

УДК 541.64:543.422.6

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ¹

© 2004 г. В. А. Крайкин*, Н. Г. Гилева*, Э. А. Седова*, С. И. Кузнецов*,
А. А. Фатыхов*, З. Н. Мусина*, С. Н. Салазкин**

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 24.12.2003 г.

Принята в печать 31.05.2004 г.

Предложен новый подход к исследованию композиционной неоднородности сополиариленфталидов, основанный на анализе спектральных характеристик сернокислотных растворов сополимеров. Показано, что при ионизации фталидного цикла в полимерной цепи сополиариленфталидов формируется три вида хромофорных групп, соответствующих гомо- (АА и ББ) и гетеродиадам (АБ), каждая из которых имеет индивидуальную полосу поглощения в видимой области спектра. По данным УФ-спектроскопии определен состав и микрогетерогенность сополимеров полученных при различном (3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3) соотношении псевдомонохлорангидридов *o*-(4'-феноксibenзоил)бензойной и *o*-(4'-тиофенилбензоил)бензойной кислот. Проведена оценка относительной реакционной способности сомономеров.

ВВЕДЕНИЕ

Основными методами исследования композиционной неоднородности сополимеров являются методы ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектроскопию широко используют для определения состава и микрогетерогенности прежде всего полимеризационных сополимеров [1, 2], а метод ЯМР-спектроскопии является основным физическим методом исследования, с помощью которого можно количественно охарактеризовать распределение элементарных звеньев в макромолекулах поликонденсационных сополимеров [3, 4]. УФ-спектроскопию для этих целей не используют, поскольку электронные спектры подавляющего большинства полимеров не несут необходимой информации о микроструктуре полимерных цепей.

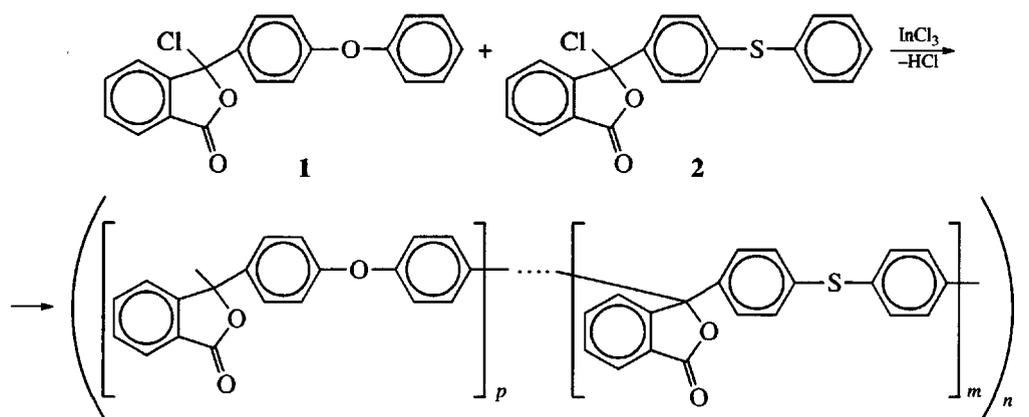
В то же время имеется целый класс полигетероариленов, растворяющихся в концентрированной серной кислоте с образованием интенсивно окрашенных и стабильных во времени растворов, цвет которых определяется их химическим строением. Это – полиариленфталиды, получаемые на

основе псевдомоно(ди)хлорангидридов *o*-кетокрбонновых кислот – соединений, способных к циклоцепной изомерии и(или) таутомерии [5–7]. Центрами, ответственными за их окраску, являются трифенилметильные карбкатионы, образующиеся при протонизации и последующем раскрытии лактонного цикла фталидной группы [8, 9]. Ранее эта характерная особенность полиариленфталидов была использована для разработки методик их качественного [10] и количественного определения [10, 11].

В настоящей работе показано, что спектральные характеристики сернокислотных растворов сополиариленфталидов коррелируют не только с составом растворенных сополимеров, но и с их микроструктурой. Впервые методом УФ-спектроскопии определено содержание гомо- и гетеродиад в сополиариленфталиде, полученных биполиконденсацией псевдомонохлорангидридов *o*-(4'-феноксibenзоил)бензойной и *o*-(4'-тиофенилбензоил)бензойной кислот [12], рассчитаны коэффициенты микрогетерогенности сополиариленфталидов и проведена оценка относительной реакционной способности исходных сомономеров:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32551).

E-mail: kraikin@anrb.ru (Крайкин Владимир Александрович).



где $p : m = 3 : 1$ (I), $1 : 1$ (II) и $1 : 3$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополиконденсацию мономеров 1 и 2 осуществляли по одностадийной схеме. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, воздушным холодильником и счетчиком пузырьков в токе аргона помещали 4.206 г (0.0125 моля) псевдомонохлорангидрида *n*-(3-хлор-3-фталидил)дифенилоксида и 4.406 г (0.0125 моля) псевдомонохлорангидрида *n*-(3-хлор-3-фталидил)дифенилсульфида, заливали 12.5 мл нитробензола (2 моль/л) и вносили 0.1936 г (0.35 мол. %) безводного треххлористого индия. Синтез проводили при 100°C в течение 10 ч. По ходу синтеза через определенные промежутки времени отбирали пробы. Пробы и конечный полимер высаживали в метиловый спирт, полимер переосаждали, промывали ацетоном и сушили на воздухе в течение 24 ч при 180°C.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на приборе "Bruker AM-300" с рабочей частотой 300 МГц; внутренний стандарт тетраметилсилан. Для снятия спектров использовали 15%-ные растворы полимера и

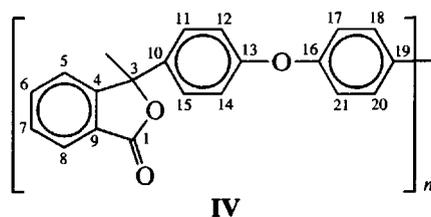
модельных соединений в CDCl_3 . Электронные спектры полимера регистрировали на спектрофотометре UV-3100 фирмы "Shimadzu". Спектрофотометрию растворов полимера с концентрацией $(0.1-1) \times 10^{-4}$ моль/л в серной кислоте 96% (о. с. ч.) осуществляли при 20°C.

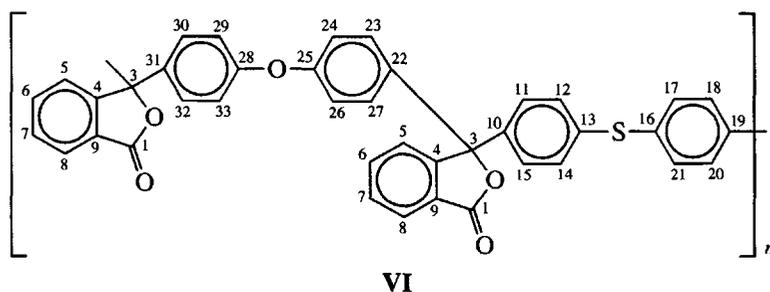
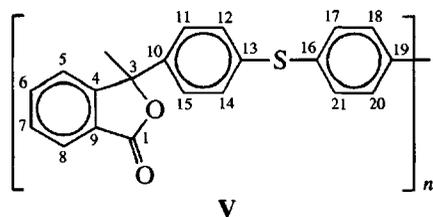
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по микроструктуре сополиариленафталидов, полученные методом УФ-спектроскопии сопоставлены с данными спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Спектроскопия ЯМР ^{13}C сополиариленафталидов

Отнесение сигналов проводили на основании спектров ЯМР ^{13}C гомополимеров – полидифениленоксида (IV) и полидифениленсульфида (V), а также сополиариленафталидов VI со строго чередующимися дифенилоксидными и дифенилсульфидными фрагментами. Сополимер получали гетерополиконденсацией дихлорангидрида 4,4'-бис-(3-хлор-3-фталидил)дифенилоксида и дифенилсульфида:





В спектрах конечных образцов (продолжительность синтеза 10 ч) полимеров IV–VI (табл. 1) резонансные сигналы в областях 169–170 и 151–

Таблица 1. Химические сдвиги углеродных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C полимеров IV–VI*

Атом С	Значения δ_{C} , м. д.		
	IV	V	VI
1	169.6	169.4	169.4
3	91.1	90.8	90.9
4	152.0	151.3	151.7
5	124.0	124.0	124.0
6	134.4	134.5	134.4
7	126.2	126.3	126.2
8	129.6	129.8	129.6
9	125.4	125.4	125.4
10, 19	135.9	136.1	135.9
11, 15, 18, 20	128.8	131.0	130.9
12, 14, 17, 21	118.8	128.0	139.9
13, 16	157.5	139.7	139.9
22, 31			135.6
23, 27, 30, 32			128.8
24, 26, 29, 33			118.8
25, 28			157.1

* Сняты на спектрометре ЯМР "Bruker AM-300" с рабочей частотой 75 МГц в CDCl_3 (внутренний стандарт Me_4Si).

152 м. д. относятся соответственно к четвертичным углеродным атомам карбонильной группы (C_1) и фталидного цикла (C_4). Характеристическими являются также сигналы углеродных атомов C_{13} и C_{16} дифенилоксидного (156–157 м. д.) и дифенилсульфидного (139–140 м. д.) фрагментов полимерной цепи. В сильном поле (в области 90–91 м. д.) наблюдается сигнал sp^3 -гибридизированного четвертичного атома углерода (C_3) фталидной группы. Сигналы остальных ароматических углеродных атомов резонируют в области 115–136 м. д.

При переходе от гомополимеров к сополимерам (рис. 1) происходит расщепление синглетных сигналов четвертичных углеродных атомов как во фталидном цикле, так и в основной цепи, что свидетельствует о различном сочетании соседствующих с ними дифенилоксидного и дифенилсульфидного фрагментов. Так, в области 151–152 м. д. (сигнал атома C_4) вместо одного регистрируются три синглетных сигнала, средний из которых отвечает гетеродидам OS (SO) (где O – дифенилоксидный, а S – дифенилсульфидный фрагменты), а крайние – гомодидам OO и SS. Расщепление сигналов углеродных атомов C_{13} и C_{16} дифенилоксидного (156–157 м. д.) и дифенилсульфидного (139–140 м. д.) фрагментов сополимеров можно объяснить на уровне триад (если рассматривать их окружение в центральных фрагментах триад). Четыре синглета в области 139.6–140.2 м. д. относятся к ароматическому углеродному атому в

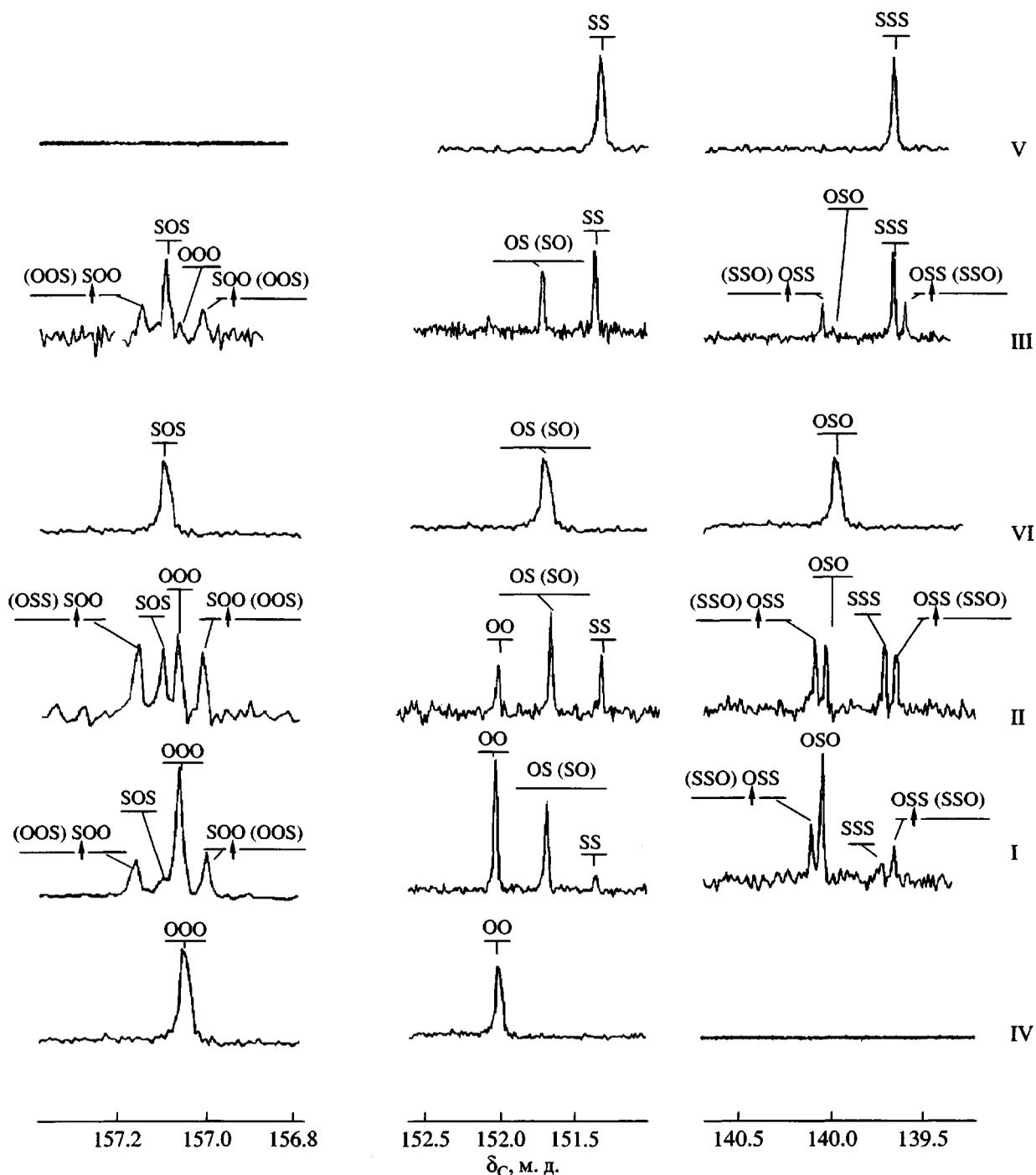


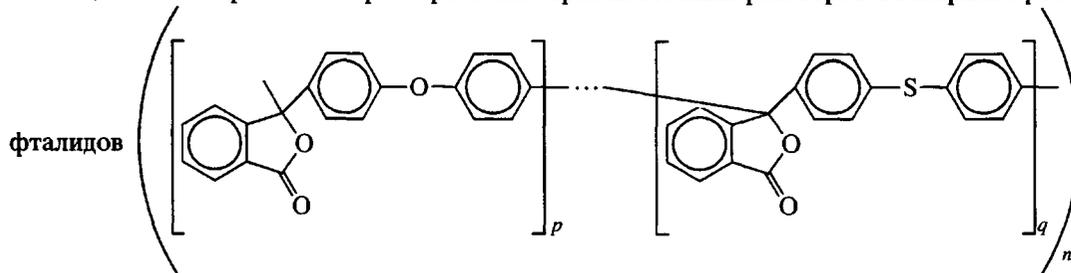
Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C полимеров I–VI. Стрелками отмечены углеродные атомы в центральном фрагменте триад, сигналы которых приведены на спектрах: справа от гетероатома – C_{16} , слева – C_{13} .

триадах SSO (OSS), OSO и SSS, а четыре сигнала в области 156.9–157.2 м. д. – в триадах SOO (OOS), SOS и OOO (для несимметричных гетеротриад SOO (OOS) и SSO (OSS) наблюдается удвоение резонансных сигналов).

УФ-спектрофотометрия сополиариленфталидов

При растворении сополиариленфталидов в концентрированной (96%) серной кислоте образуются ярко окрашенные растворы (табл. 2), цвет

Таблица 2. Спектральные характеристики сернокислотных растворов полиариленфталидов и сополиарилен-



Полимер	$p : q$	Окраска раствора	Мольный коэффициент поглощения, л/моль см		
			$\lambda_1 = 533.5 \text{ нм}$	$\lambda_2 = 587.5 \text{ нм}$	$\lambda_3 = 638.5 \text{ нм}$
IV	1 : 0	Розовая	29700	9700	870
I	3 : 1	Фиолетовая	—	—	—
II	1 : 1	Синяя	—	—	—
III	1 : 3	Зеленовато-синяя	—	—	—
V	0 : 1	Синевато-зеленая	5300	14600	31300
VI*	1 : 1	Бирюзовая	2800	26700	15800

* Полиариленфталид с регулярно чередующимися дифениленоксидфталидными и дифениленсульфидфталидными звеньями.

которых углубляется по мере увеличения содержания дифениленсульфидфталидных звеньев в полимерной цепи. В ряду полимеров IV, I, II, III, V окраска растворов изменяется в такой последовательности: розовая, фиолетовая, синяя, зеленовато-синяя, синевато-зеленая. Цветовые переходы настолько наглядны, что при определенном опыте можно лишь на основании визуальных наблюдений делать предварительные выводы о составе сополимеров.

Главная полоса поглощения в электронных спектрах сернокислотных растворов сополиариленфталидов имеет сложный контур (рис. 2), складывающийся из трех максимумов (как явных, так и проявляющихся в виде плеча), соотношение которых закономерно изменяется при варьировании состава сополимеров. Для их отнесения были сняты УФ-спектры растворов гомополимеров, смесей полидифениленоксидфталида и полидифениленсульфидфталида в соотношении 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3, а также полиариленфталида с регулярно чередующимися дифениленоксидфталидным и

дифениленсульфидфталидным звеньями². Два максимума поглощения в областях ~530 и ~640 нм отнесены к хромофорным группам, состоящим соответственно из дифениленоксидфталидных и дифениленсульфидфталидных фрагментов полимерной цепи, поскольку их положение совпадает с положением главных полос поглощения полидифениленоксидфталида и полидифениленсульфидфталида.

Сопоставление спектров сополимеров и аналогичных им по составу смесей гомополимеров дало дополнительную информацию о составе хромофорных групп. Так, более низкие значения оптической плотности растворов сополиариленфталидов I–III (по сравнению с растворами смесей гомополимеров) в областях ~530 и ~640 нм и максимум поглощения при ~590 нм (отсутствует в спектрах смесей VI и V) свидетельствуют о

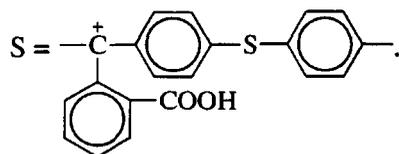
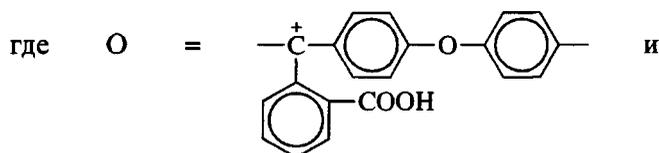
² Наилучший вариант синтеза регулярно чередующегося сополимера – поликонденсация псевдодихлорангидрида с ароматическим углеводородом (например, конденсация с дифенилсульфидом псевдодихлорангидрида, содержащего фрагмент дифенилоксида; возможен и обратный вариант: конденсация с дифенилоксидом псевдодихлорангидрида, содержащего фрагмент дифенилсульфида).

том, что и часть дифениленоксидфталидных и часть дифениленсульфидфталидных фрагментов макромолекул входит в состав третьей хромофорной группы. Особенно существенны различия между спектрами смеси гомополимеров и сополимера эквимольного состава, где максимум в области ~590 нм превалирует (рис. 1, спектр V). Поскольку его положение совпадает с положением главной полосы поглощения регулярно чередующегося сополиариленфталита, было сделано предположение, что в сополимерах в этой области поглощает хромофорная группа смешанного состава, содержащая ароматические фрагменты обоих типов.

Расчетное значение длины волны главной полосы поглощения полиариленфталита с регулярно чередующимися дифениленоксидфталидными и дифениленсульфидфталидными фрагментами совпадает с экспериментальным значением ($\lambda = 587.5$ нм) и равно полусумме длины волн главных полос поглощения для гомополимеров:

$$\lambda_{os} = \frac{\lambda_{oo} + \lambda_{ss}}{2} = \frac{533.5 + 638.5}{2} = 586 \text{ нм}$$

Это позволяет предположить, что хромофорная группа состоит из двух мономерных остатков: дифениленоксидфталидного (O) и дифениленсульфидфталидного (S)



При неэквимольном соотношении дифениленоксидфталидного и дифениленсульфидфталидного фрагментов в хромофорной группе, например, в структуре (1), в спектре полимера VI наблюдались бы две главные полосы погло-

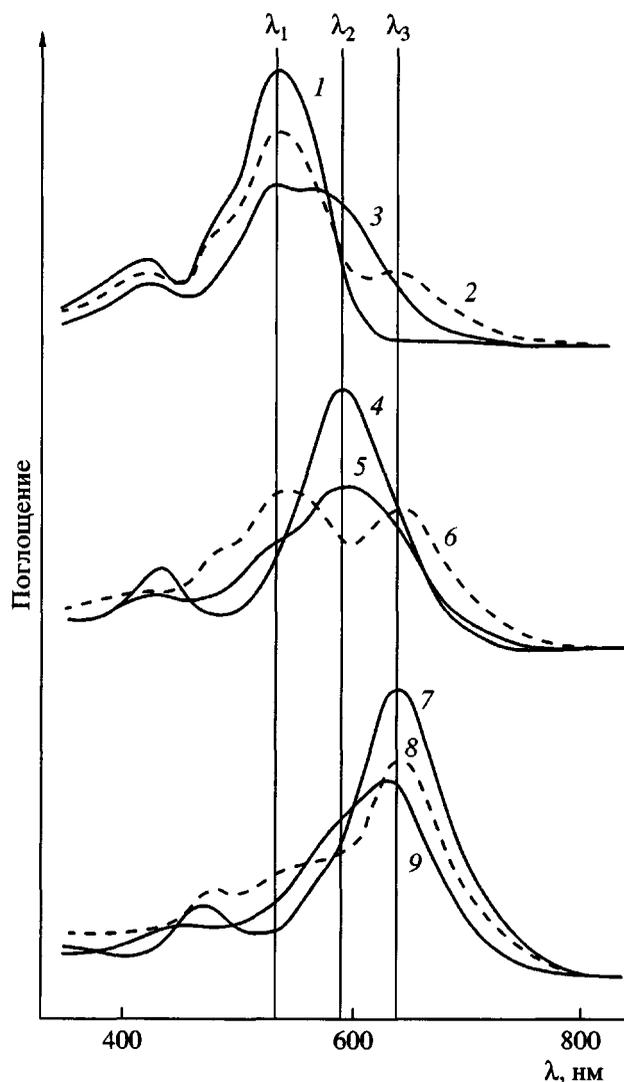
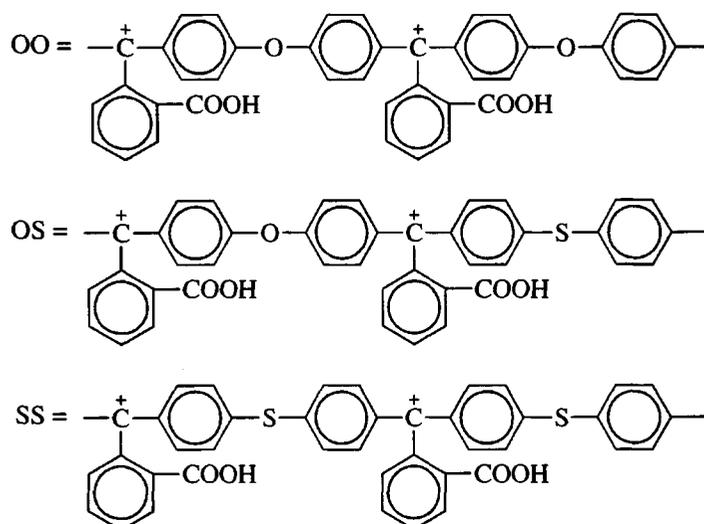


Рис. 2. Электронные спектры поглощения сернокислотных растворов полиариленфталитов IV, VI, V (1, 4, 7), сополиариленфталитов I, II, III (3, 5, 9) и смесей полидифениленоксидфталита и полидифениленсульфидфталита в соотношении 3 : 1 (2), 1 : 1 (6) и 1 : 3 (8).

щения³ – одна левее, а другая правее полосы 587.5 нм.

Таким образом, при ионизации двойных сополиариленфталитов в концентрированной серной кислоте формируются три типа хромофорных групп, которые можно рассматривать как гомо-(OO, SS) и гетеродиады (OS):

³ Такой вывод согласуется с результатами нашей предыдущей работы [13], в которой расчетным полуэмпирическим методом было показано, что хромофорная группа в политерфениленфталите содержит два сопряженных карбкатионных центра, т.е. два терфениленфталидных фрагмента.



Для растворов сополимеров, которые, как было показано выше, можно рассматривать как смесь двух гомополимеров и регулярно чередующегося сополиарилентфалида (IV, V и VI), можно написать следующую систему линейных уравнений третьего порядка:

$$\begin{aligned}
 D_1 &= c_{OO}\epsilon_{OO(1)} + c_{OS}\epsilon_{OS(1)} + c_{SS}\epsilon_{SS(1)} \quad \text{для } \lambda_1 \\
 D_2 &= c_{OO}\epsilon_{OO(2)} + c_{OS}\epsilon_{OS(2)} + c_{SS}\epsilon_{SS(2)} \quad \text{для } \lambda_2 \quad (2) \\
 D_3 &= c_{OO}\epsilon_{OO(3)} + c_{OS}\epsilon_{OS(3)} + c_{SS}\epsilon_{SS(3)} \quad \text{для } \lambda_3,
 \end{aligned}$$

где c_{OO} , c_{OS} и c_{SS} – мольные концентрации диад; $\epsilon_{OO(1)}$, $\epsilon_{OO(2)}$, $\epsilon_{OO(3)}$; $\epsilon_{OS(1)}$, $\epsilon_{OS(2)}$, $\epsilon_{OS(3)}$ и $\epsilon_{SS(1)}$, $\epsilon_{SS(2)}$, $\epsilon_{SS(3)}$ – мольные коэффициенты экстинкции при λ_1 , λ_2 и λ_3 соответственно для полиарилентфалидов IV, VI и V (рис. 1); D_1 , D_2 и D_3 – значения опти-

ческой плотности растворов сополиарилентфалидов при λ_1 , λ_2 и λ_3 (толщина кюветы 1 см).

Коэффициенты экстинкции, необходимые для расчета концентраций диад, были найдены из калибровочных графиков (рис. 3). Как видно из рисунка, в исследованном диапазоне концентраций закон Бугера–Ламберта–Бееера соблюдается для всех полиарилентфалидов.

Решение системы уравнений находили с помощью программы Mathcad-2000, представив систему уравнений (2) в матричном виде

$$B = AX$$

$$A = \begin{pmatrix} \epsilon_{OO(1)} & \epsilon_{OS(1)} & \epsilon_{SS(1)} \\ \epsilon_{OO(2)} & \epsilon_{OS(2)} & \epsilon_{SS(2)} \\ \epsilon_{OO(3)} & \epsilon_{OS(3)} & \epsilon_{SS(3)} \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix}$$

Таблица 3. Структура сополиарилентфалидов, получаемых биполиконденсацией псевдомонохлорангидридов *o*-(4'-феноксibenзоил)бензойной и *o*-(4'-тиофенилбензоил)бензойной кислот одностадийным методом (продолжительность поликонденсации 8 ч)

Сополимер	Концентрация диад в растворе $c \times 10^5$, моль/л			$\Sigma = c_{OO} + c_{OS} + c_{SS}$ (концентрация раствора сополимера) $c \times 10^5$, моль/л	Содержание диад в сополимере, мол. доли			Коэффициент микрогетерогенности
	OO	OS	SS		OO	OS	SS	
I	1.63	1.21	0.14	2.98 (3.24)	0.55/0.55	0.41/0.39	0.05/0.06	1.08/1.02
II	0.76	1.64	0.62	3.01 (2.89)	0.25/0.26	0.54/0.50	0.21/0.25	1.09/0.98
III	0.50	1.32	1.59	3.40 (3.42)	0.14/0.08	0.39/0.40	0.47/0.52	0.88/1.00

Примечание. В числителе – по данным УФ-спектроскопии, в знаменателе – по данным ЯМР ^{13}C .

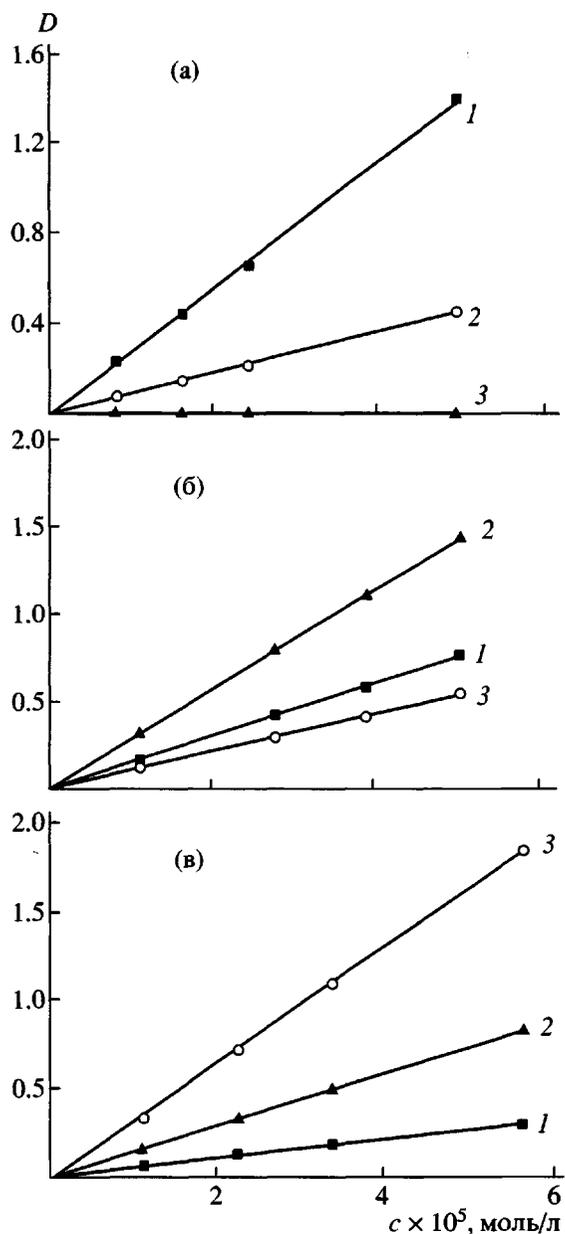


Рис. 3. Концентрационная зависимость оптической плотности сернокислотных растворов сополиарилентерефталатов IV (а), VI (б) и V (в) для полос 533.5 (1), 587.5 (2) и 638.5 нм (3).

$$X = \text{lsolve}(A, B) \rightarrow \begin{pmatrix} c_{OO} \\ c_{OS} \\ c_{SS} \end{pmatrix}$$

Найденные значения мольных концентраций гомо- и гетеродиад, их мольное содержание в конечных образцах сополиарилентерефталатов, а также коэффициенты микрогетерогенности сополимеров приведены в табл. 3.

Хорошее совпадение суммарных концентраций диад с концентрациями растворов сополимеров и удовлетворительная сходимость полученных результатов с данными ЯМР ^{13}C позволяют утверждать, что УФ-спектры сернокислотных растворов адекватно отражают состав и строение макромолекул сополиарилентерефталатов. Следовательно, метод УФ-спектроскопии может быть использован для изучения микроструктуры таких сополимеров.

Предлагаемый метод анализа является экспресс-методом: растворение образца, снятие электронного спектра и расчет состава и микроструктуры сополимера занимает несколько минут. К несомненным его достоинствам следует также отнести возможность работы с микрограммовыми навесками, а также возможность визуальной оценки относительной реакционной способности сомономеров по цвету сернокислотных растворов проб полимеров, отбираемых в первые минуты синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарутин Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.
2. Кромптон Т. Анализ пластиков. М.: Мир, 1988.
3. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
4. Васнев В.А., Кучанов С.И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
5. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
6. Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1212.
7. Zolotukhin M.G., Panasenko A.A., Sultanova V.S., Sedova E.A., Spirikhin L.V., Khalilov L. M., Salazkin S.N., Rafikov S.R. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 8. S. 1747.
8. Berger S. // Tetrahedron. 1981. V. 37. № 8. P. 1607.
9. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 4. С. 509.

10. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // *Высокомолек. соедин. А*. 1985. Т. 27. № 2. С. 422.
11. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. А.с. 1065741 СССР // *Б.И.* 1984. № 1.
12. Крайкин В.А., Гилева Н.Г., Седова Э.А., Фатыхов А.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. // *Докл. РАН*. 2002. Т. 385. № 3. С. 363.
13. Крайкин В.А., Мусина З.Н., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // *Докл. РАН*. 2000. Т. 372. № 1. С. 66.

An UV Spectroscopic Study on the Microstructure of Copoly(arylene phthalide)s

V. A. Kraikin*, N. G. Gileva*, E. A. Sedova*, S. I. Kuznetsov*,
A. A. Fatykhov*, Z. N. Musina*, and S. N. Salazkin**

**Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—A novel approach to studying the compositional heterogeneity of copoly(arylene phthalide)s based on the analysis of spectral characteristics of sulfuric acid solutions of the copolymers was proposed. It was shown that ionization of the phthalide cycle produced three types of chromophore groups in the polymer chain of copoly(arylene phthalide)s. Each group has its characteristic absorption band in the visible region of the spectrum corresponding to homo-(AA and BB) and hetero-(AB) dyads. The composition and microheterogeneity of copolymers obtained using different ratios (3 : 1, 1 : 1, and 1 : 3) between pseudomonochlorides of *o*-(4'-phenoxybenzoyl)benzoic and *o*-(4'-tiophenylbenzoyl)benzoic acids were determined from UV spectroscopic data. The relative reactivity of copolymers was estimated.