

УДК 541.64 : 546.222 : 543.954

© 1991 г. Л. М. Антоник, В. З. Анненкова, И. В. Шафеева,
В. В. Одинцов, М. Г. Воронков

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ГАЛОГЕНАРЕНОВ
С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ И ОСОБЕННОСТИ
РОСТА МАКРОМОЛЕКУЛ**

Исследован процесс поликонденсации дигалогенаренов с сульфидом натрия в растворе в гексаметилфосфортриамиде. Установлено, что в зависимости от природы галогена и условий реакции основной процесс может протекать по различным механизмам $S_{RN}Ag$, $S_{RN}1$ или по схеме замещения $S_{RN}1$ с внутримолекулярной рекомбинацией радикальных частиц. Особую роль в поликонденсации играет присутствие воды, оказывающей сольватационные и диссоциирующие эффекты. Рассмотрены особенности роста макромолекул, которые определяются механизмом изучаемого процесса.

Ранее было показано, что взаимодействие полихлорароматических соединений с Na_2S , используемое для получения промышленного полимера полифениленсульфида (ПФС), может протекать по механизму $S_{RN}1$ [1]. Причем появлению хлорароматического радикала [2] предшествовало образование π-комплекса [3]. Однако последующее исследование механизма взаимодействия 1,4-дибромбензола (ДББ) и 1,4-диiodбензола (ДИБ) с Na_2S , а также более детальное изучение влияния воды на поликонденсацию показали, что этот процесс неоднозначен и полностью не описывается предложенной схемой. В зависимости от условий ведения синтеза наблюдалось изменение состава олигомерных продуктов, которые или состояли из олигосульфидов, или содержали сульфидильные группы, дисульфидные связи и элементарную серу [1, 4]. Не установлены были причины наблюдаемого иногда понижения конверсии мономера при синтезе ПФС [1, 4, 5], причем молекулярная масса при этом изменялась мало и не зависела от количества Na_2S [4]. Для выяснения назревших вопросов, которые тесно связаны не только с механизмом указанного процесса, но и с повышением выхода ПФС, нами предприняты исследования, представленные в настоящей работе.

Процесс поликонденсации дигалогенароматических соединений осуществляли при 200° в обезвоженном вакуумной перегонкой над натрием гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА). Мономеры 1,4-дихлорбензол (ДХБ), ДББ, ДИБ, а также ГМФТА были хроматографически чистыми. Свежеприготовленный Na_2S обезвоживали в вакууме над P_2O_5 за 2–3 недели, отсутствие воды контролировали методами ТГА и ДТА перед каждым опытом. Исследования проводили в атмосфере аргона, предварительно удалив воздух из ГМФТА. В обсуждении использовали данные по конверсии мономера P_m ; степени превращения по концевым группам P_{Hal} , где $Hal=Cl, Br, I$, которая представляет отношение количества $Na Hal$, выделившегося в данный момент и определенного по методу [6], к общему количеству $Na Hal$ (в случае NaI водную смесь подкисляли $N_2H_4 \cdot 2H_2SO_4$); степени превращения по сере P_s ; $S:Hal$ – представляет мольное отношение вошедшей в продукт серы к выделившемуся галогену. При $P_s=P_{Hal}$ отношение $S:Hal=0,5$, что равносильно образованию сульфидной серы¹.

Для сравнительной характеристики процесса поликонденсации ароматических мономеров, содержащих различные галогены, использовали

¹ Это представление верно, если в результате взаимодействия весь мономер расходуется на образование ПФС. В противном случае $S:Cl$ рассчитывали по элементному анализу, что наблюдалось в случае использования ДИБ и при введении в реакционную смесь нитробензола в количестве более 3% от ДББ и ДИБ.

Таблица 1

1312

Поликонденсация галогенаренов с Na_2S без добавок и в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $([\text{HalAr}]=1 \text{ моль/л}, T=200^\circ)$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мол. %	Время, мин	Элементный анализ, %		P_{Hal}	P_{S}	P_{M}	$S : \text{Hal}$	\bar{M}	Время, мин	Элементный анализ, %		P_{Br}	P_{S}	P_{M}	$S : \text{Br}$	
		S	Hal							S	Hal					
ДХБ																
0	20	27,76	6,65	0,27	0,32	0,32	0,56	-	15	25,93	10,0	0,70	0,73	0,76	0,52	
0	90	30,89	1,53	0,75	0,84	0,78	0,56	-	40	28,41	4,60	0,86	0,89	0,89	0,52	
0	120	29,84	1,13	0,83	0,85	0,84	0,51	6300	210	24,74	4,90	0,96	0,83	0,99	0,44	
0,5	20	28,89	4,51	0,34	0,37	0,37	0,54	-	15	27,23	7,39	0,71	0,75	0,76	0,52	
0,5	120	27,61	0,44	0,91	0,84	0,92	0,46	16 100	40	26,07	4,45	0,73	0,78	0,87	0,46	
1,5	20	28,43	6,31	0,33	0,38	0,37	0,57	-	15	25,55	12,47	0,67	0,72	0,74	0,54	
5,0	20	35,08	7,02	0,29	0,48	0,33	0,83	-	15	27,88	9,60	0,70	0,79	0,75	0,57	
5,0	120	29,27	0,49	0,91	0,90	0,91	0,50	14 500	-	-	-	-	-	-	-	
30,0	-	-	-	-	-	-	-	-	15	30,67	4,91	0,82	0,96	0,85	0,58	
30,0	-	-	-	-	-	-	-	-	40	29,82	2,73	0,90	0,96	0,92	0,53	

Таблица 2

Поликонденсация ДИБ с Na_2S при 200° в течение 10 мин

Добавка (содержание, мол. %)	Элементный анализ, %		P_M	P_S	S : I
	S	I			
Нет	20,86	24,03	0,73	0,66	0,52
Нет *	23,21	10,57	0,90	0,75	0,44
Нитробензол (0,5)	20,43	22,96	0,75	0,66	0,50
Нитробензол (0,7)	21,64	21,69	0,71	0,64	0,51
Нитробензол (1,4)	23,09	19,58	0,64	0,61	0,53
H_2O (1,0%)	23,37	18,13	0,81	0,78	0,52
H_2O (1,0%)	17,99	14,85	0,82	0,52	0,34
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,5)					

* Время реакции 40 мин.

метод добавок промоторов и ингибиторов процесса, а также воды с целью моделирования поликонденсации для случая, если в систему попадут следы кислорода воздуха или H_2O . Последнюю можно внести с Na_2S , который весьма сложно обезводить. В качестве добавок использовали различные количества (от 0,5 до 30 мол. %) тиосульфата натрия и нитробензола. Кроме того, учитывали, что добавки, не превышающие 1 мол. %, могут ингибировать цепной процесс [7] (механизм $S_{RN}1$), а увеличение их количества ведет к возникновению в реакционной среде новых активных соединений. Так, нитробензол, ингибируя процесс замещения галогена, со временем превращается в промотор в результате возможного образования σ -комплекса, обладающего донорными свойствами [8].

При сравнении полученных данных, представленных в табл. 1, 2 и рис. 1, оказалось, что ДХБ при поликонденсации с Na_2S своим поведением отличается от ДББ и ДИБ. Так, при использовании уже катализитических количеств $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в случае ДХБ наблюдается возрастание выхода ² продукта на 5–8%, с $6 \cdot 10^3$ до $16 \cdot 10^3$ увеличивается молекулярная масса ПФС. Для олигомеров значение P_S и соответственно S : Cl также увеличивается, тогда как для ДББ возрастание выхода ПФС отмечено только в присутствии в качестве восстановителя 30 мол. % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (табл. 1). Реакция замещения Br на группировку $-\text{S}-\text{SO}_3\text{Na}$ исключается, поскольку при выделении продукта и последующего его гидролиза отношение S : Br, увеличение которого более 0,5, обусловлено появлением групп SH и связей $-\text{S}-\text{S}-$ [9] с длительностью процесса изменяется мало. Кроме того, действие катализитических количеств норборнена на поликонденсацию ДХБ с Na_2S аналогично описанным в работе [8] (рис. 1) и подтверждает ингибирующее, а затем промотирующее действие этого акцептора.

Необходимо отметить, что не столь значительное проявление замедления цепного процесса свидетельствует о более сложном характере поликонденсации ДХБ с Na_2S , о чем будет сказано ниже. Внесение малых количеств нитробензола в реакционную смесь с ДББ или ДИБ приводит неожиданно к возрастанию выходов ПФС на ранних стадиях процессов, тогда как увеличение времени поликонденсации или количества акцептора понижает выход полимера на 7–9% относительно исходного (табл. 2, рис. 1). Одновременно наблюдается резкое повышение P_S .

Таким образом, результаты, полученные с привлечением метода добавок доноров и акцепторов электронов, свидетельствуют о несомненном различии в протекании процесса замещения галогенов при взаимодействии различных галогенаренов с Na_2S в исследуемых условиях. По нашему мнению, наличие в ароматическом ядре в *пара*-положении двух атомов галогена (I и Br) облегчает образование σ -комплекса (схема, путь I),

² Учитывая изменение состава элементного звена со временем, выход продуктов рассчитывали по израсходованному мономеру.

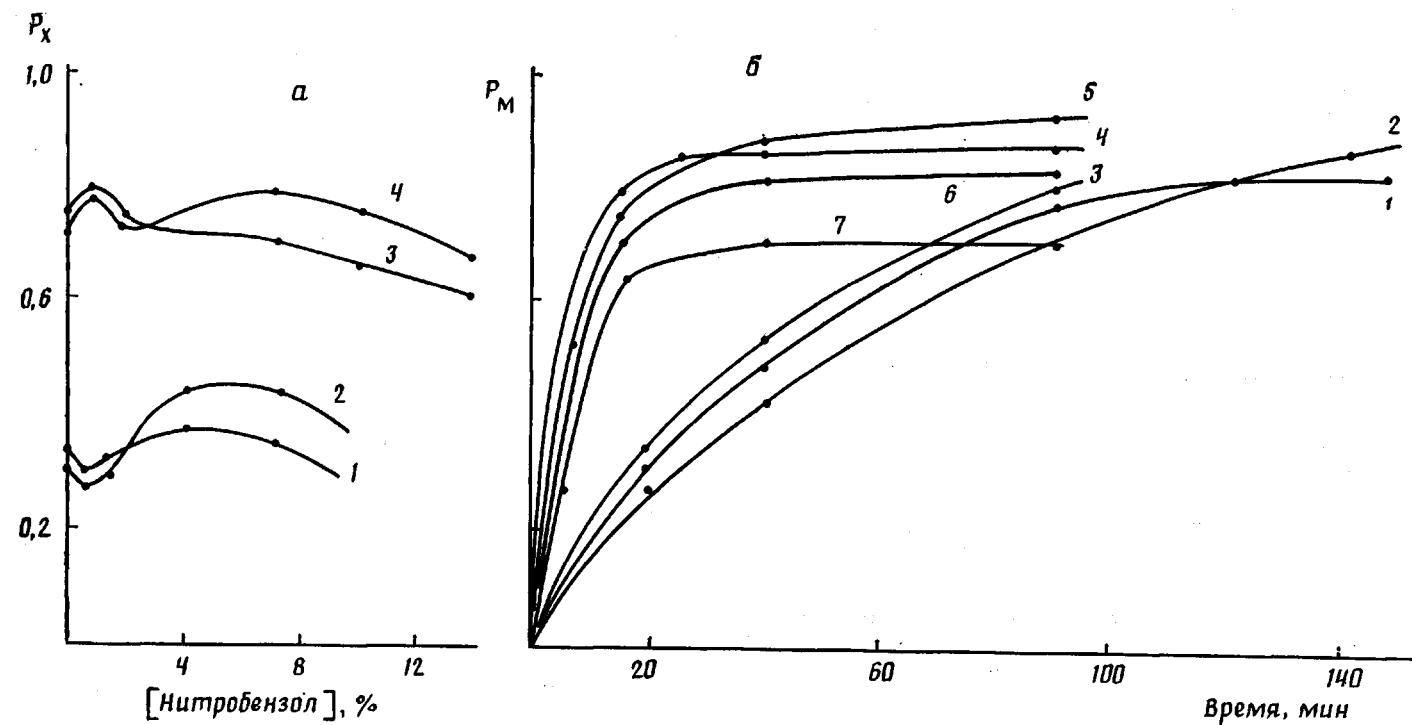
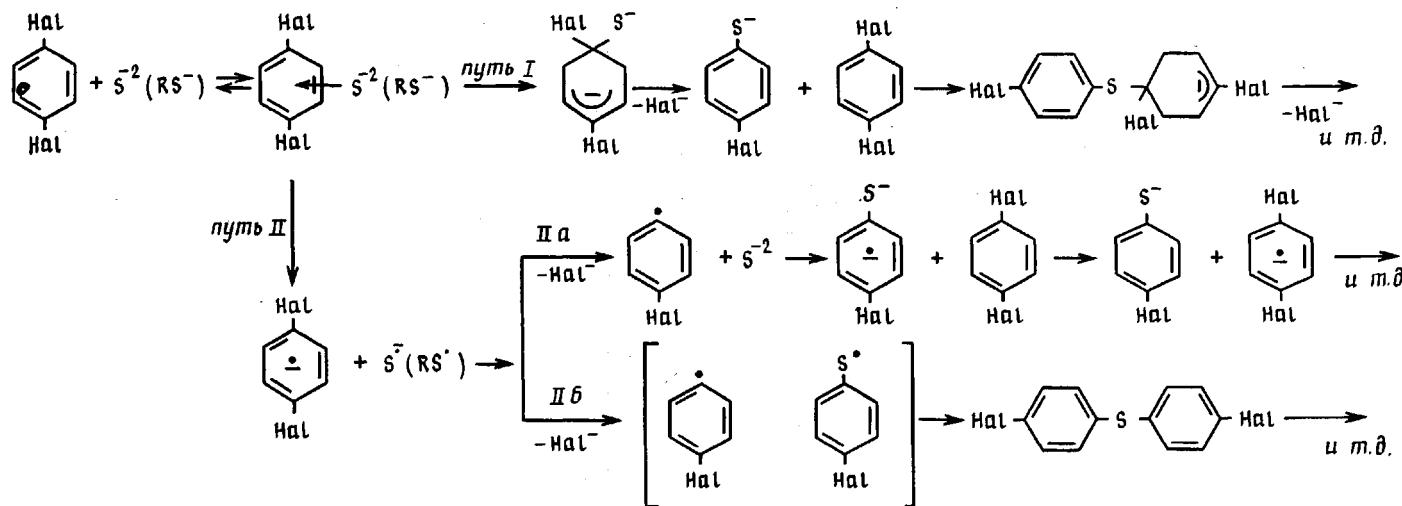


Рис. 1. Влияние добавок нитробензола на поликонденсацию галогенаренов с Na_2S , $P_X = P_M$ или P_S : а – зависимость от количества нитробензола: 1, 2 – ДХБ, 20 мин; 3, 4 – ДББ, 15 мин; 1, 3 – P_M ; 2, 4 – P_S . б – Зависимость P_M от времени: 1–3 – ДХБ; 4–7 – ДББ. Норборнен, мол. %: 2, 4 – 0,5; 3, 6 – 7,0; 7 – 10,0



$(R = H, ArHal).$

Схема

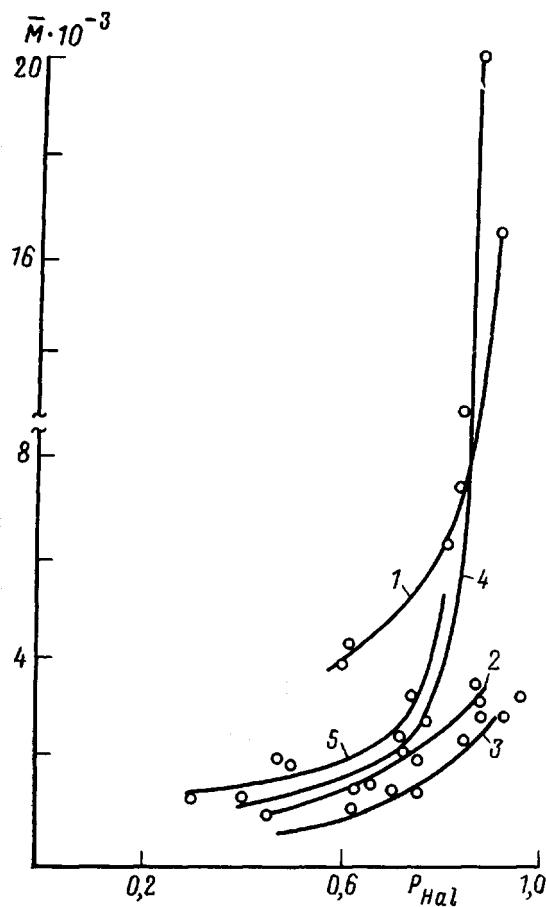


Рис. 2. Зависимость молекулярных масс от степени превращения. 1 – ДХБ; 2 – ДББ; 3 – ДИБ без добавок; 4, 5 – ДХБ в присутствии 0,5 и 1% воды соответственно

что в основном перекрывает канал, связанный с дегалогенированием (путь II). Поэтому взаимодействие ДББ и ДИБ с Na_2S в основном проходит по механизму $S_{\text{N}}\text{Ar}$, а процесс с переносом электрона является конкурирующим. На присутствие конкурирующей реакции указывает не только понижение выхода при введении донорных добавок, но и то, что на основе обоих мономеров не были получены ПФС с высокой молекулярной массой (рис. 2). Увеличение времени взаимодействия ДББ с Na_2S до 3–4 ч и достижение $P_{\text{Hal}}=0,96$ (табл. 1) приводит лишь к уменьшению содержания серы в ПФС. Полностью заингибиовать процесс $S_{\text{RN}}1$ с целью получения полимеров с более высоким значением \bar{M} нам не удалось. Образование высокомолекулярных соединений включает в себя начальную стадию возникновения реакционных центров, рост макромолекул и прекращение их роста; как правило, все три стадии взаимосвязаны. Различие в механизме поликонденсации может сказаться на особенности роста макромолекул. Для ДХБ в отличие от ДББ наблюдалось достижение сравнительно высоких значений \bar{M} при небольших P_{Cl} [1, 4, 5] (рис. 2), обусловленное протеканием поликонденсации по механизму $S_{\text{RN}}1$, где рост макромолекул осуществляется последовательным присоединением мономера (олигомера) к растущей цепи. Причем количество тиолят-анионов (величина $\text{S} : \text{Cl}$) должно увеличиваться пропорционально концентрации поставщиков электронов, что мы наблюдали при введении доноров (табл. 1; схема, путь IIa).

При использовании метода добавок для установления различия в поликонденсации галогенаренов с Na_2S особенно интересные, на наш взгляд, результаты получены при исследовании влияния воды на этот

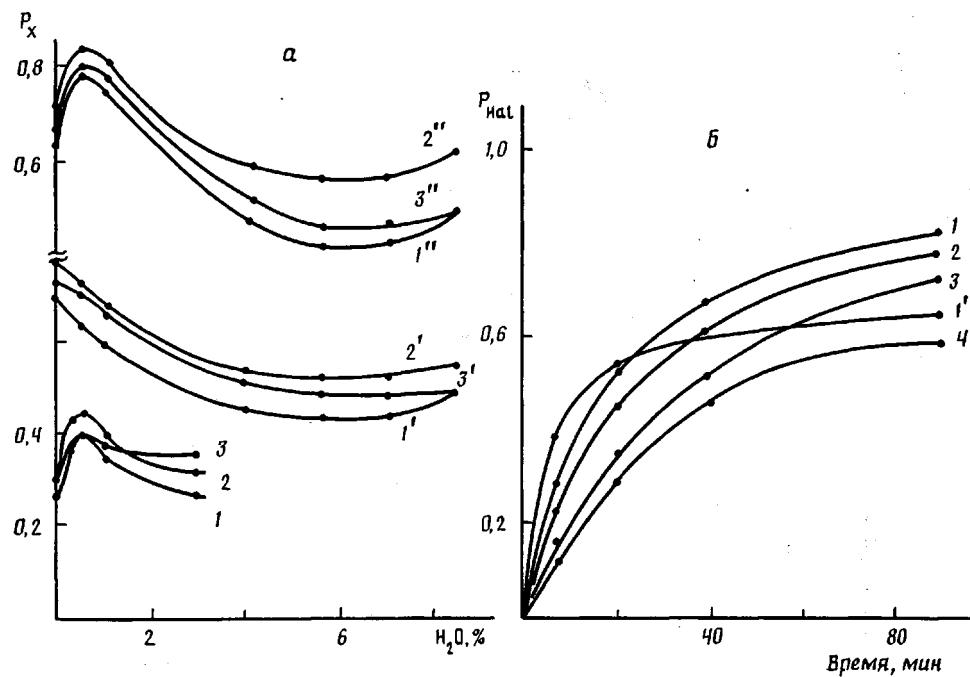


Рис. 3. Влияние воды на поликонденсацию галогенаренов с Na_2S при 200° . $P_X = P_{\text{Hal}}$, P_m , P_s . а – Зависимость P_X от количества H_2O : 1 – P_{Cl} (20 мин); 1' – P_{Br} (15 мин); 1'' – P_1 (10 мин); 2, 2', 2'' – P_m для ДХБ (20 мин), ДББ (15 мин) и ДИБ (10 мин) соответственно; 3, 3', 3'' – P_s для ДХБ (20 мин), ДББ (15 мин) и ДИБ (10 мин) соответственно. б – Зависимость P_{Hal} от времени: 1 – ДХБ с фенолом; 1' – ДББ с 8,6% H_2O ; 2, 3, 4 – ДХБ с H_2O (0,5; 1 и 3% соответственно)

процесс. Известно [10], что скорость реакции, протекающей по механизму $S_{\text{N}}\text{Ar}$, понижается при добавлении протонного растворителя, который благодаря сольватационным эффектам дезактивирует анионы нуклеофилы. Одновременно уменьшается стабильность σ -комплекса за счет разрушения дисперсионного влияния ГМФТА. Однако вода, способствуя отрыву анионидных групп, понижает также и устойчивость анион-радикалов субстрата, ускоряя образование ароматических радикалов. Поэтому при добавлении протонного растворителя в систему с ДББ одновременно с понижением P_{Br} наблюдается возрастание P_s (рис. 3, табл. 3). Также ведут себя ДХБ и ДИБ при концентрации $\text{H}_2\text{O} > 1\%$. Кинетические кривые, полученные при взаимодействии мономеров с Na_2S в присутствии более 1% воды (рис. 3, б), свидетельствуют о том, что мономер расходуется не до конца и получить ПФС с высоким выходом не представляется возможным вследствие указанных выше причин. Необходимо отметить, что добавление небольших количеств донора электронов в реакционную смесь, содержащую воду, приводит к повышению P_{Hal} и понижению $\text{S} : \text{Cl}$, а в случае большого содержания H_2O величина $\text{S} : \text{Cl}$ всегда меньше 0,5 (табл. 3). Однако наибольшее различие между ДХБ и ДББ наблюдается в присутствии малого количества протонодонорных веществ. За 20 мин в случае ДХБ в этих условиях в реакцию вступало более 50% мономера (табл. 3, рис. 3, а), тогда как для ДББ подобное увеличение не наблюдалось. Отличались по своему составу и выделенные продукты реакции. Так, при взаимодействии ДХБ с Na_2S образуются олигомеры, содержащие в основном сульфидную серу (табл. 3), а рост макромолекул осуществляется с увеличением времени поликонденсации при более высоких значениях P_{Cl} (рис. 2). Изменения, происходящие при поликонденсации ДХБ с Na_2S в присутствии следов воды, как удалось установить [11], связаны с резким повышением концентрации радикальных частиц типа HS_n^+ . Образование этих частиц подтверждено работой [12], в которой показано, что гидролиз Na_2S протекает тем значительнее, чем меньше количество H_2O в диполярном аprotонном растворителе.

Таблица 3

Поликонденсация галогенаренов с Na_2S в присутствии воды при 200°

Время, мин	H_2O , %	Элементный анализ, %		P_{Cl}	P_{S}	P_{M}	$S : \text{Cl}$	Время, мин	H_2O , %	Элементный анализ, %		P_{Br}	P_{S}	P_{M}	$S : \text{Br}$
		S	Hal							S	Hal				
ДХБ															
20	0,5	25,73	6,51	0,40	0,40	0,44	0,50	15	0,5	25,48	15,42	0,63	0,74	0,72	0,59
20	1,0	26,17	7,37	0,34	0,36	0,38	0,53	15	1,0	25,03	14,17	0,59	0,65	0,67	0,55
20	3,0	28,53	8,82	0,27	0,35	0,32	0,64	15	5,7	23,55	18,89	0,43	0,49	0,50	0,57
20	Фенол	27,61	4,51	0,52	0,54	0,56	0,52	15	8,6	22,93	14,46	0,48	0,48	0,53	0,49
210	0,5	29,75	0,35	0,88	0,89	0,88	0,50	90	8,6	25,13	10,29	0,63	0,63	0,68	0,50
20 *	1,0	27,47	3,32	0,48	0,48	0,51	0,50	15 *	1,0	26,06	8,88	0,69	0,70	0,74	0,51
20 **	3,0	24,70	7,20	0,35	0,29	0,39	0,41	15 **	5,7	22,85	14,15	0,51	0,49	0,57	0,48

* Добавлено 0,5 мол. % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.** Добавлено 1,5 мол. % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Таблица 4

Поликонденсация ДХБ с Na_2S 15 мин, 1,5 мол.% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

[ДХБ], моль/л	Вода, %	P_{Cl}	P_m	P_s	$S : Cl$
1,0	2,9	0,27	0,36	0,23	0,41
0,5	2,9	0,27	0,34	0,34	0,60
1,0	1,0	0,40	0,48	0,40	0,80
2,0	1,0	0,28	0,30	0,37	0,67

Таким образом, учитывая все полученные результаты, мы пришли к выводу, что процесс поликонденсации ДХБ с Na_2S также может протекать по пути II с последующей внутриклеточной рекомбинацией образующихся радикалов (схема, путь IIб). Выход продуктов электронного переноса из клетки в случае малого количества воды, которая обусловливает высокую концентрацию радикальных частиц в объеме, не приводит к особым изменениям в структуре олигомерных продуктов вследствие малой концентрации сульфидных анионов. Поэтому резко возрастает P_{Cl} , и в смеси в основном образуются олигомерные продукты, содержащие сульфидную серу. Такой же эффект наблюдается и в присутствии фенола, что отрицает фактор улучшения растворения Na_2S (табл. 3). Повышение концентрации воды при одновременном присутствии доноров электронов в реакционной смеси практически всегда сопровождается образованием связей $\text{Ag}-\text{Ag}$ благодаря сольватационным эффектам воды, рассмотренным выше (табл. 3). При увеличении количества ГМФТА в 2 раза этот процесс подавляется и содержание серы в олигомерных продуктах возрастает (табл. 4). Повышение концентрации мономера в 2 раза в случае малого количества воды провоцирует процесс, протекающий по пути IIa: понижается выход олигомеров, растет значение $S : Cl$ (табл. 4). Остается добавить, что для ДИБ роль донора электронов берет на себя выделяющийся в процессе реакции анион иода и картина, характерная для ДББ, смазывается, особенно в присутствии малых количеств воды. Стабилизация процесса и некоторое увеличение выхода продуктов реакции при добавлении $\text{H}_2\text{O} > 8\%$ связано с увеличением концентрации олигосульфидных анион-радикалов за счет диссоциирующего эффекта воды [11].

Таким образом, оценивая механизм поликонденсации галогенароматических соединений с Na_2S , необходимо иметь в виду, что процесс может протекать по тому или иному пути, который определяется как условиями его проведения (присутствием кислорода воздуха и воды в реакционной среде, чистотой Na_2S , температурой, концентрацией субстрата и соотношением реагентов), так и природой исходного мономера. Изменяя условия реакции, можно направленно провести синтез с целью получения ПФС с заданными свойствами и высоким выходом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Шафеева И. В., Вакульская Т. И., Витковский В. Ю., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 137.
2. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Вакульская Т. И., Воронков М. Г. // Журн. орг. химии. 1985. Т. 21. № 10. С. 2221.
3. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Вакульская Т. И., Воронков М. Г. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1400.
4. Koch W., Heitz W. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 4. С. 779.
5. Rajon C. R., Pontrathnam S., Nadkarni V. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 4. Р. 4479.
6. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К., Банников О. Б., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 765.
7. Эманэль М. Н., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969. 272 с.
8. Scatenthorn R. G., Bennett J. F. // J. Organ. Chem. 1977. V. 42. № 8. Р. 1449.
9. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К., Горбань Н. А., Кашик Т. В., Рассолова Г. В., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1183.
10. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. 216 с.

11. Антоник Л. М., Анненкова В. З., Шафееева И. В., Воронков М. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 1. С. 222.
12. Трофимов Б. А., Мусорин Г. К., Амосова С. В. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 5. С. 1190.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
30.08.90

L. M. Antonik, V. Z. Annenkova, I. V. Shafeeva, V. V. Odintsov,
M. G. Voronkov

**POLYCONDENSATION OF HALOGENARENES WITH SODIUM SULFIDE
AND FEATURES OF MACROMOLECULES GROWTH**

S u m m a r y

Polycondensation of dihalogenarenes with sodium sulfide in HMFTA has been studied. Depending on the halogen nature and reaction conditions the main process can proceed following $s_{N}Ar$ or $s_{RM}1$ mechanisms or the $s_{RN}1$ substitution scheme with intra-cage recombination of radical particles. Water presence affects the polycondensation because of solvation and dissociation effects. Features of macromolecules growth dependet on the mechanism of the process under study are discussed.