

приближения при последующем теоретическом изучении и при поиске области возможного экспериментального значения, что особенно важно для вновь синтезируемых молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Локализация и делокализация в квантовой химии. М., 1978. 499 с.
2. Ляст И. Ц. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 1. С. 340.
3. Садыкова А. Ю., Аминова Р. М. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 2. С. 26.
4. Barter C., Meisenheimer R. G., Stevenson D. P. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 9. Р. 1312.
5. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Т. 1. М., 1968. 630 с.
6. Joffe J. A. // Theor. Chim. Acta (Berlin). 1979. V. 51. Р. 121.
7. Шарифбеков Р. И., Ребане Т. К. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 6. С. 956.
8. Шарифбеков Р. И., Ребане Т. К. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 6. С. 961.
9. Шарифбеков Р. И. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. № 2. С. 279.
10. Rogie A. M., Llewelyn G. I. W., Stott G. Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. Р. 887.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18.VII.1986

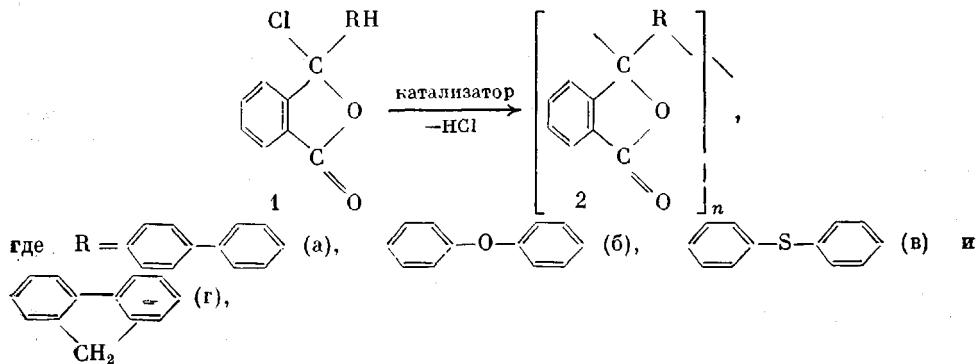
Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

УДК 541.64:542.954

ПРИЧИНЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Золотухин М. Г., Скирда В. Д., Сундуков В. И.,
Салазкин С. Н., Седова Э. А., Миндияров Х. Г.,
Рафиков С. Р.

При исследовании синтеза полиариленфталидов [1] методом гомополиконденсации 3-арил-3-хлорфталидов по схеме



было найдено, что синтез полимеров 2б–2г при определенных условиях сопровождается образованием геля, причем количество геля может приближаться к количеству полимера в реакционной системе. Исключением является полимер 2а, синтез которого даже в жестких условиях (высокие температуры, большие количества катализаторов) приводит к полностью растворимому полимеру [2].

Образование геля при синтезе полимеров 2б–2г необычно тем, что данный способ синтеза – гомополиконденсации 3-арил-3-хлорфталидов по реакции электрофильного замещения заключается в последовательных ак-

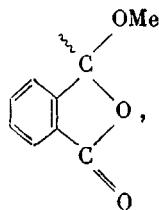
такх роста полимерной цепи за счет взаимодействия псевдохлорангидридной группы (электрофила) с концевыми ароматическими фрагментами (нуклеофилами). В данном случае атака псевдохлорангидридных групп по цепи макромолекулы может приводить только к разветвлению, т. е. для спшивки необходимо или появление новой активной (в условиях реакции) функциональной группы в цепи макромолекулы, или образование макромолекул с двумя активными (электрофильными) концевыми группами.

Для понимания причин гелеобразования была сделана попытка анализа строения выделенных гель-фракций методами ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. Однако результаты спектрального анализа гель-фракций были идентичны спектральным характеристикам золь-фракций.

Рассмотрев факторы процесса синтеза, способствующие гелеобразованию, можно сделать следующие заключения.

1. «Внешними» факторами, вызывающими спшивку в синтезе полимеров 2б – 2г, является увеличение количества катализатора (хлоридов индия или сурьмы (до 0,5 мол. %) для полимеров 2б и 2в и до 3 мол. % для полимера 2г, причем в последнем случае гелеобразование наблюдается только при использовании галогенидов сурьмы или алюминия. При меньших количествах катализаторов (0,25–0,35 мол. % для полимеров 2б – 2г) гелеобразование вызывается повышением температуры синтеза от 100 до 120°.

2. «Внутренними» факторами в случае полимеров 2б – 2в является наличие активных концевых псевдохлорангидридных групп, а для полимера 2г – CH_2 -группировка флуоренового фрагмента. Это вытекает из следующих фактов. Полностью растворимые полимеры 2б – 2г, выделенные при высаживании реакционного раствора (разбавленного хлороформом) в метанол и содержащие в основном концевые группы строения

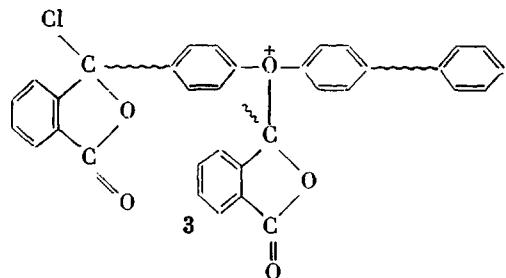


после сушки и анализа были вновь растворены в нитробензоле. Полученные растворы после насыщения сухим хлористым водородом длительно выдерживали в присутствии катализаторов при 100°. Для полимеров 2б и 2в гелеобразование не было замечено даже при использовании 10 мол. % пятихлористой сурьмы, тогда как для полимера 2г гель образовывался уже при 3 % хлористого индия, хотя такие же количества хлорида индия при синтезе полимера геля не вызывают. Полученные данные позволяют сделать вывод об инертности в условиях реакции лактонных групп и об отсутствии процессов межцепочного арилирования (возможных при окислении ароматических фрагментов и последующим взаимодействием образующихся катион-радикалов с другими ароматическими фрагментами) при синтезе полимеров 2б – 2в.

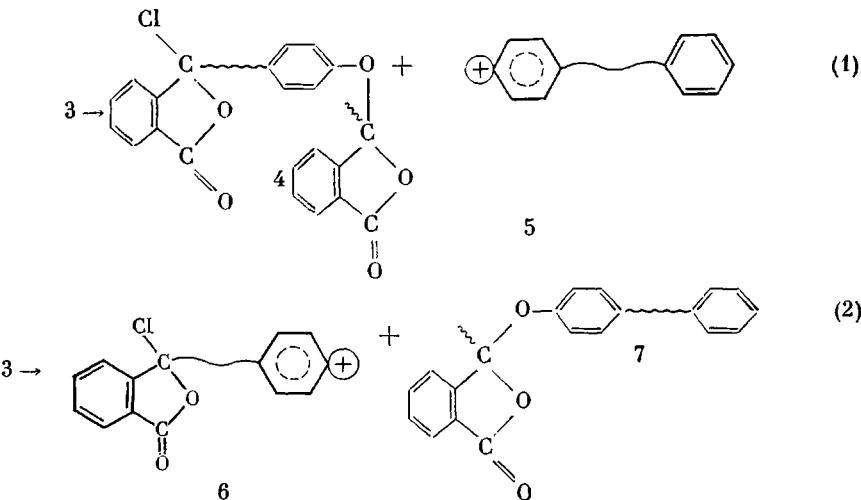
При исследовании синтеза полимера 2г установлено, что образующийся полимер содержит флуореновые фрагменты, идентифицированные по наличию интенсивных полос в области 376 нм в УФ- и 1720 cm^{-1} в ИК-спектрах. Количество флуореновых фрагментов (~ от 5 до 10 мол. %) зависит от условий синтеза. Следовательно, группа CH_2 флуоренового фрагмента в процессе синтеза (и при прогревании полимера) является реакционноспособной, участвуя и в реакциях, приводящих к спшивке полимера (при димеризации флуоренильных комплексов или при их взаимодействии с ароматическими ядрами).

В случае полимеров 2б – 2в гелеобразованию должно предшествовать появление новых функциональных групп.

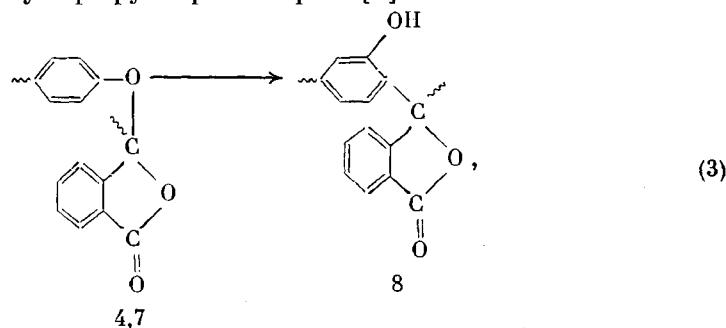
В этом аспекте логично предположить появление в процессе синтеза промежуточных ацил-оксониевых комплексов, образующихся при атаке активной концевой группы на атом кислорода в основной цепи полимера



Распад комплекса может осуществляться двумя путями: отщеплением атакующей частицы с восстановлением строения исходных соединений и разрывом связи между атомом у кислорода и бензольным ядром, при этом продукты распада будут иметь строение



Для полимеров, содержащих феноксифталидные структуры 4 и 7, известны протекающие в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса превращения по типу перегруппировки Фриса [3]



причем промежуточные соединения в этом превращении могут реагировать с ароматическими фрагментами, вызывая спшивку макромолекул.

Роль спивающего агента может выполнять и соединение 6, имеющее две активные концевые группы: псевдохлорангидридную и фенил-катион с вакантной sp^2 -орбиталью.

Одним из подтверждений существования указанных соединений (процессов) должно быть доказательство образования «осколков» макромолекул в образцах полимеров, выделенных в процессе синтеза перед и на стадии образования геля.

Для этой цели попытались использовать метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [4], позволяющим регистрировать в образце молекулы с различающимися значениями коэффициентов самодиффузии (КСД). Как известно, одна из причин различия – разные молекулярные массы диффундирующих молекул. В работах [4–6] указанный метод был успешно применен для изучения термообратимого гелеобразования в растворах агарозы, желатина и блок-сополимеров.

Исследования проведены при 30° на установке ЯМР с частотой резонанса протонов 60 МГц методикой стимулированного эха [4]. Максимальная величина градиента g магнитного поля в импульсе составляет 50 Тл/м [7], длительность импульсов $\delta \leq 1,5 \cdot 10^{-3}$, время диффузии t_d варьировали в пределах $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ с. Информацию о КСД извлекали из диффузионных значений сигнала стимулированного эха $A(g^2)$, регистрируемых при переменной величине g .

При указанных параметрах минимальные значения измеряемых КСД имеют значение порядка 10^{-15} м²/с. Объектами исследования служили растворы или набухшие гели полимера 2б в сим-тетрахлорэтане. Весовая концентрация растворителя во всех образцах 95%.

В простых случаях, когда образец характеризуется единственным значением D_s диффузионное затухание $A(g^2)$ имеет вид [4]

$$A(g^2) \approx \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s), \quad (4)$$

где γ – гиromагнитное отношение резонирующих ядер.

В наших исследованиях зависимость $A(g^2)$ оказалась более сложной и удовлетворительно описывалась соотношением

$$A(g^2) \approx A_1 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_1) + A_2 \left[p_a \int_0^{\infty} P(D) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D) dD + p_b \right] \quad (5)$$

Здесь A_1 – доля сигнала эха, соответствующая молекулам растворителя с коэффициентом самодиффузии D_1 ; A_2 – доля сигнала эха, соответствующая молекулам полимера; p_a – весовая доля молекул полимера, для которых затухание $A(g^2)$ может быть описано логарифмически нормальным распределением коэффициентов самодиффузии

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln^2 \sigma}} \exp \left[-\ln^2 \left(\frac{D}{D_0} \right) / 2 \ln^2 \sigma \right] \quad (6)$$

с наиболее вероятным значением КСД D_0 и шириной распределения $\ln \sigma$, $p_b = 1 - p_a$ – доля молекул полимера, характеризующихся коэффициентами самодиффузии по крайней мере меньшими 10^{-15} м²/с.

Зависимости экспериментально измеренных $A(g^2)$ от времени диффузии t_d нами обнаружено не было, что может служить, в частности, признаком достоверности вычисляемых значений КСД. Экспериментально полученные $A(g^2)$ с помощью техники ЭВМ сравнивали с $A(g^2)$, рассчитываемыми по уравнению (5), из которых и определяли оптимальные значения параметров D_1 , p_a , $\ln \sigma$, D_0 (таблица).

Как видно из таблицы, в «нормальном синтезе» (серия I) наблюдается закономерное уменьшение D_0 с увеличением продолжительности синтеза, что, очевидно, отражает монотонный рост степени поликонденсации полимера 2б. Небольшие ($\leq 0,2$) значения $\ln \sigma$ указывают на незначительную молекулярно-массовую полидисперсность продукта, а слабая зависимость $\ln \sigma$ от t может служить признаком относительно «однородной» реакции поликонденсации. Для образцов серии I и II ситуация несколько иная. Прежде всего следует обратить внимание на существенный рост

**Влияние условий синтеза на величину коэффициентов самодиффузии макромолекул
(Растворитель нитробензол, концентрация мономера 2 моль/л, 100°)**

Серия, №	Количество катализатора, мол. %	Продолжительность реакции t , ч	$[\eta]$ (ТХЭ), дл/г	$D_0 \cdot 10^{11}$, м ² /с	$\ln \sigma$	p_b	$D_1 \cdot 10^9$, м ² /с
I	InCl ₃ 0,25	0,5	0,05	13,0	0,1	0	1,1
		2,0	0,49	3,0	0,1	0	1,1
		5,5	0,70	1,6	0,2	0	1,2
		10,0	0,81	1,5	0,2	0	1,0
II	InCl ₃ 0,50	3,75	0,58	1,7	0,2	0	0,9
		4,15	0,77	2,0	0,8	0	1,1
		5,25	1,14	2,5	1,0	0	1,0
		7,0	∞	3,3	0,8	0,47	0,99
III	InCl ₃ 1,0	20 мин.	0,15	9,1	0,1	0	0,9
		26 мин.	0,20	5,2	0,3	0	1,1
		52 мин.	0,52	3,6	0,7	0	1,0
		100 мин.	∞	1,4	0,8	0,07	0,9
		340 мин.	∞	1,7	0,9	0,8	1,1

величины $\ln \sigma$ и не монотонную зависимость от t значений D_0 . Так, на последних стадиях синтеза 2б величина D_0 начинает вопреки ожиданию заметно увеличиваться с ростом t . Этот факт указывает на преимущественное уменьшение молекулярной массы молекул, характеризуемых величиной D_0 . Наблюдающееся при этом повышение $\ln \sigma$ является дополнительным признаком существования деструктивных процессов, приводящих к уменьшению молекулярной массы для части продукта. Если бы даже значения D_0 оставались постоянными, то и в данном случае рост $\ln \sigma$ означал бы, что по крайней мере для весовой доли молекул $p_b/2$ молекулярная масса уменьшается.

Как видно из таблицы, в сериях II и III конечные стадии реакции сопровождаются также появлением значительной (до 0,8) доли p_b молекул, для которых не удается измерить КСД ($D < 10^{-15}$ м²/с). Величина p_b в данном случае характеризует весовую долю практически неподвижных молекул полимера, образующих сетку геля.

Таким образом, причиной гелеобразования при синтезе полимера 2б является деструкция основной цепи макромолекулы, вызванная взаимодействием псевдохлорангидридных групп с дифенилоксидными фрагментами.

Протекание аналогичных процессов можно предположить и при синтезе полимера 2в, поскольку известна способность дифенилсульфида образовывать сульфониевые интермедиаты в реакциях с электрофильными реагентами [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Салазкин С. Н., Золотухин М. Г. А. с. 734989 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 259.
2. Золотухин М. Г., Ковардахов В. А., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1212.
3. Салазкин С. Н. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979. 510 с.
4. Mennet J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 11. P. 2523.
5. Маклаков А. И., Пименов Г. Г., Скирда В. Д. // Межвузовский научный сборник. Саратов, 1985, № 1, с. 28.
6. Максимов Э. А., Скирда В. Д., Пименов Г. Г., Ибрагимов Ч. И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 919.
7. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. И. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 6. С. 122.
8. Общая органическая химия. М., 1983. Т. 5. С. 240.