

творитель в водном растворе ПЭО указывает уменьшение второго вириального коэффициента и скорости ультразвука [5] после перемешивания раствора.

Приведенные в настоящей работе и полученные ранее данные можно объяснить с единых позиций, если предположить, что при воздействии гидродинамического поля на водные растворы ПЭО и ПАА в макромолекулах образуются внутри- и межмолекулярные сшивки. Это может происходить, например, в результате рекомбинации активных макрорадикалов, образующихся при отрыве атомов водорода, а не за счет разрыва главной валентной цепи макромолекул ПЭО и ПАА [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Макогон Б. П., Павелко М. М., Повх И. Л., Торяник А. И. // Инж.-физ. журн. 1984. Т. 47. № 4. С. 558.
2. Minoura Y., Kasuja T., Kawamura S., Nakano A. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 1. Р. 125.
3. Nagashiro W., Tsunoda T. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 4. Р. 1149.
4. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Безрукова М. А., Кленин С. И., Иванюта Ю. Ф., Повх И. Л., Торяник А. И. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49. № 3. С. 379.
5. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Кленин С. И., Повх И. Л. // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 54. № 2. С. 230.
6. Кленин В. И., Колнибоготчук Н. К., Шпакова Н. А., Аксельрод Т. З., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 208.
7. Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г. // Применение мини- и микро-ЭВМ при определении параметров дисперсных систем спектротурбидиметрическим способом. Саратов, 1984. 45 с.
8. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1919.
9. Гизекус // Фракционирование полимеров/Под ред. Кантона М. М., 1971. С. 168.
10. Повх И. Л., Макогон Б. П., Ступникова Т. В., Вышкина Т. В. // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 10. С. 31.
11. Ступникова Т. В., Макогон Б. П., Вышкина Т. В., Повх И. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7.

Донецкий государственный  
университет

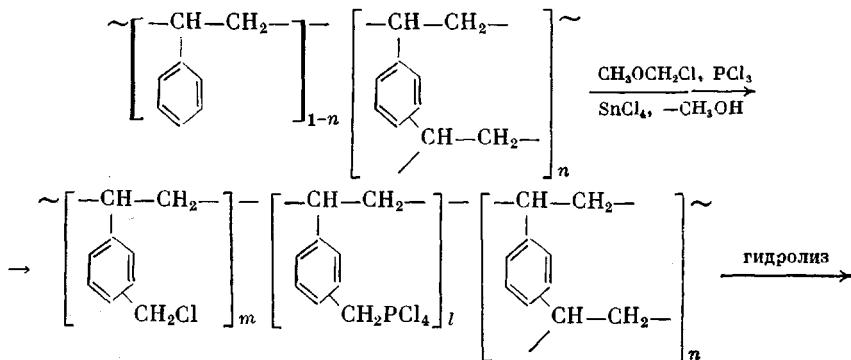
Поступила в редакцию  
25.IX.1987

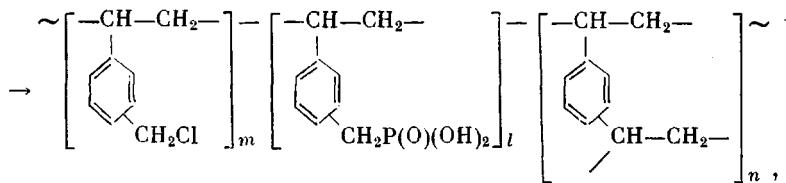
УДК 541.64:547.538.141

#### ОСОБЕННОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ И ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Китари-Оглу В. Г., Макарова С. Б., Смирнов А. В.,  
Шмелев Л. В.

При получении разнозвенных полiamфолитов с группами метиленфосфоновой кислоты и аминогруппами [1] на первой стадии процесса проводят последовательные реакции хлорметилирования и фосфорилирования, протекающие по схеме





где  $m$ ,  $l$ ,  $n$  — мольные доли фрагментов элементарного звена.

При этом хлорид олова выступает в роли катализатора, образуя хлорметилирующий комплекс  $\text{SnCl}_4 \cdots \text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3$  [2] в реакции замещения и фосфорилирующий комплекс  $[\text{R}-\text{CH}_2\text{PCl}_3]^+[\text{SnCl}_5]^-$  [3] в реакции присоединения Клея — Киннера — Перрена (где  $\text{R}$  — полистирольный фрагмент).

Ранее [4] при исследовании кинетики указанных реакций полимераналогичных превращений было показано, что если для реакции хлорметилирования за равные промежутки времени наблюдается увеличение мольной степени конверсии с ростом температуры, то для реакции фосфорилирования характерна обратная зависимость. Данное явление, по-видимому, объясняется тем, что реакции фосфорилирования непосредственно предшествует реакция хлорметилирования, в ходе которой в фазе полимера выделяется метанол, понижающий каталитическую активность хлорида олова. При этом каталитическая активность хлорметилирующего комплекса остается достаточно высокой для протекания процесса хлорметилирования. Это подтверждается известным фактом достижения высокой мольной степени превращения (до 90 мол. % от теоретического) с участием небольших количеств катализатора (до 0,2 моля на осново-моль сополимера). С ростом температуры степень конверсии в реакции хлорметилирования повышается, количество выделяющегося метанола увеличивается и, следовательно, возрастает его дезактивирующее влияние. В настоящей работе для выявления особенностей рассматриваемых реакций, протекающих в выбранных условиях, применен метод ПМР.

В работе использовали метод ПМР высокого разрешения. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Varian XL-100-12» при 303 К. Хим. сдвиги рассчитывали относительно внешнего эталона тетраметилсилина. Были записаны ПМР-спектры исходной реакционной смеси (мольное соотношение  $\text{PCl}_3 : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl} : \text{SnCl}_4 = 5 : 6 : 0,6$ ), отработанной реакционной смеси и ряда индивидуальных соединений и модельных смесей.

Количество хлорида олова в анализируемых смесях соответствовало его максимальному суммарному количеству в исследуемых реакциях полимераналогичных превращений. Ввод метанола осуществлялся единовременно. Исходные треххлористый фосфор и хлорид олова не содержали протонных примесей.

Выделяющийся в процессе реакции хлорметилирования метанол может в принципе вступать в химическое взаимодействие со всеми компонентами реакционной смеси: сmonoхлордиметиловым эфиром (МХДМЭ) — образование метилаля [5], с треххлористым фосфором — образование диметилфосфита [3], со смесью monoхлордиметилового эфира и треххлористого фосфора — протекание параллельных реакций, с хлоридом олова — образование алcoxилированных соединений вида  $(\text{SnCl}_4\text{OCH}_3\text{CH}_3\text{OH})_2$  [6, 7].

Метод ПМР позволяет выявить протекание в данных условиях реакций компонентов реакционной смеси при участии метилового спирта (таблица).

Из полученных данных следует, что добавление к monoхлордиметиловому эфиру метилового спирта вызывает появление сигнала на частоте 9,03 м.д., что указывает на образование  $\text{HCl}$  и протекание реакции получения метилаля.

При добавлении к треххлористому фосфору метанола появляется дублет на частотах 3,79/3,91 м.д., свидетельствующий об образовании диметилфосфита, и широкий сигнал на частоте 4,60 м.д., предположительно соответствующий резонансу протонов соляной кислоты. При добавлении

большего количества метанола происходит возрастание дублетного сигнала, а также смещение и усиление сигнала протонов соляной кислоты при  $\delta$  6,63 м.д. Наличие диметилfosфита подтверждается «портретным» методом: при добавлении к смеси диметилfosфита интенсивность дублета возрастает в ~2 раза.

В случае добавления метанола к смесиmonoхлордиметилового эфира и треххлористого фосфора наблюдается протекание параллельных реакций.

При добавлении метанола к смеси хлорида олова и monoхлордиметило-

#### Значения химических сдвигов ПМР спектров

Объект исследования (в скобках — моли вещества на осново-моль сополимера)	Резонансные частоты $\delta$ , м. д.					
	МХДМЭ		метанол		диметил-фосфит *	соляная кислота
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	ОН		
МХДМЭ	3,40	5,38	—	—	—	—
МХДМЭ (6) + метанол (0,6)	3,40	5,38	—	—	—	9,03
МХДМЭ (6) + метанол (2)	3,38	5,36	3,21	4,42	—	9,03
МХДМЭ (6) + метанол (4)	3,38	5,37	3,22	4,43	—	9,03
Диметилфосфит	—	—	—	—	3,60/3,71	—
PCl <sub>3</sub> (5) + метанол (0,8)	—	—	—	—	3,79/3,91	4,60
PCl <sub>3</sub> (5) + метанол (3)	—	—	—	—	3,81/3,93	Широкий 6,63
PCl <sub>3</sub> (5) + МХДМЭ (6)	3,49	5,45	—	—	—	—
PCl <sub>3</sub> (5) + МХДМЭ (6) + + метанол (0,8)	3,46	5,42	—	—	3,70/3,83	7,31
МХДМЭ (12) + SnCl <sub>4</sub> (0,6)	3,45	5,42	—	—	—	—
МХДМЭ (12) + SnCl <sub>4</sub> (0,6) + метанол (0,8)	3,50	5,47	—	—	—	—
Исходная реакционная смесь: PCl <sub>3</sub> (5) + МХДМЭ (6) + SnCl <sub>4</sub> (0,6)	3,54	5,49	—	—	—	—
Исходная реакционная смесь + + метанол (0,8)	3,59	5,54	—	—	—	—
Исходная реакционная смесь + + метанол (2)	3,59	5,54	—	—	—	—
Отработанная реакционная смесь	3,60	5,56	—	—	—	—

\* Два сигнала группы CH<sub>3</sub> обусловлены спин-спиновым взаимодействием метильных протонов с ядрами <sup>31</sup>P.

вого эфира в ПМР-спектре появляется ряд дополнительных сигналов, в частности при  $\delta$  4,65; 4,61 и 3,71; 3,68 м.д.

ПМР-спектр исходной реакционной смеси характеризуется двумя сигналами на частотах 3,54 и 5,49 м.д., что обусловлено резонансом протонов соответственно метильной и метиленовой групп monoхлордиметилового эфира [2]. Добавление к исходной реакционной смеси метилового спирта вызывает появление в спектре ПМР дополнительных резонансных полос, в том числе при  $\delta$  4,75; 4,70 и 3,80; 3,78 м.д. Наличие этих же резонансных полос характерно для ПМР-спектра отработанной реакционной смеси.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что сигналы, полученные в отработанной реакционной смеси, появляются только при наличии хлорида олова. Идентификация образующихся органических соединений олова затруднена и требует дополнительных исследований.

Таким образом, при помощи метода ПМР показано химическое модифицирование хлорида олова в исследуемых реакциях, которое снижает активность катализатора. Уменьшение активности катализатора может быть связано с уменьшением числа активных центров на один атом олова,

как это было показано ранее [7] для случая образования димера метокситрихлорида.

Полученные данные объясняют кинетическую закономерность реакции фосфорилирования, скорость которой уменьшается при повышении температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Макарова С. Б., Смирнов А. В., Китари-Оглу В. Г., Шабанова Н. В., Витолс О. А. с. 537086 СССР // Б. И. 1976. № 44.
2. Рафиков С. Р., Ергожин Е. Е., Артюхин В. И., Карцева И. И., Эмир-Усеинова Л. В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 6. С. 1379.
3. Пурделя Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М., 1972. 752 с.
4. Смирнов А. В., Китари-Оглу В. Г., Есина Г. Н., Лобачев А. А., Филимонова Л. А. // Тр. Всесоюзного научно-исследовательского института химических реагентов и особо чистых химических веществ. М., 1982. С. 59.
5. Химический энциклопедический словарь. М., 1983. 792 с.
6. Bradley D. C., Caldwell E. V., Wardlaw W. // J. Chem. Soc. 1957. № 7. Р. 3039.
7. Другов М. В., Баранцевич Е. Н., Драг В. А. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 6. С. 1151.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт химических реагентов  
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
30.IX.1987

УДК 541(128+64):547.241

## ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ — КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ

Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф.

В настоящее время в практике синтеза поликонденсационных полимеров в качестве катализаторов широко применяются фосфорные и карбоновые кислоты [1—3]. Целый ряд факторов свидетельствует о том, что катализаторы способствуют не только ускорению процесса полиацилирования, но и получению более высокомолекулярных продуктов [3, 4], в случае полигетероциклов увеличивая и степень превращения фортополимеров в полигетероциклы [5, 6].

Было предположено, что фосфороганические кислоты, структурно аналогичные карбоновым кислотам, также будут катализировать реакции полиацилирования. В работе приведены результаты исследования процесса образования алициклических полиимидов в *m*-крезоле в присутствии дифенилфосфиновой и фенилфосфоновой кислот.

Диангидрид трициклогексентетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и маленинового ангидрида) многократно промывали горячим ацетоном. Затем диангидрид кипятили с уксусным ангидрилом, осадок многократно промывали серным эфиrom и сушили в вакууме при 573 К до постоянного веса. Очищенный таким образом диангидрид возгоняли при 533 К и давлении 8·10<sup>-1</sup> Па; т. пл. 624 К (по лит. данным [7] т. пл. 625 К). Диаминодифенилоксид очищали сублимацией в вакууме при 473 К. После очистки диамин имел т. пл. 458—460 К (по лит. данным [8] т. пл. 458—460 К). *m*-Крезол дважды перегоняли в токе аргона; т. кип. 473 К/92,5 кПа, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5435 (по лит. данным [9] т. кип. 475 К/92,5 кПа, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5438).

Полиимиды синтезировали по методике [3].

Кинетические измерения проводили методом изотермической микрокалориметрии. Измеряли мощность теплового потока между калориметрической ячейкой окружающей ее оболочкой, как функцию времени реакции. Опыты проводили при 428—453 К в дифференциальном микрокалориметре ДМК-2, смонтированном на опоре, снабженной двигателем, позволяющим поворачивать его на 180°. Были изготовлены две специальные, полностью идентичные калориметрические ячейки объемом 50 см<sup>3</sup>. Ячейки сделаны из нержавеющей стали и их конструкция не допускает смешения растворов реагентов во время терmostатирования, предшествующего проведению реакции. В рабочую ячейку шприцем, изготовленным целиком из стекла, заливали 3,0 мл 0,2 м. раствора диангидрида и 3,0 мл 0,2 м. раствора диамина. В ячейку сравнения заливали 6,0 мл растворителя. Калориметрические ячейки гер-