти процессы характеризуются большими отрицательными величинами функции Гиббса, а следовательно, и высокими значениями констант равновесия. Данное заключение основано на предположении о том, что изученные процессы характеризуются положительным изменением энтропии. Для твердофазной поликонденсации, например, это вполне очевидно, поскольку уже при температурах выше 373 К основной вклад в энтропию реакции будет вносить абсолютная энтропия четырех молей газообразной воды, выделяющейся в процессе реакции. Значит, можно достаточно основательно полагать, что синтез полифенилхиноксалинов является практически необратимым и приводит к образованию полимеров с высокой степенью поликонденсации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кронгауз Е. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 227.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966, ч. II, с. 177.
3. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Нейланд О. Я., Скуя Я. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1770.
4. Hagnauer G. L., Mulligan G. Polymer Preprints, 1972, v. 13, p. 128.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
16.IV.1985

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

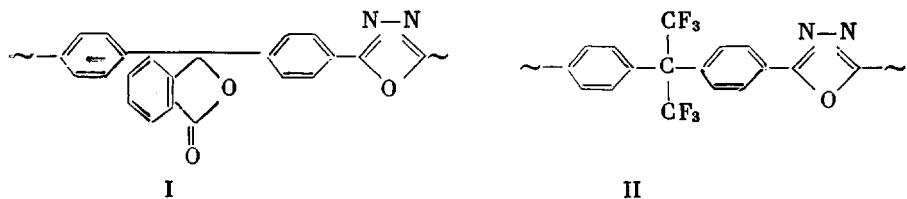
УДК 541.64:539.199

#### О МЕЖЦЕПНОМ ОБМЕНЕ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИОКСАДИАЗОЛОВ

Черников А. Я., Петров Г. Н., Бурай А. Х.,  
Яковлев М. Н., Урман Я. Г., Слоним И. Я.,  
Коршак В. В.

В работе [1] на примере поли-(2,5-(4,4'-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола) показано, что в одностадийном процессе образования поли-1,3,4-оксадиазолов в среде полифосфорной кислоты (ПФК) возможно протекание обменных реакций между 1,3,4-оксадиазольными циклами полимерной цепи и реакционноспособными карбоксильными ( $-COOH$ ) и гидразидными ( $-CONHNH_2$ ) группами исходных мономеров. В условиях проведения эксперимента ( $140^\circ$ , 5 ч) участие концевых групп не проявилось, что обусловлено их небольшой концентрацией.

С целью выявления обменных превращений за счет концевых групп смесь двух гомополимеров строения



была прогрета в ПФК (84%  $P_2O_5$ ) в течение 2 ч при  $200^\circ$ . Приведенная вязкость  $\eta_{sp}$  была измерена для 0,5%-ных растворов полимера в N-метилпирролидоне и составляла 0,67 и 0,63 дL/g для гомополимеров I и II соответственно. Выбор более высокой, чем в работе [1], температуры лимити-