

На правах рукописи

МУСАЕВ ЮРИЙ ИСРАФИЛОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ, ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИПИРРОЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ.**

02.00.06 — Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нальчик - 2004 г.

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова.

Научный консультант	Заслуженный деятель науки Российской Федерации и Кабардино-Балкарской республики, доктор химических наук, профессор Микитаев Абдулах Казбулатович
Официальные оппоненты:	Доктор химических наук, профессор Заиков Геннадий Ефремович Доктор химических наук, профессор Коршак Юрий Владимирович Доктор химических наук, профессор Беев Ауес Ахмедович
Ведущая организация	Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС) РАН, г. Москва

Защита состоится "23" апреля 2004 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.076.09 в Кабардино-Балкарском госуниверситете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КБГУ им. Х.М. Бербекова.

Автореферат разослан "22" марта 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

 **Борукаев Т.А.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Наступление XXI века знаменуется значительными успехами в области химии неравновесных поликонденсационных процессов, используемых при синтезе высокомолекулярных соединений. Переход нашей страны к рыночной экономике остро поставил вопрос синтеза новых конденсационных полимерных материалов с заранее заданными свойствами для различных отраслей промышленного производства. Современный мировой уровень информационного обеспечения в этой области открыл колоссальные возможности в понимании тенденций развития теории и практики синтеза данных полимерных материалов, успешно заменяющих традиционные материалы в различных изделиях.

Объектами наших исследований являются процессы синтеза полиарплатов, простых ароматических полиэфиров, наиболее известными и перспективными из которых являются ароматические полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, полиформали, сополимеры и композиции на их основе, применяемые в качестве суперконструкционных полимерных материалов, а также полиарилентпирролов. Указанные полимеры обладают комплексом ценных свойств: повышенной прочностью, термо-, тепло- и коррозионной стойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками, радиационной и химической устойчивостью, негорючестью и т.п.

Современная полимерная химия от качественных представлений о процессах, протекающих в реакционной среде, все шире переходит к их количественной оценке. К началу настоящего исследования (1970г.) такой подход из-за отсутствия необходимых данных или совсем не рассматривался, или рассматривался в немногочисленных работах. В то же время изучение термодинамических и кинетических закономерностей исследуемых реакций, нахождение взаимосвязей между химическим строением соединений, участвующих в процессе синтеза, и механизмом реакции позволяют предсказать ход протекания всего процесса, включая побочные реакции, способствуют совершенствованию и выбору наиболее оптимальных условий синтеза, а также разработке новых способов получения полимеров. Таким образом, разработки в вышеуказанных направлениях, на наш взгляд, являются весьма своевременными, актуальными и составляют предмет наших исследований.

Данное исследование выполнялось в течение многих лет под руководством академика АН СССР В.В. Коршака и является составной частью проблемы, разрабатываемой в ИНЭОС РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева и Кабардино-Балкарском госуниверситете им Х.М. Бербекова (на кафедрах органической химии и химической экологии) в соответствии с координационными планами научно-исследовательских работ Российской Академии Наук по тематике "Высокомолекулярные соединения".



Цель работы включает:

- определение и анализ кислотно-основных свойств и ПМР-спектров дифенолов в неводных средах для последующей количественной характеристики их реакционной способности в реакциях поликонденсации;

- изучение закономерностей и механизмов реакций высокотемпературной неравновесной поликонденсации и полигетероциклизации при синтезе простых и сложных ароматических полиэфиров и полиариленипирролов в среде органических растворителей;

- установление корреляционных зависимостей, связывающих реакционную способность исходных мономеров с их химическим строением;

- усовершенствование известных, прогнозирование и разработка новых методов получения в ДМСО мономеров, полимеров и сополимеров, обладающих новым сочетанием химических фрагментов в полимерной цепи за счет строения исходных мономеров.

Научная новизна:

- определены и проанализированы кислотно-основные свойства и ПМР-спектры фенола и его производных дифенолов в неводных средах с целью количественной характеристики их реакционной способности в реакциях поликонденсации;

- установлены термодинамические и кинетические закономерности реакций высокотемпературной неравновесной поликонденсации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров различного химического строения, а также выявлена взаимосвязь между химическим строением исходных мономеров и механизмом исследуемых реакций на основе принципа линейности свободных энергий (ПЛСЭ);

- разработаны новые методы прогнозирования поликонденсационных процессов с привлечением корреляционного и фрактального анализов;

- изучены основные закономерности синтеза сложных и простых ароматических эфиров (мономеров, олигомеров, полимеров и сополимеров); ,

- на базе исследованных закономерностей поликонденсационного процесса, полученных кинетических данных, предложенного механизма реакций найдены оптимальные условия синтеза полиэфиркетонсульфонов, полиэфиркетонформалей, полиэфиркетонсульфонформалей в ДМСО;

- впервые исследована возможность электрохимического инициирования процесса синтеза простых ароматических эфиров и полиэфиров в ДМСО;

- впервые путем расширения мономерной базы за счет ароматических оксимат-анионов различного химического строения осуществлен синтез новых полимеров: полиформальоксиматов, полиэфирсульфоноксиматов, полиариленипирролов, изучены основные закономерности их синтеза в ДМСО и исследованы их основные физико-химические свойства;

- показано, что по комплексу положительного воздействия на полибутилтерефталат (ПБТФ) полиформальоксиматы в количествах ~ до 1 масс. % могут быть использованы в качестве химически модифицирующих добавок в композициях с ПБТФ с целью улучшения их эксплуатационных свойств.

Практическая ценность работы. Результаты потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии в неводных средах нашли применение для аналитических целей при определении кислотно-основных свойств каждой из -ОН групп дифенолов, при анализе состава смесей дифенолов и сопряженных им феноксидных анионов, а также для выявления образования различных координационных структур в реакционных средах.

Установлено наличие гетерокоординационных систем между феноксидными анионами и $>C=O$ группами, что позволило найти оптимальные условия синтеза сополиэфиркетонов на основе относительно малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона. Предложены поэтапные схемы препаративного синтеза, сокращающие время получения различных димерных, олигомерных и полимерных структур в ДМСО, содержащих кето-группы в сочетании с простыми эфирными связями.

Результаты кинетических исследований, найденные оптимальные условия синтеза, а также предложенные реакции синтеза новых мономеров, полимеров и сополимеров на их основе могут быть использованы для интенсификации технологического процесса в промышленном производстве полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и их сополимеров.

В рамках настоящей работы получены новые полимеры — полиарилпирролы (заявка на патент № 2003125099) и полиформальоксиматы (патентное изобретение № 2223977), обладающие хорошей растворимостью, высокой термической стойкостью (коксовый остаток до 45 масс.%). Полиформальоксиматы в количестве ~ до 1 масс.% можно использовать в качестве химически модифицирующих добавок в композициях с ПБТФ с целью улучшения их эксплуатационных свойств: увеличения коксового остатка и температуры начала термоокислительной деструкции, а также для изменения ПТР до величин, удобных для переработки.

Показано, что метод электрохимической функционализации хинонов в ДМСО может являться новым способом получения дифеноксидных анионов при синтезе простых ароматических полиэфиров.

Результаты корреляционного и фрактального анализа на базе полученных кинетических и физико-химических параметров расширили возможности для интерпретации механизмов реакций нуклеофильного замещения с участием дифенолов и феноксидных анионов. Это позволяет предсказать реакционную способность как низкомолекулярных нуклеофилов, так и нуклеофильных центров на концах растущей цепи в исследованных реакциях нуклеофильного замещения, что создаёт предпосылки для их направленного использования при синтезе целевого продукта. Полученные корреляционные зависимости дают возможность быстро оценить по одному из известных параметров другой в широком диапазоне значений.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на: научной конференции химиков, посвященной 50-летию образования СССР (г. Нальчик, 1972); Республиканских научных конференциях по химии и физико-химии полимеров (г. Нальчик, 1973, 1975); Республиканских конференциях "Полимерные материалы и их применение в промышленности" (г. Нальчик, 1974, 1976); Всесоюзной научно-технической конференции "Свойства, применение и переработка фторопластов" (г. Ленинград, 1982); Республиканской конференции "Применение полимеров в народном хозяйстве" (г. Нальчик, 1982); 1-ом областном совещании по физической и органической химии с участием вузов Северного Кавказа (г. Ростов-на-Дону, 1989); Всесоюзной конференции "Ароматическое нуклеофильное замещение" (г. Новосибирск, 1989); 3-ем Всесоюзном совещании по химическим реактивам (г. Ашхабад, 1989); II и III Региональных конференциях "Химики Северного Кавказа - народному хозяйству" (г. Грозный, 1989; г. Нальчик, 1991); Республиканской научно-технической конференции "Актуальные проблемы химии, биологии и экологии в Кабардино-Балкарии" (г. Нальчик, 1997); Региональной конференции молодых исследователей Кавказа (Приэльбрусье, 1998); Российской научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы" (г. Москва, 2000); VII Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров "Олигомеры - VII" (г. Пермь, 2000); Северо - Кавказской региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспектива 2000" (г. Нальчик, 2000); Десятой международной конференции студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (г. Казань, 2001); материалах юбилейной конференции, посвященной 20-летию КБСХА (г. Нальчик, 2001); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 51 печатной работе, в том числе получено 3 авт. свидетельства и 1 патент.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, основной части, состоящей из десяти глав: глава I - обзор литературы, главы II-VIII обсуждение результатов, глава IX экспериментальная часть, глава X заключение, выводы и библиографический список цитируемой литературы.

Диссертация изложена на 343 стр., содержит 33 таблицы, 113 рисунков, 34 схемы, 3 фотографии, 350 библиографических ссылок.

Личное участие автора. Вклад автора является определяющим во всех разделах работы. Выбор научного направления и постановка конкретных задач исследования принадлежат автору и научному консультанту. Разработка, оформление, обобщение основных научных положений и выводов осуществлена лично автором. Экспериментальная часть исследований выполнена непосредственно автором с участием аспирантов, соискателей, магистров и студентов-дипломников кафедры органической химии КБГУ, возглавляемой автором настоящей работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Обзор литературы

Первая глава диссертации представляет собой обзор и анализ литературы, посвященной разрабатываемой в данной работе теме. Это относится, в первую очередь, к основным закономерностям синтеза полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и реакции получения пиррольных циклов в полимерной цепи. В литературном обзоре также затронуты вопросы кинетики и механизма реакций неравновесной высокотемпературной поликонденсации в неводных средах. Рассмотрены аспекты неводного титрования фенола и его производных, а также некоторые вопросы электрохимического восстановления хинонов в апротонных диполярных растворителях (АДПР).

Глава II. Кислотно-основные свойства, ПМР-спектроскопия фенола и его производных в неводных средах.

Важнейшими объектами наших исследований являются процессы синтеза сложных и простых полиэфиров реакциями неравновесной поликонденсации в неводных растворах при разных температурах с участием гидроксилоодержащих мономеров различного химического строения и сопряженных им анионов. Предсказательная сила термодинамических и кинетических исследований этих процессов определяется полнотой изучения структурных и сольватных явлений, протекающих в данных сложных многокомпонентных системах. К началу данных исследований в литературных источниках практически отсутствовали количественные характеристики, отражающие влияние химического строения нуклеофильных реагентов, участвующих в данных реакциях, на их реакционную способность.

Методами потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии в неводных средах впервые для 32 дифенолов (см. табл. 1,2) в достаточно широком диапазоне значений были определены ΔpK_1 , ΔpK_2 в изопропиловом спирте (ИС) и смеси трет-бутиловый спирт/диметилсульфоксид (ТБС:ДМСО - 5:1), pK_1 , pK_2 в ДМСО и $\delta_{\text{он}}^{\text{ДМСО}}$ – химические сдвиги протонов гидроксильных групп (в отсутствии, а для ДОФП и в присутствии феноксидных анионов), рассчитаны значения pK в H_2O , $\Sigma\sigma_1$, $\Sigma\sigma_2$ -константы Гаммета для простых и сложных *n*- и *p*, *o*-заместителей а также найдены корреляционные зависимости между ними (см. табл. 3).

Известно, что природа растворителей, химическое строение исходных и образующихся соединений оказывают существенное влияние на процесс неводного титрования, поэтому учитывались факторы как внутри-, так и межмолекулярных электронных взаимодействий, происходящие в сложных системах: растворитель - дифенол - феноксидный анион.

При расчете относительных констант ионизации ΔpK_1 и ΔpK_2 в ИС и смеси ТБС: ДМСО вводились поправки, учитывающие взаимное влияние первой и второй функциональных групп на ход титрования.

Таблица 1

Дифенолы (*п*- и *п,о*- производные фенола)*

№	Название	Сокр. обознач.
Дифенолы (<i>п</i> - производные фенола)		
1	1,4 - ди(4 - оксibenзоил)бензол	п-ДОФКБ
2	1,3 - ди(4 - оксibenзоил)бензол	м-ДОФКБ
3	2,2' - ди(4 - оксibenзоил)дифенил	ДОФКДФ
4	ди(4 - оксифенил)сульфон	ДОФСн
5	4,4' - азодифенол	АФ
6	ди(5- хлор -2 -оксифенил)метан	п-ДХДОФМ
7	3,3 - ди(4 - оксифенил)фталид	ФФ
8	ди(4 - оксифенил)сульфид	ДОФСд
9	3,3 - ди(4 - оксифенил)фталимидин	ДОФФИ
10	9,9 - ди(4 - оксифенил)ангрон -10	ДОФА
11	2-фенил - 3,3 - ди(4- оксифенил)фталимидин	ДОФБФИ
12	ди(4 - оксифенил)дифенилметан	ДОФДФМ
13	9,9 - ди(4 - оксифенил)флуорен	ДОФФр
14	3,4 - ди(4 - оксифенил)гексан	Синэстрол
15	2,2 - ди(4 - оксифенил)буган	ДОФБ
16	3,3 - ди(4 - оксифенил)пентан	ДОФПн
17	2,2 - ди(4 - оксифенил)пропан	ДОФП
18	1,1 - ди(4 - оксифенил)циклогексан	ДОФЦГ
19	3,9-ди(4-оксифенилэтил):пиробиметадиоксан	Спиrol А
20	ди(4 - оксифенил)фенилметан	ДОФФМ
21	ди(4 - оксифенил)метилгептилметан	ДОФМГМ
22	ди(4 - оксифенил)метан	ДОФМ
Дифенолы (<i>п,о</i> - производные фенола)		
23	3,3'-динитро - 4,4'-диоксибифениловый эфир	ДОНФО
24	2,2 - ди(3,5 -дibром - 4 - оксифенил)пропан	ТБДФП
25	ди(3 - аллил - 4 - оксифенил)сульфон	ДАДОФСн
26	ди(3 - хлор - 4-оксифенил)метан	ДХДОФМ
27	1,1-ди(3 - хлор- 4 - оксифенил)циклогексан	ДХДФЦГ
28	2,2-ди(3 - хлор - 4 - оксифенил)пропан	ДХДОФП
29	ди(3 - хлор - 4 - оксифенил)метилгептилметан	ДХДОФМГМ
30	3,3 - ди(3 - метил - 4 - оксифенил)фталид	о-КФ
31	3,3 - ди(5 -изопропил-2-метил-4-оксифенил)фталид	ТФ
32	2,2 - ди(3 - метил - 4 - оксифенил)пропан	ДОМФП

* Порядковые номера, названия и сокращенные обозначения дифенолов в табл. № 1 соответствуют их порядковым номерам и сокращенным обозначениям в других таблицах.

Таблица 2

Физико-химические свойства дифенолов

№	ΔrK ₁	ΔrK ₂	ΔrK ₁	ΔrK ₂	Σσ ₁ [*]	Σσ ₂ [*]	rK ₁	rK ₂	δ _{ОН}	rK ₁
	ИС				ТБС:ДМСО		ДМСО			H ₂ O
Дифенолы (п- производные фенола)										
1	3,16	3,56	1,97	2,33	0,69	0,57	11,20	12,50	-	8,39
2	3,16	3,56	1,95	2,28	0,69	0,57	-	-	-	8,39
3	3,22	3,59	2,00	2,40	0,67	0,56	11,30	13,00	-	8,43
4	3,25	-	2,20	2,74	0,66	-	11,26	13,24	10,52	8,45
5	4,27	4,72	3,09	-	0,37	0,23	12,00	14,48	-	9,11
6	4,37	4,71	-	-	0,34	0,24	-	-	9,80	9,16
7	4,82	5,07	4,42	4,82	0,21	0,13	-	-	9,52	9,46
8	4,97	5,39	-	-	0,16	0,04	12,83	14,77	9,57	9,56
9	5,10	5,37	4,52	5,00	0,13	0,05	-	-	9,42	9,64
10	5,13	5,45	4,52	5,01	0,12	0,02	13,00	14,50	9,47	9,63
11	5,16	5,54	4,47	4,90	0,11	0,00	-	-	-	9,68
12	5,65	5,95	5,00	5,47	-0,03	-0,12	-	-	9,22	9,99
13	5,74	6,06	5,09	5,39	-0,06	-0,15	-	-	9,14	10,05
14	5,75	5,93	-	-	-0,06	-0,11	-	-	-	10,05
15	5,79	6,01	5,42	5,69	-0,07	-0,14	-	-	-	10,08
16	5,92	6,17	5,46	5,88	-0,11	-0,18	13,60	15,50	9,07	10,17
17	5,92	6,22	5,48	5,89	-0,11	-0,20	13,60	15,70	9,10	10,17
18	5,94	6,14	5,35	5,74	-0,12	-0,18	13,65	15,55	9,05	10,18
19	5,98	6,25	5,55	5,89	-0,13	-0,21	13,80	15,70	9,02	10,20
20	5,98	6,24	5,50	5,88	-0,13	-0,20	13,75	15,65	9,02	10,21
21	6,00	6,25	-	-	-0,14	-0,21	-	-	9,02	10,23
22	6,02	6,27	5,39	5,74	-0,14	-0,21	-	-	9,02	10,23
Дифенолы (о-, п- производные фенола)										
23	-	-	0,08	1,48	-	-	9,50	11,20	-	-
24	2,08	2,49	1,22	1,49	0,84	0,74	9,76	11,42	10,8	-
25	3,49	3,92	-	-	0,48	0,18	-	-	-	-
26	4,11	4,46	-	-	0,34	0,26	-	-	9,93	-
27	4,30	4,74	3,88	4,34	0,28	0,19	12,09	13,98	9,87	-
28	4,40	4,75	3,90	4,35	0,27	0,19	12,11	13,99	9,78	-
29	4,60	4,93	-	-	0,23	0,15	-	-	9,69	-
30	5,16	5,35	4,87	5,17	0,09	0,04	-	-	9,43	-
31	5,34	5,49	5,18	5,57	0,05	0,01	-	-	-	-
32	6,36	6,62	6,33	6,59	-0,20	-0,26	14,00	16,09	8,91	-

* $\Sigma\sigma_1 = \Sigma\sigma$ (НО-С₆H₄-М-); $\Sigma\sigma_2 = \Sigma\sigma$ (О-С₆H₄-М-). Дифенолы и их монофенолаты рассматривались нами как производные фенола.

Таблица 3

Корреляционные уравнения, рассчитанные по данным потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии в неводных средах

№	Корреляционные уравнения.	$R^{\wedge}$	n	n;-o-*
1	$\Delta pK_{2(ИC)} = 0,9454\Delta pK_{1(ИC)} + 0,5793$	0,997	30	n-, o-
2	$\delta_{OH}^{DMCO} = -0,524\Delta pK_{1(ИC)} + 12,161$	0,992	12	n-
3	$\delta_{OH}^{DMCO} = -0,4541\Delta pK_{1(ИC)} + 11,195$	0,998	5	o-
4	$\Delta pK_1 (TБC+DMCO) = 1,2413\Delta pK_{1(ИC)} - 1,9265$	0,996	16	n-
5	$\Delta pK_1(TБC+DMCO) = 1,1981\Delta pK_{1(ИC)} - 1,2872$	0,999	7	o-
6	$pK_{1(DMCO)} = 0,8922\Delta pK_{1(ИC)} + 8,3601$	0,994	8	n-
7	$pK_{2(DMCO)} = 1,0603\Delta pK_{2(ИC)} + 9,036$	0,958	7	n-
8	$\Delta pK_2(TБC+DMCO) = 1,2628\Delta pK_{2(ИC)} - 1,6113$	0,994	6	o-
9	$\Delta pK_2(TБC+DMCO) = 1,3142\Delta pK_{2(ИC)} - 2,3182$	0,991	16	n-
10	$pK_{1(DMCO)} = 0,7009\Delta pK_1 (TБC+DMCO) + 9,8181$	0,997	8	n-
11	$pK_{1(DMCO)} = 0,7535\Delta pK_1 (TБC+DMCO) + 9,1703$	0,986	3	o-
12	$pK_{2(DMCO)} = 0,7875\Delta pK_2(TБC+DMCO) + 10,915$	0,974	7	n-
13	$pK_{2(DMCO)} = 0,9364\Delta pK_2(TБC+DMCO) + 9,9193$	0,999	3	o-
14	$\Delta pK_1(TБC+DMCO) = -4,9453\Sigma\sigma_1 + 5,3269$	0,998	7	o-
15	$\Delta pK_1(TБC+DMCO) = -4,2846\Sigma\sigma_1 + 4,948$	0,996	16	n-
16	$\Delta pK_2(TБC+DMCO) = -5,2071\Sigma\sigma_2 + 5,3747$	0,994	6	o-
17	$\Delta pK_2(TБC+DMCO) = -4,5542\Sigma\sigma_2 + 4,954$	0,992	16	n-
18	$\delta_{OH}^{DMCO} = 1,7007\Sigma\sigma_1 + 9,2503 \quad (t=34^{\circ}C)$	0,986	13	n-
19	$\delta_{OH}^{DMCO} = 1,4462\Sigma\sigma_1 + 9,2829 \quad (t=25^{\circ}C)$	0,989	6	n-
20	$\delta_{OH}^{DMCO} = 1,9\Sigma\sigma_1 + 9,2864 \quad (t=34^{\circ}C)$	0,994	5	o-
21	$\delta_{OH}^{DMCO} = 1,429\Sigma\sigma_1 + 9,2849 \quad (t=25^{\circ}C)$	1,0	6	o-

* Тип заместителей. $R^{\wedge}$ – величина достоверности аппроксимации, n – число точек.

Величины pK (ΔpK) фенолов при любой температуре прямо пропорциональны изменению свободной энергии в реакциях ионизации, поэтому влияние природы электролита и заместителей в исходных соединениях на величины pK и ΔpK в различных неводных растворителях рассматривались нами в свете принципа линейности свободных энергий (Л.С.Э.)

При этом мы руководствовались понятием "реакционная серия" - однотипное превращение при постоянных условиях осуществления процесса, которому подвергается исследуемый нами ряд соединений типа X_1-R-A , где А - реакционный центр (например, $-OH$ или $-O^-$), постоянный для данной серии; R- неизменный остов молекулы; X_1 - разнообразные заместители, оказывающие какой-либо эффект на реакционный центр.

Для системной количественной оценки влияния химического строения дифенолов на их кислотно-основные свойства в исследованных растворителях условно были выделены два направления:

— сопоставление и корреляция значений pK_1 и pK_2 , ΔpK_1 и ΔpK_2 и δ_{OH}^{DMCO} (химическими сдвигами протона $-OH$ группы в присутствии феноксидных анионов при разных температурах) для одного и того же дифенола;

— сопоставление и корреляция значений $\Sigma\sigma_1$ (или $\Sigma\sigma_2$), pK_1 (или pK_2), ΔpK_1 (или ΔpK_2) и δ_{OH}^{DMCO} (химическими сдвигами протона группы $-OH$ в отсутствии феноксидных анионов) для различных дифенолов.

В работе представлен подробный анализ характера кривых неводного потенциометрического титрования в изопропиловом спирте (ИС), смеси трет-бутиловый спирт/диметилсульфоксид (ТБС+ДМСО 5:1), диметилсульфоксиде (ДМСО). Значения δ_{OH}^{DMCO} — химических сдвигов протона группы $-OH$ дифенолов в отсутствии и присутствии феноксидных анионов рассмотрены в зависимости от природы растворителя, температуры и концентрации феноксидных анионов (рН среды). Показано, что потенциометрические данные в сочетании с ПМР - спектроскопией являются эффективными методами изучения координационных связей в сложных системах: растворитель - дифенол - феноксидный анион.

При изучении кислотно-основных свойств дифенолов и их монофенолятов нами рассматривались как производные фенола, поэтому действие всего комплекса сложного заместителя ($HO-Ar-M-$ или O^-Ar-M-) определялось в основном эффективной электронной плотностью на мостиковом атоме в «-положении (п-МА) относительно титруемой группы $-OH$. Проведенный корреляционный анализ позволил выяснить влияние химического строения не только *п-* и *п,о*-заместителей в целом, но и их отдельных структурных фрагментов (мостиковых группировок между фенильными ядрами). Влияние химического строения мостиковых группировок. Для заместителей, содержащих фталидную мостиковую группировку, нейтрализация одной группы $-OH$ в ходе неводного титрования приводит к образованию бесцветного одновалентного карбоксилат-аниона (фактически мы титруем сложно-

эфирную связь лактона), поэтому кислотность первой группы -ОН выше ожидаемой, что выражается выпадением точки для ФФ (см. корреляционные уравнения 2,4,15, табл.3 и рис.1). Образование хиноидной структуры в результате таутомерной перегруппировки монофеноксидного аниона обуславливает более низкий эффективный отрицательный заряд на п-МА за счет карбоксилат-аниона по сравнению с феноксидным анионом. В результате следует ожидать более высокую кислотность для второй группы -ОН, что выразилось выпадением точки для ФФ (см. корр. уравнения 9,17).

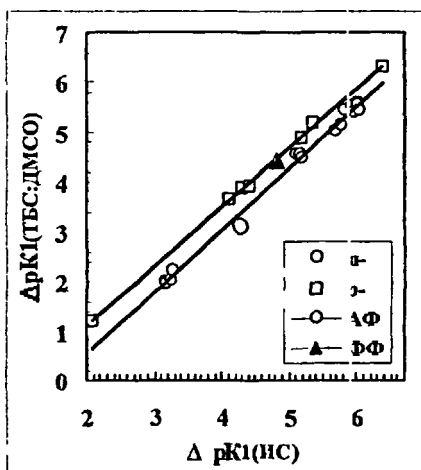


Рис. 1. Зависимость $\Delta pK_{1(\text{ТБС:ДМСО})}$ от $\Delta pK_{1(\text{ИС})}$ для *p*-и *o*-производных фенола.

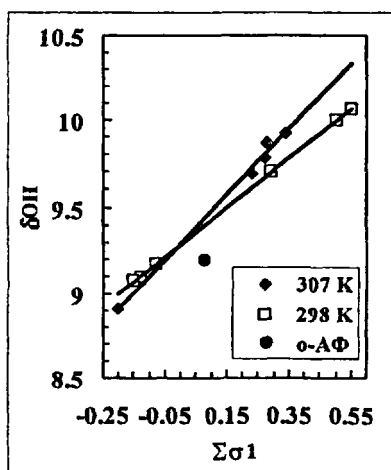


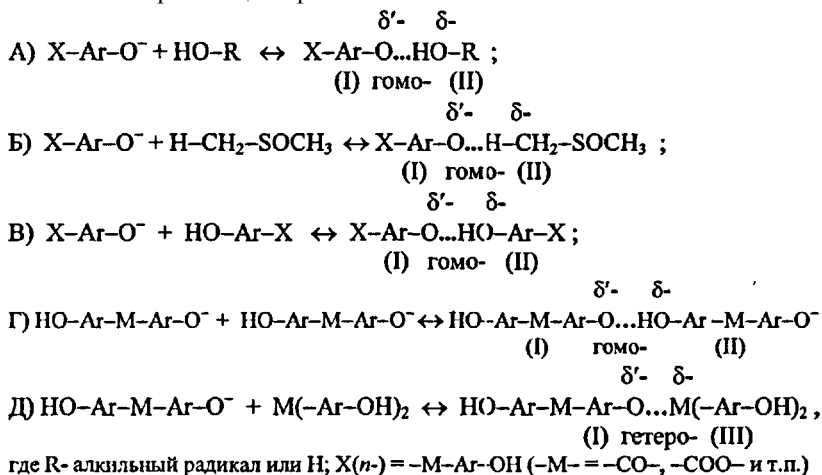
Рис. 2. Зависимость $\delta_{\text{ОН}}^{\text{ДМСО}}$ от $\Sigma\sigma_1$ для *o*-производных фенола.

Существование единой сопряженной системы в дифенолах АФ (№5) и ДОФСд (№8) за счет двойной связи азогруппы и неподеленной электронной пары на атоме серы способствует усилению интенсивности взаимной передачи электронного влияния заместителей (положительный "мостиковый эффект"). Так, смещение электронной плотности O^- аниона на вторую группу -ОН протекает практически без затухания, что приводит к значительному уменьшению её кислотности по сравнению с первой. Аномальное понижение кислотности второй -ОН группы может быть также объяснено существованием равновесия, включающего перенос отрицательного заряда от феноксидной группы на кислород группы -ОН дифенола с образованием хиноидной структуры: $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4\text{--N=N--C}_6\text{H}_4\text{--OH} \leftrightarrow \text{O}=\text{C}_6\text{H}_4\text{=N--N=C}_6\text{H}_4\text{=OH}$.

Орто-эффект. Появление отдельной корреляционной зависимости для *o*-замещенных дифенолов (см. корр. уравнения 5,8, табл.3) при переходе от растворителя (ИС) к растворителю (ТБС:ДМСО) может свидетельствовать

о том, что орто-эффект в рассматриваемом случае обусловлен изменением сольватации групп-ОН в о-замещенных дифенолах, и что величина энергии водородной связи между протонодонором (дифенолом) и протоноакцептором (спиртом) в данных растворителях достаточно чувствительна к стерическим факторам. Наличие у о-аллилфенола (*о*-АФ) и дифенола № 25 достаточно объемных о-аллильных групп $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ за счет стерических препятствий не способствует образованию координационных систем типа А и В, поэтому из корреляционной прямой $\delta_{\text{ОН}}^{\text{ДМСО}} - \rho \Sigma \sigma$ констант Гаммета выпадает точка, соответствующая о-АФ (см. корр. уравнение 21, рис.2 и схему 1).

Гомо-и гетерокоординационные системы. Неводным титрованием и ПМР-спектроскопией с использованием метода корреляционного анализа доказано существование гомо- и гетерокоординационных систем типа А — Д. Схема 1. Вещество I - протоноакцептор, вещество II - протонодонор, вещество III - электроноакцептор:



В частности, наличие гомокоординационной системы типа В подтверждается значениями $\delta_{\text{ОН}}^{\text{ДМСО}}$ для ДОФП (№ 17), которые меняются в зависимости от мольного соотношения ионизированной : неионизированной формы дифенола 0 : 100% - 8,6 м.д.; 25 : 75 % - 10,2 м.д.; 50 : 50% - 11,7 м.д.; 80 : 20% - 9,8 м.д.; 95 : 5 % - 8,2 м.д. при T = 390 К (максимальный сдвиг резонансного сигнала протона -ОН группы $\delta_{\text{ОН}}^{\text{ДМСО}} = 11,7$ м.д. в слабое поле наблюдается при соотношении дифенола и основания 1:1).

Дифференцирующая способность КС. смеси ТБС: ДМСО и ДМСО. В качестве такого критерия относительно первой и второй гидроксильной группы в исследуемом ряду дифенолов мы использовали величины P_n и $P_{\sigma,n}$ — разность между ΔpK или pK для двух крайних по значениям кислотностей n —

или о, «-замещенных фенолов. Для характеристики поведения 1-ой и 2-ой гидроксильной группы в качестве п-производных фенола были взяты п-ДОФКБ и спирол-А, в качестве о, п-производных ТБДФП и ДОМФП.

- 1) $P_{n1} = \Delta rK_{1 \text{ п-ДОФКБ}} - \Delta rK_{1 \text{ спирол-А}}; P_{o,n1} = \Delta rK_{1 \text{ ТБДФП}} - \Delta rK_{1 \text{ ДОМФП}}$
 $P_{n1}(\text{ТБС} + \text{ДМСО}) = 4,58 > P_{n1}(\text{ИС}) = 2,82 > P_{n1}(\text{ДМСО}) = 2,60$
 $P_{o,n1}(\text{ТБС} + \text{ДМСО}) = 5,11 > P_{o,n1}(\text{ИС}) = 4,28 > P_{o,n1}(\text{ДМСО}) = 4,24.$
- 2) $P_{n2} = \Delta rK_{2 \text{ п-ДОФКБ}} - \Delta rK_{2 \text{ спирол-А}}; P_{o,n2} = \Delta rK_{2 \text{ ТБДФП}} - \Delta rK_{2 \text{ ДОМФП}}$
 $P_{n2}(\text{ТБС} + \text{ДМСО}) = 3,56 > P_{n2}(\text{ДМСО}) = 3,20 > P_{n2}(\text{ИС}) = 2,69$
 $P_{o,n2}(\text{ТБС} + \text{ДМСО}) = 5,10 > P_{o,n2}(\text{ДМСО}) = 4,67 > P_{o,n2}(\text{ИС}) = 4,13.$

Кроме того, для оценки дифференцирующей способности растворителей нами анализировались значения коэффициентов при $\Delta rK_{(\text{ИС})}$ в корреляционных уравнениях №№ 4-9 (см. табл.3), связывающих $\Delta rK_{(\text{ТБС}+\text{ДМСО})}$ с $\Delta rK_{(\text{ИС})}$ и $rK_{(\text{ДМСО})}$ с $\Delta rK_{(\text{ИС})}$. Если коэффициент больше единицы, то это указывает на большую дифференцирующую способность данного растворителя по сравнению с ИС. В случае, когда коэффициент меньше единицы, растворитель обладает более слабой дифференцирующей способностью. По дифференцирующей способности относительно дифенолов растворители расположились в следующие ряды: ТБС: ДМСО > ИС > ДМСО (по первой гидроксильной группе) и ТБС: ДМСО > ДМСО > ИС (по второй гидроксильной группе). Как мы видим, порядок дифференцирующей способности для исследованных растворителей в случае 2-ой гидроксильной группы в ряду исследованных дифенолов изменился. Это связано, в первую очередь, со стабильностью координационных систем, рассмотренных выше, т.е. различной сольватацией групп -ОН, моно- и дифеноксидных анионов в ДМСО.

Рассмотренные в данной главе подходы, основанные на принципе Л.С.Э., позволяют нам предложить использовать полученные результаты:

-для характеристики поведения -ОН групп дифенолов в процессах ионизации, сольватации, синтеза полиарилатов высокотемпературной и низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией, при этом определение $\delta_{\text{ОН}}^{\text{sol}}$ (химического сдвига протона -ОН группы в отсутствии феноксидных анионов в различных растворителях при разных температурах) является наиболее простым и достаточно надежным методом для оценки реакционной способности дифенолов;

— в том случае, когда в качестве нуклеофильного реакционного центра выступают феноксидные анионы $-\text{O}^-$ или $-\text{O}^-$ и -ОН группы одновременно (особенно в апротонных диполярных растворителях - АДПР), для характеристики протекающих процессов желательно использовать rK , ΔrK , $\Sigma\sigma^-$ константы Гаммета, $\delta_{\text{ОН}}^{\text{sol}}$ (химический сдвиг протона -ОН группы в присутствии феноксидных анионов). Примерами таких реакций являются реакции нейтрализации, межфазной полнконденсации, реакции получения простых ароматических полиэфиров в АДПР с использованием феноксидных анионов и др.

Глава III. Кинетика и механизм реакции высокотемпературной поликонденсации в неводных растворах при синтезе полиарилатов

В литературе всё ещё нет единого мнения о механизме реакции неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов (ПА): $n \text{ ClOArCOCl} + n \text{ HOAr'OH} \rightarrow [\text{OArCOOAr'}]_n + 2n \text{ HCl}$. Существенным недостатком таких исследований продолжает оставаться то, что при рассмотрении механизма данной реакции в основном базируются на качественной оценке реакционной способности исходных мономеров, учитывая только строение отдельных структурных фрагментов. При этом часто отсутствуют четкие количественные параметры и соотношения, которые можно использовать для изучения и интерпретации механизма и возможного его изменения в ходе реакции.

В данной работе на основе принципа линейности свободных энергий (Л.С.Э.) мы попытались восполнить указанный пробел путем нахождения корреляционных зависимостей между $\lg k_p$ (значениями логарифмов констант скоростей поликонденсации) в нитробензоле (НБ) и дифенилоксиде (ДФО), найденными в интервале температур 423-473 К, которые характеризуют неравновесный поликонденсационный процесс взаимодействия дифенолов с дихлорангидридом терефталевой кислоты, и тремя различными количественными параметрами: значениями $\delta_{\text{ОН}}^{\text{ДМСО}}$ – химических сдвигов протонов гидроксильных групп в отсутствии феноксидных анионов, кислотно-основными свойствами ($\Delta pK_{(\text{ис})}$) и $\Sigma\sigma$ – константами Гаммета ($\Sigma\sigma = \Sigma\sigma_i$, $\Sigma\sigma_{\text{сп}}$ или $\Sigma\sigma_{\text{эфф}}$). Каждая из этих эмпирических величин в той или иной мере количественно отражает электронную плотность на атоме кислорода гидроксильной группы дифенола и характеризует его нуклеофильность. При этом с их помощью можно достаточно полно описать механизмы реакций высокотемпературного взаимодействия дифенол – дихлорангидрид терефталевой кислоты – растворитель.

Из данных кинетических исследований (табл.4-6, рис.3а,б) вытекает, что в зависимости от химического строения, дифенолы по реакционной способности расположились в следующей последовательности – п-производные фенола: Спирол-А, ДОФФМ, ДОФМ > ДОФП, ДОФЦГ > ДОФСд > ДОФСн; п-о-производные фенола: ТБДФП < ДХДФЦГ, ДХДОФП < о-КФ < ТФ < ДОМФП. На основании этого сделан вывод, что реакционная способность дифенолов при синтезе полиарилатов зависит не только от электронодонорных или электроноакцепторных свойств всего комплекса сложного заместителя, но и от стерических препятствий о-заместителей.

Использованные корреляционные подходы при рассмотрении особенностей механизма данной реакции показали, что они не противоречат, а взаимно дополняют друг друга. При этом, корреляционные зависимости, как правило, оказывались наиболее информативными в тех случаях, когда они отклонялись от линейности.

Таблица 4

Значения $\Delta pK_{(ИС)}$, $\delta_{ОН}^{ДМСО}$, $\Sigma\sigma_1$ и логарифмов констант скоростей при синтезе полиарилатов в НБ и ДФО для дифенолов различного химического строения.

Сокращенное обозначение дифенола*	Значения логарифмов констант скоростей (lg k _i)						ΔpK ₁ (ИС)	δ _{ОН} ^{ДМСО}	Σσ ₁	Σσ _{сп}	Σσ ^{эфф}	
	Нитробензол			Дифенилоксид								
	453 К	463 К	473 К	433 К	453 К	473 К						
№	Дифенолы (n – производные фенола)											
4	ДОФС _н	-3,3401	-3,0575	-2,7959	-	-	-3,1278	3,25	10,52	0,66	0,66	0,88
8	ДОФС _д	-2,9352	-2,6803	-2,4301	-	-	-2,7408	4,97	9,57	0,16	0,16	0,38
17	ДОФП	-2,8693	-2,6101	-2,3797	-3,3233	-2,9197	-2,5351	5,92	9,1	-0,11	-0,11	0,11
18	ДОФЦГ	-2,8086	-2,6068	-2,3889	-3,3098	-2,8739	-2,4479	5,94	9,05	-0,12	-0,12	0,10
19	Спирил А	-2,7849	-2,5505	-2,3248	-3,2457	-2,8407	-2,4498	5,98	9,02	-0,13	-0,13	0,09
20	ДОФФМ	-2,7775	-2,5686	-2,3507	-3,3516	-2,9201	-2,4549	5,98	9,02	-0,13	-0,13	0,09
22	ДОФМ	-2,8523	-2,6220	-2,3625	-3,185	-2,767	-2,4299	6,02	9,02	-0,14	-0,14	0,08
	Дифенолы (o, n – производные фенола)											
24	ТБДФП	-3,8210	-3,4572	-3,1152	-	-	-3,3862	2,08	10,8	0,84	1,25	1,47
27	ДХДФЦГ	-3,3851	-3,1373	-2,9147	-3,9747	-3,4989	-2,9931	4,30	9,87	0,28	0,69	0,91
28	ДХДОФП	-3,3947	-3,1302	-2,8690	-3,9172	-3,4685	-3,0052	4,40	9,78	0,27	0,68	0,90
30	о-КФ	-3,1871	-2,9876	-2,7272	-3,7305	-3,2832	-2,8536	5,16	9,43	0,09	0,50	0,72
31	ТФ	-2,9838	-2,7620	-2,5619	-3,6656	-3,2950	-2,8814	5,34	-	0,05	0,46	0,68
32	ДОМФП	-2,9838	-2,7615	-2,5259	-	-	-2,6488	6,36	8,91	-0,20	0,21	0,43

* Номера и сокращенные обозначения дифенолов соответствуют таблице 1.

** константы скоростей реакций найдены с точностью $\pm 2/4$ %.

Таблица 5

Корреляционные уравнения Гаммета и Бренстеда, связывающие
 $\lg k_1 - f \sum \sigma_1$, $\lg k_1 - f \Delta p K_{I(НС)}$ и $\lg k_1 - f \delta_{ОН}^{ДМСО}$
 (синтез полиарилатов в нитробензоле — НБ)

№	Корреляционные уравнения	R^A	n	T, K
Дифенолы (п – производные фенола *)				
1	$\lg k_1 = 0,1865 \Delta p K_{I(НС)} - 3,9236$	0,953	7	453
2	$\lg k_1 = 0,1653 \Delta p K_{I(НС)} - 3,5698$	0,950	7	463
3	$\lg k_1 = 0,1542 \Delta p K_{I(НС)} - 3,2728$	0,953	7	473
4	$\lg k_1 = -0,6459 \sum \sigma_1 - 2,8922$	0,955	7	453
5	$\lg k_1 = -0,5725 \sum \sigma_1 - 2,6553$	0,951	7	463
6	$\lg k_1 = -0,5339 \sum \sigma_1 - 2,4199$	0,954	7	473
7	$\lg k_1 = -0,3451 \delta_{ОН}^{ДМСО} + 0,3055$	0,953	7	453
8	$\lg k_1 = -0,3055 \delta_{ОН}^{ДМСО} + 0,1752$	0,957	7	463
9	$\lg k_1 = -0,2847 \delta_{ОН}^{ДМСО} + 0,2218$	0,959	7	473
Дифенолы (п,о – производные фенола*)				
10	$\lg k_1 = 0,198 \Delta p K_{I(НС)} - 4,2374$	0,996	5	453
11	$\lg k_1 = 0,1613 \Delta p K_{I(НС)} - 3,8142$	0,992	5	463
12	$\lg k_1 = 0,1373 \Delta p K_{I(НС)} - 3,4426$	0,956	5	473
13	$\lg k_1 = -0,8151 \sum \sigma_1 - 3,1457$	0,995	5	453
14	$\lg k_1 = -0,6633 \sum \sigma_1 - 2,925$	0,988	5	463
15	$\lg k_1 = -0,5627 \sum \sigma_1 - 2,6863$	0,947	5	473
16	$\lg k_1 = -0,4465 \delta_{ОН}^{ДМСО} + 1,0023$	0,995	5	453
17	$\lg k_1 = -0,364 \delta_{ОН}^{ДМСО} + 0,4575$	0,993	5	463
18	$\lg k_1 = -0,3112 \delta_{ОН}^{ДМСО} + 0,2058$	0,966	5	473

*Тип заместителей. R^A — величина достоверности аппроксимации, n — число точек. Аналогичные данные были получены и в дифенилоксида (ДФО).

Говоря об использовании корреляционного анализа, отметим, что для различных "реакционных серий", в которых изучено влияние природы растворителя, температуры, а также химического строения дифенолов (включая и о-эффект) на скорость реакции получения полиарилатов, зависимость $\lg k_1 - f(\sum \sigma_1)$ фактически аппроксимировалась рядом различных $\approx$ параллельных прямых (табл. 5 и рис. 3а, б). Это не позволяет получить общую зависимость $\lg k_1$ от всех указанных выше параметров, что снижает предсказательную ценность экспериментальных и теоретических результатов. В связи с этим нами дополнительно был привлечён метод фрактального анализа, учитывающий физический смысл факторов, контролирующих величину k_1 при высокотемпературном синтезе полиарилатов.

Нормализовать все прямые $\lg k_1 - f(\Sigma\sigma_1)$ для различных "реакционных серий", представленных в табл. 5, до единственной прямой можно смещением одной прямой до совмещения с другой по любой из двух использованных осей (например, оси $\Sigma\sigma_1$, см. рис.3а,б).

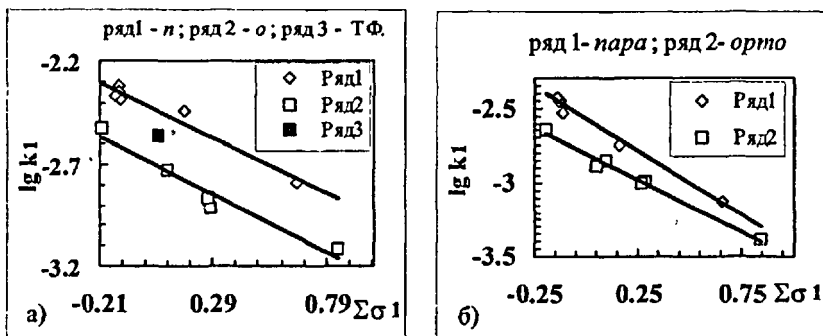


Рис. 3а,б. Зависимость $\lg k_1$ от $\Sigma\sigma_1$ при синтезе ПА в НБ (I) и ДФО (II), $T = 473\text{ K}$.

Аналогичные преобразования, проведенные с другими корреляционными зависимостями, позволили получить следующее единое уравнение:

$$\lg k_1^{\text{эфф}} = -0,664 \Sigma\sigma^{\text{эфф}} - 2,399,$$

где $\lg k_1^{\text{эфф}}$ и $\Sigma\sigma^{\text{эфф}}$ - "эффективные" значения этих параметров с учетом факторов сдвига. Величина достоверности аппроксимации $\hat{R} = 0,954$.

Увеличение скорости реакции на начальной стадии первого этапа процесса (схема 2, ~ до 30%-ной степени завершенности всего синтеза) с введением электронодонорных заместителей в молекулу дифенола (нуклеофила), отрицательные значения констант α и ρ в полученных корреляционных уравнениях Гаммета и Бренстеда, связывающих $\lg k_1 - f(\Sigma\sigma_1)$ и $\lg k_1 - f \Delta pK_{\text{ис}}$ (табл. 5), а также второй порядок реакции говорят о том, что на данном этапе определяющим является SN2-МехаНгаМ. Данные кинетических исследований в НБ ($\mu = 3,97$ дебая) и ДФО ($\mu = 0,88$ дебая) показали, что скорость реакции увеличивается с ростом температуры и диэлектрической проницаемости среды. Этот факт хорошо укладывается в концепцию "смешанного" механизма, по которому сначала протекает первый этап - образование димера гидрокси-эфирхлорангидрида $\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (ГЭХА) по SN2-механизму. ГЭХА отличается по своей реакционной способности от исходных реагентов как со стороны нуклеофильной группы (-ОН), так и со стороны электрофильной группы (-СОС1), что обосновано его химическим строением. Замена более сильного нуклеофильного реагента на более слабый с одновременным увеличением количества электрофильного агента, более склонного к диссоциации, чем мономерный хлорангидрид, уменьшает вклад SN2-механизма и способствует протеканию процесса на втором этапе по иониза-

низационному механизму. Если бы реакции синтеза ПА протекали только по ионизационным механизмам (крайним случаем которых является S_N1), как это утверждает ряд авторов, то значения предэкспоненциальных множителей и факторов вероятности в уравнении Аррениуса должны были быть выше полученных (табл. 6), как это обычно наблюдается для реакций ионного типа.

Таблица 6

Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей при синтезе ПА в НБ

Сокращенное обозначение дифенола*		Уравнение Аррениуса	E _{акт}		K ₀
			кДж моль	ккал моль	л/моль·сек
№*	Дифенолы (n – производные фенола)				
4	ДОФСн	lg k ₁ = 9,5388 – 5834/T	111,7	26,7	0,35·10 ¹⁰
8	ДОФСд	lg k ₁ = 8,8035 – 5318/T	101,8	24,4	0,64·10 ⁹
17	ДОФП	lg k ₁ = 8,7208 – 5249/T	100,5	24,1	0,53·10 ⁹
18	ДОФЦГ	lg k ₁ = 7,1129 – 4496/T	86,1	20,6	0,13·10 ⁸
19	Спирол А	lg k ₁ = 8,1006 – 4931/T	94,4	22,6	0,13·10 ⁹
20	ДОФФМ	lg k ₁ = 7,3144 – 4573/T	87,6	21,0	0,21·10 ⁸
22	ДОФМ	lg k ₁ = 8,7228 – 5247/T	100,5	24,1	0,53·10 ⁹
Дифенолы (o, n – производные фенола)					
24	ТБДФП	lg k ₁ = 12,88 – 7565/T	144,9	34,7	0,76·10 ¹³
27	ДХДФЦГ	lg k ₁ = 7,7496 – 5043/T	96,6	23,1	0,56·10 ⁸
28	ДХДОФП	lg k ₁ = 9,0406 – 5634/T	107,9	25,8	0,11·10 ¹⁰
30	о-КФ	lg k ₁ = 7,67 – 4924/T	94,3	22,6	0,47·10 ⁸
31	ТФ	lg k ₁ = 7,003 – 4523/T	86,6	20,7	0,10·10 ⁸
32	ДОМФП	lg k ₁ = 7,8422 – 4906/T	93,9	22,5	0,70·10 ⁸

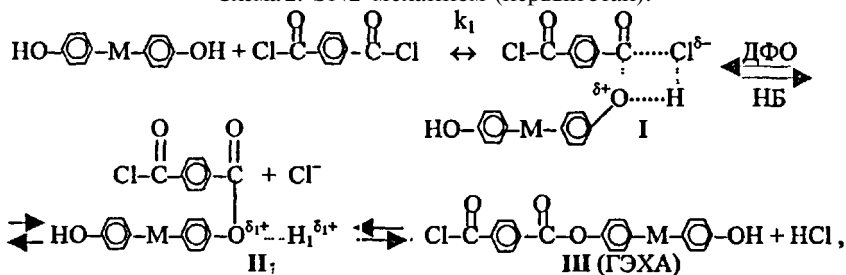
* Номера и сокращенное обозначение дифенолов соответствуют таблице № 1; аналогичные данные были получены и в дифенилоксиде.

Известно, что знак и численное значение константы реакции p в уравнении Гаммета ($\lg k = \rho \Sigma \sigma + c$) характеризуют переходное состояние – энергетически наиболее трудную стадию реакции. В нашем случае при проведении реакции $\approx$ до 30%-ной степени завершенности всего процесса, знак константы p содержит информацию о скорость-определяющей стадии реакции на первом этапе. Отрицательные значения констант p , полученные нами для различных "реакционных серий", означают наведение положительного заряда на атоме кислорода -ОН группы дифенола в реакционном центре переходного состояния I на скорость-лимитирующей стадии процесса. Абсолютная величина $|p|$ служила нам мерой чувствительности реакции нуклеофильного замещения к разнообразным структурным изменениям в молекуле нуклеофила (включая и о-эффект). Сравнительно невысокие абсолютные

значения величин ρ ($|\rho| \approx 0,53 + 0,86$) в уравнениях Гаммета при синтезе ПА в ДФО и НБ говорят о невысокой полярности переходного состояния. Более высокие значения $|\rho|$ в НБ (табл. 5) для производных фенола, содержащих одновременно *о*- и *и*- заместители, по сравнению с *п*- производными, свидетельствуют о наличии в переходном состоянии II (схема 2) стерических препятствий уходу протона и большей чувствительности *о*- производных дифенолов к наведенному положительному заряду на атоме кислорода -ОН группы. Это говорит также о том, что НБ лучше, чем ДФО сольватирует дипольный комплекс переходного состояния I, тем самым облегчается анионоидный отрыв хлора. Все это вместе свидетельствует о том, что в НБ отрыв аниона хлора в переходном состоянии I протекает несколько раньше, чем отрыв протона, т.е. равновесие сдвинуто в сторону переходного состояния II. Таким образом, скорость-лимитирующей стадией на первом этапе становится уход протона. В этом случае следует ожидать, что скорость химической реакции будет более чувствительна к *о*-эффекту, т.е. при наличии объёмных *о*- заместителей в молекуле дифенолов соответствующие им точки будут выпадать из корреляционных прямых, полученных для *о*-производных (рис. 3а, ТФ). В малополярном растворителе ДФО такого эффекта не наблюдается. Низкое значение дипольного момента μ (0,88 дебая), в сочетании с плохой сольватирующей способностью ДФО относительно анионов СГ смещает равновесие в сторону переходного состояния I, на что также указывает уменьшение значения $|\rho|$ при переходе от *п*- ($|\rho| = 0,86$) к *п*,*о*-производным фенола ($|\rho| = 0,696$). В то же время, уменьшение абсолютной величины реакционной константы ρ в корреляционных уравнениях, связывающих $\lg k\rho - f \sum \sigma_1$ с увеличением температуры и полярности, вероятно, обусловлено не только уменьшением избирательности с увеличением реакционной способности дифенолов, но и с увеличением вклада ионизационного механизма благодаря увеличению диссоциации гидроксифирхлорангидридов.

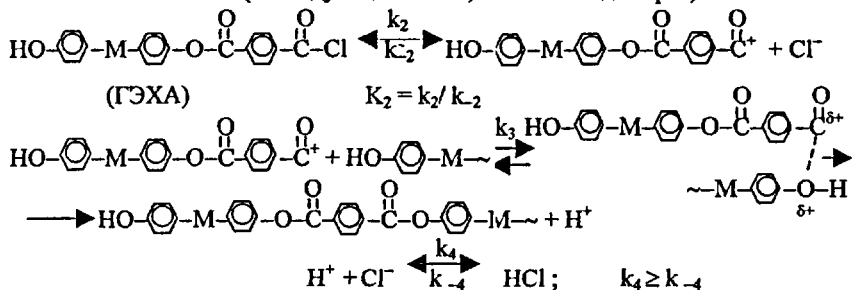
Проведенный анализ позволил предложить следующую обобщённую схему механизма взаимодействия хлорангидрида терефталевой кислоты с дифенолами различного химического строения с учетом особенностей протекания реакции на различных этапах процесса:

Схема 2. SN2-механизм (первый этап).



где: $\delta^+ < \delta_1^+$.

Ионизационный механизм
(последующие этапы, начиная с "димера").



Следовательно, приведенная схема предполагает протекание данной реакции по SN2 И ионизационным механизмам (крайним случаем которых является SN1-механизм), причем вклад того или иного механизма будет зависеть от строения исходных реагентов, температуры, растворителя и степени завершенности реакции. Общая скорость накопления HCl:

$$d \text{HCl} / d\tau = k_1 [2\Phi]^2 + k_3 K_2^{1/2} [A\sim]^{1/2} [\Phi\sim]$$

Из этого уравнения следует, что в ходе реакции возможно изменение кинетического порядка от 2-го до 1-го, что в ряде случаев наблюдалось не только нами, но и другими исследователями, особенно при высоких температурах и значительных степенях завершенности реакций.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что кинетика высокотемпературной поликонденсации для серии полиарилатов, характеризуемая константой скорости реакции k_1 при разных температурах и растворителях, контролируется тремя основными факторами. Этими факторами являются: термическая активация процесса (T), реакционная способность дифенола ($\Sigma\sigma_1$) и структура макромолекулярного клубка (D). Полученная обобщенная зависимость $\lg k_1^{\text{эфф}} (\Sigma\sigma_1^{\text{эфф}})$ позволяет осуществлять прогнозирование кинетики поликонденсации, по крайней мере, для данной реакционной серии.

Результаты кинетических исследований в сочетании с методами корреляционного и фрактального анализа, базирующимися на принципе ЛСЭ, а также проведенный детальный разбор механизма реакции позволили нам для исследованных "реакционных серий" сделать вывод, что процесс взаимодействия дихлорангидрида терефталевой кислоты с дифенолами различного химического строения при высокотемпературной поликонденсации в растворе протекает в несколько этапов. На первом этапе, когда факторы строения исходных мономеров действуют, как эффекты ближнего порядка, реакция протекает по SN2-механизму, и по "смешанному" механизму, когда факторы химического строения и фрактальной размерности олигомерных и полимерных молекул, имеющих концевые полимеробразующие функциональные группы, в основном действуют как эффекты дальнего порядка.

Глава IV. Кинетика и механизм реакции неравновесной поликонденсации в ДМСО при синтезе простых ароматических полиэфиров

Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре относятся к числу наиболее активно изучаемых и широко используемых при синтезе простых полиэфиров в АДПР. Литературные данные, описывающие общие закономерности, кинетику и механизм неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе простых ароматических полиэфиров в АДПР, не дают полного объяснения некоторым кажущимся аномальным отклонениям от общепринятых положений. До настоящего времени открытым остается вопрос о том, химическое строение какого из мономеров оказывает превалирующее влияние на механизм и особенности протекания данного процесса, и какова роль побочных реакций. Понимание особенностей механизма данных реакций, движущих сил протекающих при этом химических превращений имеет большое значение и явилось средством для достижения поставленных нами целей интенсификации и оптимизации процесса синтеза простых ароматических полиэфиров в наиболее экономически выгодном АДПР - ДМСО.

В данной главе рассмотрены кинетические особенности и механизм реакции неравновесной высокотемпературной поликонденсации в ДМСО при синтезе полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов. Для обобщения закономерностей протекания исследованных реакций была определена взаимосвязь между константами скоростей и химическим строением дифенола (т.е. основностью и нуклеофильностью сопряженного ему дифеноксидного аниона), а также строением "активированного" диалогенарена. С этой целью при разных температурах изучались следующие "реакционные серии": а) электрофильный реагент один и тот же [4,4'-дихлордифенилсульфон] - изменяется нуклеофил; в) нуклеофильный реагент один и тот же [динатриевая соль 2,2-ди(4-оксифенил)пропана] - изменяется электрофил; с) нуклеофильный реагент не меняется [динатриевая соль 2,2-ди(4-оксифенил)пропана] - в электрофиле меняется природа галогена. Полученные данные были объяснены с позиций влияния химического строения реагентов, участвующих в процессе формирования простой эфирной связи. Заключительная часть главы посвящена корреляционному и фрактальному анализу исследованных процессов с привлечением значений $\lg k_1$, $\lg k_2$ и pK_1 , pK_2 в ДМСО, $\Sigma\sigma_1$, $\Sigma\sigma_2$ -констант Гаммета простых и сложных п- и п, о-заместителей дифенолов.

Кинетические кривые обратной концентрации феноксидных анионов ($1/c_p$) и степени завершенности реакции от времени (τ) при $T = 373-423$ К для указанных "реакционных серий" показали, что мы имеем типичный пример последовательно-параллельных реакций, протекающих в два этапа, в которых исходные полимеробразующие функциональные группы принимают участие как в реакциях образования, так и в реакциях расходования образующихся промежуточных веществ. Наблюдаемое изменение скорости протекания брутто-процесса согласуется с уравнением $V = k_{эфф} [ArX][Y^-]$, т.е.

процесс бимолекулярный. Это подтверждается тем, что любое изменение строения нуклеофильного агента, увеличивающее электронную плотность на феноксидном анионе, или любое изменение строения электрофильного агента, уменьшающее электронную плотность на атоме углерода, связанного с галогеном, приводило к возрастанию скорости реакции. Найденные значения $\lg k_p$ для реакционных серий "а - с" представлены в табл. 7, 8.

Таблица 7

Значения $\lg k_p$ при синтезе полиэфирсульфонов в ДМСО
для дифенолов различного химического строения

Сокращенное обозначение дифенола*	Значения логарифмов констант скоростей ($\lg k_p$)**					
	$\lg k_1$			$\lg k_2$		
	373 К	398 К	423 К	373 К	398 К	423 К
Дифенолы (п – производные фенола)						
№*						
4 ДОФСн	-2,2226	-1,7799	-1,0691	-	-	-1,9208
7 ФФ	-	-	-0,0195	-	-	-0,1118
8 ДОФСд	-1,0297	-0,2907	0,4366	-	-1,3179	-0,4441
17 ДОФП	-0,6123	0,0233	0,5880	-1,0696	-0,3468	0,4255
18 ДОФЦГ	-	-	-	-	-	0,4354
19 Спирол А	-0,4466	0,2504	0,711	-0,9431	-0,1457	0,6072
20 ДОФФМ	-0,5748	0,1007	0,5590	-1,1838	-0,2510	0,3979
Дифенолы (о, п – производные фенола)						
24 ТБДФП	-	-	-2,5376	-	-	-
27 ДХДФЦГ	-2,0223	-1,2351	-0,6160	-	-	-1,1500
28 ДХДОФП	-	-	-0,6712	-	-	-1,1445
31 ТФ	-	-	-0,8271	-	-	-0,942
32 ДОМФП	-0,4533	0,2365	0,6370	-1,2270	-0,4078	0,4700

Значения $\lg k_p$ при синтезе полиэфиркетонов в ДМСО на основе ДОФП и дигалогенаренов различного химического строения***

Таблица 8

$\lg k_p$ **	Серия "b" – T = 373 К			Серия "с" – T = 383 К		
Сокр. обоз.	ДХДФС	ДХБФ	ДХДФЭ	ДФБФ	ДХБФ	ДИБФ
$\lg k_1$	2,3878	1,8633	2,120	3,7043	2,3183	1,4814
$\lg k_2$	1,9304	-	-	3,4735	1,8513	-

* Номера и сокращенные обозначения дифенолов соответствуют таблице 1.

** Константы скоростей реакций найдены с точностью $\pm 2/4$ %.

*** Названия дигалогенаренов: 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС), 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ), 4,4'-дихлорбензофенон (ДХБФ), 4,4'-диидбензофенон (ДИБФ), 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-хлорфенил)этен (ДХДФЭ).

При анализе кинетических данных для "реакционной серии а" были учтены индукционные, мезомерные, гиперконъюгационные и стерические (орто-) эффекты. Выпадение точек из корреляционных прямых, отвечающих дифенолам, содержащим между фенильными ядрами атомы с неспаренной парой электронов, двойную связь (например, $-S-$, $-N=N-$) или фталидную группу (ФФ и ТФ), объяснено природой мостиковых эффектов. Так, сравнительное отношение k_1/k_2 для ДОФСд и ДОФП при температуре 398 К, мы видим, что в случае ДОФСд оно равно ≈ 10 , тогда как в случае ДОФП, где сопряжение отсутствует, k_1 отличается от k_2 $\approx$ в два раза. Способность динариевых солей ФФ и ТФ к образованию хиноидной структуры объясняет причуду отсутствия перегиба на кинетической кривой $1/c_p - f(\tau)$ ($k_1 \approx k_2$), т.е. их моно- и дифеноксидные анионы обладают независимой активностью в отличие от феноксидных анионов других дифенолов. Все это хорошо согласуется с результатами потенциометрического титрования в среде безводного ДМСО.

По данным кинетических исследований был проведен корреляционный анализ, который позволил найти уравнения Гаммета ($\lg k = \rho \Sigma \sigma + c$) и Бренстеда ($\lg k_p = \alpha pK_{(ДМСО)} + \beta$), для обоих этапов процесса в изученной нами "реакционной серии" типа "а".

Таблица 9

Корреляционные уравнения Гаммета и Бренстеда, связывающие

$\lg k_1 - f pK_{2(ДМСО)}$, $\lg k_2 - f pK_{1(ДМСО)}$, $\lg k_1 - f \Sigma \sigma_2$, $\lg k_2 - f \Sigma \sigma_1$
(синтез полиэфирсульфонов в ДМСО)

№	Корреляционные уравнения.	R [^]	n	T, К
Дифенолы (n – производные фенола*)				
1	$\lg k_1 = 0,6543 pK_{2(ДМСО)} - 10,867$	0,984	4	373
2	$\lg k_1 = 0,7431 pK_{2(ДМСО)} - 11,599$	0,983	4	398
3	$\lg k_1 = 0,6918 pK_{2(ДМСО)} - 10,353$	0,994	5	423
4	$\lg k_2 = 0,9397 pK_{1(ДМСО)} - 12,476$	0,984	4	423
5	$\lg k_1 = -2,3545 \Sigma \sigma_2 - 1,0229$	0,995	4	373
6	$\lg k_1 = -2,673 \Sigma \sigma_2 - 0,4182$	0,993	5	398
7	$\lg k_1 = -2,2238 \Sigma \sigma_2 + 0,1306$	0,986	6	423
8	$\lg k_2 = -3,7928 \Sigma \sigma_1 - 0,7145$	0,990	4	398
9	$\lg k_2 = -3,0616 \Sigma \sigma_1 + 0,0852$	0,995	7	423
Дифенолы (o-, p – производные фенола*)				
10	$\lg k_1 = -3,1893 \Sigma \sigma_2 - 0,1112$	0,996	5	423
11	$\lg k_2 = -3,4038 \Sigma \sigma_1 - 0,2111$	1	3	423

*Тип заместителей. R[^] - величина достоверности аппроксимации; n - число точек; $\Sigma \sigma_1 = \Sigma \sigma$ (НО-С₆H₄-М-); $\Sigma \sigma_2 = \Sigma \sigma$ (О-С₆H₄-М-).

Из значений $\lg k_1^{T,K}$ и $\lg k_2^{T,K}$ и корреляционного анализа следует, что скорость реакции получения полиарилениосульфонов на обоих этапах процесса увеличивается в ряду динариевых солей следующих дифенолов:

Спирол А > ДОФФМ > ДОФЦГ, ДОФП > ДОФСд > ФФ > ДОФСн

По возрастанию реакционной способности *о*-замещенные дифенолаты располагаются в следующий ряд:

ТБДФП < ДХДФЦГ, ДХДОФП < ТФ < ДОМФП.

Увеличение скорости реакции с введением электронодонорных заместителей в молекулу нуклеофила, а также отрицательные значения констант *a* и *p* в корреляционных уравнениях Бренстеда и Гаммета говорят о нуклеофильном характере реакции по отношению к реагенту (феноксиду) как на первом, так и на втором этапе процесса.

Целью кинетических исследований "реакционных серий" типа "b" при разных температурах являлось выяснение влияния природы мостиковых "активирующих группировок" $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ и $>\text{C}=\text{CCl}_2$ между фенильными ядрами в молекуле электрофила на скорость протекания процесса. По своей реакционной способности они расположились в следующий ряд: ДХДФСн > ДДЕ > ДХДБФ. Из этого следует, что скорость реакции ароматического нуклеофильного замещения зависит как от строения нуклеофила, так и от строения электрофила, что подтвердило теоретические выводы.

С помощью "реакционных серий" типа "с" изучено влияние природы уходящей группы (галогена) на кинетические параметры процесса синтеза простых ароматических полиэфиров в ДМСО. Это позволило нам: выяснить причину значительно более высокой реакционной способности 4,4'-дифторбензофенона по сравнению с его хлор-, йод- аналогами ($F \gg Cl > I$); лучше понять влияние природы галогена на стабильность образующегося анионного интермедиата - комплекса Мейзенгеймера; уточнить, какая из стадий является скоростью-определяющей при образовании комплекса Мейзенгеймера и переходе его в целевой продукт.

Для исследованных "реакционных серий" типа "а - с" были найдены энергии активации, которые лежат в интервале: для мономерного этапа - 66,2 / 116,6 кДж/экв; для олиго- полимерного этапа (начиная с "димера") - 86,7 / 152,6 кДж/экв. Отрицательные и сравнительно высокие значения констант реакции *p* (-2,2/3,8) в корреляционных уравнениях 5-11 (табл. 9) позволили для "реакционных серий" типа "а - с" сделать выбор в пользу ассоциативного (аддитивного) $\text{S}_\text{N}2_\text{AC}$ механизма. Используемые термодинамические и кинетические подходы, последовательность реакционной способности феноксидных анионов и "активированных" дагалогенаренов на обоих этапах процесса показали, что данные реакции по существу являются реакциями присоединения и только затем отщепления. Обобщенный механизм процесса синтеза простых ароматических полиэфиров, включающий образование карбанионного интермедиата - комплекса Мейзенгеймера ($\sigma\text{-K.M.}$), с учетом

основных электронных взаимодействий представлен ниже на схеме 3. На схеме также показана возможность образования гетерокоординационной связи между феноксидными анионами и -CO- группой за счет амбидентности электрофила, что объясняет "аномальное" падение реакционной способности дихлорпроизводных бензофенона по сравнению с соответствующими дихлорпроизводными дифенилсульфона, где такая координация отсутствует.

Схема 3. Мономерный этап

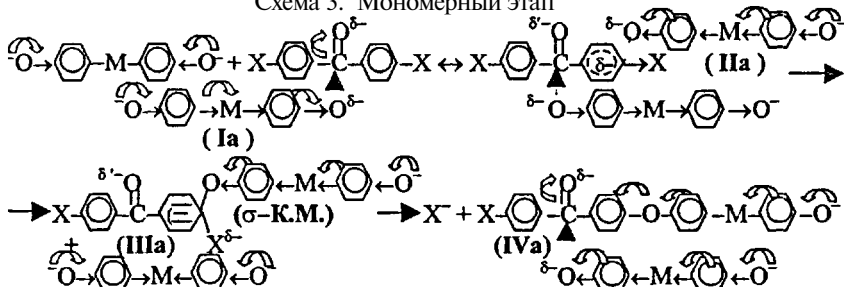
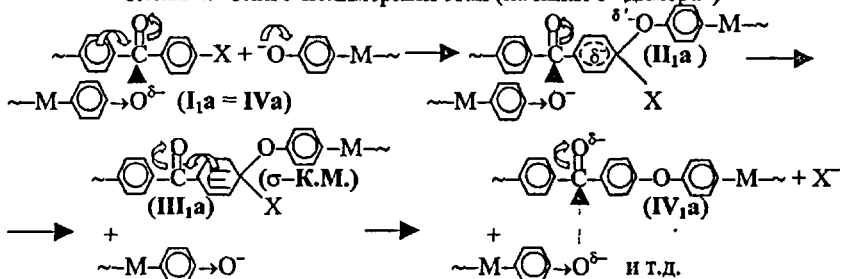


Схема 4. Олиго-полимерный этап (начиная с "димера")



где (∼) = X; C₆H₄-O⁻; -C₆H₄-OH "конц."; полимерная цепь.

Косвенно возможность образования гетерокоординационных систем **Ia** и **I_{1a}**, подтверждает то, что кинетические исследования реакции высокотемпературной поликонденсации 4,4'-дихлорбензофенона (содержащим мостиковую >C=O группу) с Na-дифенолятом диана в ДМСО на обоих этапах процесса дали более высокие значения энергий активации, чем при синтезе полиэфирсульфона. Это указывает на то, что нуклеофильный реагент вступает в реакцию в виде малоактивного координационно-связанного феноксидного аниона. Более того, при синтезе ПАЭК разница между энергиями активации на мономерном этапе и этапе после 50% степени превращения ($\Delta E_{\text{акт}} = 29,1 \text{ кДж/экв}$) была значительно выше, чем при получении полиэфирсульфона в ДМСО на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона и того же Na-дифенолята диана ($\Delta E_{\text{акт}} = 20,17 \text{ кДж/экв}$). Это говорит о том, что в случае ПАЭК процесс образования простой эфирной связи на олиго-полимерном

(начиная с "димера") этапе оказывается ещё более чувствительным к эффекту гетерокоординации, чем на мономерном этапе.

Таким образом, образование гомо-и гетерокоординационных систем оказывает негативное влияние на реакционную способность мономеров, поэтому любые факторы, способствующие их разрушению, должны оказывать положительное влияние на процесс синтеза данных полимеров.

Глава V. Особенности синтеза простых ароматических полиэфиров неравновесной высокотемпературной поликонденсацией в ЛДПР

Как мы уже отмечали, гомо- и гетеросопряжение за счет межмолекулярной стабилизации моно- и дифеноксидного аниона дифенола с протонсодержащими соединениями и/или "активирующей" электроноакцепторной мостиковой группировкой электрофила может привести к значительному понижению реакционной способности исходных мономеров и понизить молекулярную массу полимера до очень малых величин.

Анализ данных неводного титрования, ИК-, ПМР-спектроскопии, кинетики и механизма реакций получения простых ароматических полиэфиров неравновесной высокотемпературной поликонденсацией, а также вязкостных характеристик полимеров, полученных в зависимости от наличия H_2O , разбаланса исходных мономеров или щелочи, позволил нам в свете образования гомо- и гетерокоординационных систем предложить различные схемы, объясняющие "аномальное" протекание процессов в изолированной от доступа воздуха реакционной системе. Результаты наших исследований, отражающие действие вышеперечисленных факторов на приведенную вязкость полимера при синтезе полиариленэфирсульфонов (ПАЭС) и полиариленэфиркетонов (ПАЭК) в ДМСО с использованием ДХДФС, ДХБФ и Na(K)-дифенолятов ДОФП или ДОФФМ (имеющих различное химическое строение, но мало отличающихся по нуклеофильным свойствам), в основном согласуются с приведенными в литературных источниках данными. Выбор приведенной вязкости в качестве показателя изменения молекулярной массы полимера обусловлен установленным для ПАЭС и ПАЭК симбатным характером изменения $\eta_{\text{пр}}$ и $\overline{M}_w$. В данной главе приведены как качественная, так и количественная оценки влияния на $\eta_{\text{пр}}$ образующегося полимера содержания H_2O и отклонения от стехиометрического соотношения того или иного реагента, принимающего участие в процессе образования ПАЭС. Предлагаемые схемы учитывают возможность протекания побочной реакции гидролиза, являющейся причиной образования гидроксилсодержащих соединений, способных вступать в гомосопряжение с феноксидными анионами, что хорошо объясняет и ряд других, на первый взгляд "аномальных" явлений, наблюдаемых непосредственно при синтезе ПЛЭС в среде ДМСО.

В данной главе отмечается, что основные положения и выводы, сделанные для ПАЭС, в какой-то степени можно отнести и к ПАЭК. Существенная разница заключается в том, что в случае синтеза ПАЭК в реакционной системе возможно дополнительное протекание побочных процессов, связан-

ных с образованием гетерокоординационных систем (см. схемы 3, 4). Изменение мольного соотношения между функциональными группами галогенпроизводных мономеров, содержащих в качестве "активирующей" карбонильную $>C=O$ группу, и дифеноксидными анионами ДОФП, хотя и приводит к относительно равномерному снижению M_w и η_{sp} ПАЭК, однако характер и расположение левой и правой ветви кривой относительно эквимолекулярного соотношения реагентов несколько отличаются от ПАЭС.

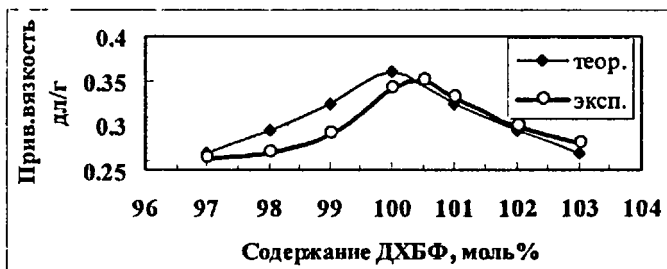


Рис. 4. Влияние разбаланса 4,4'-дихлорбензофенона на η_{sp} ПАЭК (щелочной агент - смесь NaOH: KOH (9:1 моль), $C = 0,5$ моль/л по ДОФП, $\tau = 15$ ч, степень конверсии по феноксидным анионам $\approx 0,94$).

Резкое падение скорости реакции в случае ПАЭК по сравнению с ПАЭС и наблюдаемое "аномальное" смещение кривой η_{sp} по сравнению с теоретически рассчитанной по теории Флори в сторону 0,5 % избытка ДХБФ можно объяснить нарушением соотношения функциональных групп, образующих эфирную связь. Это происходит не за счет реакции гидролиза или возгонки ДХБФ, как это часто предполагают, а скорее потому, что протекающий процесс гетерокоординации феноксидного аниона и кето-группы продвинут в сторону превращения последней в алкоксильный анион. В противном случае при гидролизе такое же смещение должно было быть обнаружено и при получении ароматических полиэфирсульфонов, чего на самом деле не наблюдается. Если же представить, что процесс возгонки оказывает столь негативное влияние, то при проведении реакций в растворе или в расплаве, протекающих при значительно более высоких температурах, количество 4,4'-дифторбензофенона, которое необходимо взять в избытке, становится неопределенным. Более того, если одновременно гипотетически сместить левую и правую ветви кривой по оси мольного соотношения реагентов на 0,5 моль % влево (см. рис. 6), то характер и расположение левой ветви относительно теоретически найденной напоминает данные, полученные для ПАЭС. При этом правая ветвь лежит значительно ниже теоретической кривой, что можно легко объяснить с позиций гетеро- и гомосопряжения по аналогии с примерами для ПАЭС. Избыток феноксидных анионов сильнее снижает η_{sp} и M_w полимера, чем избыток дигалогенарена, т.к. одна феноксидная группа одновременно дезактивирует оба реакцион-

пых центра в молекуле диалогенарена, в результате правая ветвь экспериментальной кривой асимметрична по отношению к левой. Подобная картина наблюдалась и в других работах при получении ПАЭК на основе К-дифенолятов ДОФП и 4,4'-дифторбензофенона в N,N-диметилацетамиде.

Отметим, что вышеуказанные побочные продукты, вероятно, образуются в незначительных количествах, мало устойчивы и легко могут быть разрушены протонсодержащими соединениями или активными алкилгалогенидами. Они мало влияют на выход конечного продукта (как на мономерном, так и олиго-полимерном этапе). Однако их образование может оказать существенное влияние на молекулярную массу синтезируемого полимера.

Особо отметим, что увеличение температуры, как показывают полученные данные ПМР-спектроскопии (δ_{H} в ДМСО- d_6 -химический сдвиг протона дифенолов в присутствии феноксидных анионов), уменьшает вероятность образования устойчивых гомокоординационных систем. Такой же эффект, очевидно, имеет место и в случае гетерокоординации. Вероятно, за счет разрушения последних при $T > 473$ К становится возможным получение ПАЭК с высокой η_{sp} ДХБФ в расплаве или в высококипящих АДПР.

Наконец, интересным является то, что в случае использования дифеноксидного аниона 4,4'-диоксibenзофенона (ДОБФ) при синтезе ПАЭКС, мы можем вновь говорить о косвенном подтверждении образования гетерокоординационных систем. Так, при прочих равных условиях синтеза ПАЭКС из 4,4'-диоксibenзофенона и ПАЭС из ди(4-оксифенил)сульфона (ДОФСн), следовало ожидать ~ равных значений η_{sp} из-за близких значений σ -констант Гаммета для $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{SO}_2-$ групп. Однако этого не наблюдается (для ДОБФ $\eta_{\text{sp}} = 0,5 \text{ дл/г}$, для ДОФСн $\eta_{\text{sp}} = 0,3 \text{ дл/г}$). Это происходит потому, что в случае ДОБФ мы наблюдаем своего рода автокатализ, выражающийся в увеличении реакционной способности феноксидных анионов на обоих этапах процесса поликонденсации за счет гетеросопряжения и увеличения электронной плотности на феноксидном анионе. Следует отметить, что данная закономерность наблюдается и при получении ПАЭК. В частности, исследования, проведенные нами в ДМСО при $T = 453$ К с использованием 4,4'-дифторбензофенона и Na-дифенолята 2,2-ди(4-оксифенил)пропана, для двух контрольных точек ($\text{C} = 0,5 \text{ моль/л}$ по ДОФП, $\tau = 2$ часа, степень конверсии по феноксидным анионам $\geq 0,99$) подтвердили вышеуказанные закономерности. При ДОФП : ДФБФ = 100 : 98 (моль) - $\eta_{\text{sp}} = 0,56 \text{ дл/г}$, при ДОФП : ДФБФ = 98 : 100 (моль) - $\eta_{\text{sp}} = 0,83 \text{ дл/г}$. Вышесказанное подтверждается тем, что по имеющимся литературным данным значения $\Sigma\sigma$ - констант Гаммета для таких n -заместителей, как $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ и $-\text{COCH}_3$ соответственно равны +0,49 и +0,50. Полученные нами значения $\Sigma\sigma_1$ - констант Гаммета для более сложных n -заместителей, содержащих $-\text{CO}-$ и $-\text{SO}_2-$ группы (см. табл. 2, n -ДОФКБ $\Sigma\sigma_1 = +0,69$ и ДОФСн $\Sigma\sigma_1 = +0,66$) также лежат ~ в одной и той же области.

Глава VI. Синтез и некоторые свойства новых гидроксилсодержащих ароматических мономеров и полиэфиров на их основе

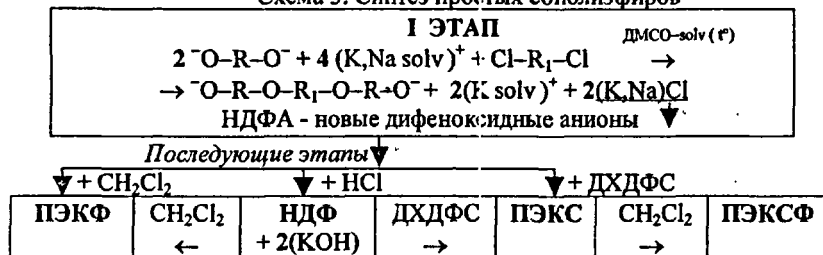
Синтез простых и сложных ароматических полиэфиров, обладающих новым сочетанием химических фрагментов в полимерной цепи за счет строения исходных мономеров, является одним из возможных подходов к формированию макромолекул полиэфиров. Такой подход позволяет в широких пределах варьировать химическую структуру и физические свойства синтезируемых полимеров за счёт различного сочетания гибких и жестких участков в полимерной цепи.

Объектами наших исследований являлись процессы синтеза и физико-химические характеристики новых мономеров и полимеров, содержащих в своём составе наряду с ароматическими ядрами $-\text{CH}_2-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{SO}_2-$; $>\text{C}=\text{O}$; $-\text{O}-$; $-\text{O}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$; $-\text{COO}-$; $-\text{COO}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ и др. группы. При синтезе данных полимеров полимеробразующими функциональными группами в новых мономере являлись $-\text{OH}$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OH}$ (кетоксимные) группы, а также сопряженные им феноксидные ($\sim\text{Ar}-\text{O}^-$) и арилоксиматные ($\sim\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}^-$) анионы.

В данной главе, состоящей из 4^х разделов, на базе проведенных кинетических исследований с учетом особенностей протекания реакций SN_2Ar и SN_2 рассмотрены способы усовершенствования условий синтеза в ДМСО новых гидроксил- и карбонилсодержащих ароматических мономеров, полиэфиркетонсульфонов (ПЭКС), пслиэфиркетонформалей (ПЭКФ) и полиэфиркетонсульфонформалей (ПЭКСФ) на основе сравнительно недорогого, но малоактивного 4,4-дихлорбензофенона. Кроме этого, методом акцепторно-каталитической полиэтерификации получены сложные полиэфиры и сополиэфиры: полиэфироксиматарилаты (ПЭОА), полиэфиркетонариллаты (ПЭКА), полиэфиркетонсульфонарилаты (ПЭКСА). Наряду с этим представлены новые способы синтеза полиформальоксиматов (ПФО) и полиэфирсульфоноксиматов ПЭСО на основе арилсксиматных дианионов. Рассмотрены основные физико-химические свойства полученных полимеров, а также композитов полиформальоксиматов с пэлибутилентерефталатом (ПБТФ). Отметим сразу, что строение всех синтезированных мономеров и полимеров подтверждено элементарным анализом, ИК- и ПМР- спектроскопией, в ряде случаев защищено авторскими свидетельствами.

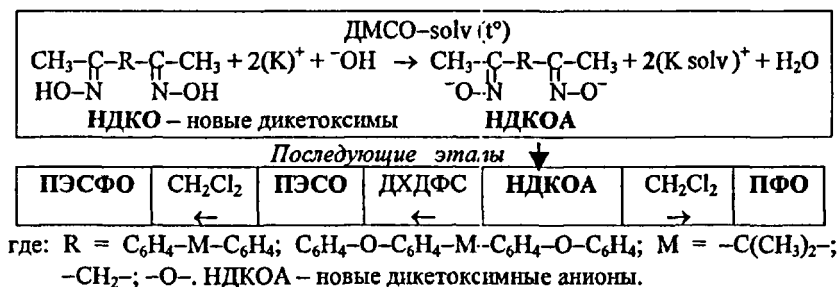
Для большинства использованных нами реакций получения простой эфирной связи в ДМСО в препаративном плане имеется много общего, поэтому был проведен необходимый комплекс исследований, учитывающий температуру синтеза и продолжительность процесса, концентрацию и последовательность введения исходных мономеров, природу катионов фенолятов и арилоксиматов, наличие катализаторов, влияние гомо- и гетеросопряжения. Полученные нами результаты синтеза ПЭКС, ПЭКФ, ПЭКСФ, ПФО, ПЭСО и ПЭСФО регулярного строения свидетельствуют о том, что процесс целесообразно осуществлять в последовательности, представленной на схемах 5,6.

Схема 5. Синтез простых сополиэфиров



где: НДФ - новые дифенолы; R = Ar-C(CH₃)₂-Ar, R₁ = Ar-CO-Ar.

Схема 6. Синтез полиформальоксиматов (ПФО), полиэфирсульфоноксиматов (ПЭСО) и полиэфирсульфонформальоксиматов (ПЭСФО)



В большинстве случаев при синтезе мономеров и полимеров по данным схемам наилучшие результаты были достигнуты при концентрации реакционной среды ≈ 0,5 моль на 1л ДМСО по исходному реагенту (дифенолу или дикетоксиму). Чаще всего это связано с растворимостью в безводном ДМСО участвующих в синтезе фенолятов и оксиматов щелочных металлов, которые образуются в инертной атмосфере (азот, аргон) в предравновесной стадии. С увеличением температуры она возрастает, при этом уменьшается эффект гомо- и гетерокоординации, понижающий реакционную способность полимеробразующих функциональных групп, что также благоприятствует протеканию основного процесса и уменьшает его продолжительность. Таким образом, вышеуказанные синтезы на каждом этапе процесса мы проводили при температурах, близких к температуре кипения наиболее низкокипящего компонента реакционной среды.

В качестве примера синтеза сополимеров рассмотрим получение ПЭКСФ по схеме 5. После образования дифенолята К(На) ДОФП, первым в качестве "активированного" диалогенпроизводного загружается ДХБФ, который, хотя и дезактивируется в результате гетерокоординации, однако, бла-

года 2^x кратному избытку и достаточно высокой активности дифеноксидных анионов ДОФП, на первом этапе при $T = 453$ К достаточно быстро (в течение 2^x ч) образует "димер". На последующих этапах, начиная с "димера", более высокие активности ДХДФС (при $T = 453$ К) и метиленхлорида (при $T = 353$ К) по сравнению с ДХБФ позволили продолжить синтез сополимера с высокой скоростью, при этом CH_2Cl_2 добавляется в последнюю очередь, т.к. он берется с заведомым избытком. Синтез завершается за $\tau \approx 10 \div 12$ ч.

Приведенные вязкости полученных сополимеров составили: ПЭКС ($\eta_{\text{пр}} = 0,81$ дл/г), ПЭКФ ($\eta_{\text{пр}} = 0,48$ дл/г), ПЭКСФ ($\eta_{\text{пр}} = 0,59$ дл/г).

Таким образом, было показано, что на основе сравнительно недорогих ДМСО и малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона при относительно невысоких температурах ($T = 443$ - 453 К) за сравнительно короткий промежуток времени реакцией Sn_2Ac можно с успехом синтезировать мономерные, олигомерные и полимерные структуры, содержащие кето- группы в сочетании с простыми эфирными связями. При этом в результате снижения температуры и времени процесса уменьшалась вероятность протекания побочных реакций по сравнению с реакциями в других А ДИН.

Ввиду того, что полиформальюксиматы и полиэфирсульфоноксиматы были синтезированы нами впервые, ниже на примере синтеза ПФО-1 на основе диоксимата 4,4'-диацетилдифенилоксида и метиленхлорида (CH_2Cl_2) в таблице 10 представлен комплекс исследований, который позволил найти оптимальные условия получения ПФО-1 по схеме 6.

Таблица 10

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПФО-1 от условий синтеза, время синтеза 12 часов

T = 348 K: C=0.5моль/л		K ⁺ : C=0.5моль/л		K ⁺ : T = 348 K	
Катион	$\eta_{\text{пр2}}$ дл/г	T, K	$\eta_{\text{пр2}}$ дл/г	C, моль/л	$\eta_{\text{пр2}}$ дл/г
Li ⁺	0,01	338	0,32	0,3	0,35
Na ⁺	0,20	348	0,61	0,4	0,48
K ⁺	0,61	353	0,58	0,5	0,61
NH ₄ ⁺	0,26	363	0,46	0,7	0,52

Реакция проводилась в ДМСО при избытке CH_2Cl_2 . В качестве эффективного катализатора переносчика фаз (КПФ), как и в случае ПЭКФ, ПЭКСФ использовался тетрабутиламмоний бромид. Оптимальная концентрация КПФ на 1моль диоксимата (дифенолята) составляла 0,05-0,1 моль.

С целью расширения ассортимента полиарилатов и сополиарилатов, нами совместно с другими авторами методами межфазной и акцепторно-каталитической полиэстерификации были синтезированы новые полимеры, которые, сохраняя высокую термостойкость, обладали комплексом ценных свойств, такими, как повышенная влаго- и химстойкость, в ряде случаев хорошая растворимость и вибротемперирующий эффект. Для синтеза ПА, ПЭКА, ПЭОА, ПЭКСА с указанными свойствами, в качестве новых гидроксил-

содержащих мономеров и олигомеров нами использовались: спирол А, олигомеры на основе ДОФП различного строения, "димер"- (ДОФП + ДХБФ, соотношение 2:1), олигомер - ("димер" + ДХДФС, соотношение 2:1) и дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира. В качестве галогенангидридов использовались дихлорангидриды изо- и терефталевой кислот или их эквивалентная смесь, концентрация мономеров $C = 0,15-0,2$ моль/л, катализатор - триэтиламин, $T = 303-318$ К, растворители - хлорированные углеводороды и диоксан. Полученные полимеры растворялись в хлорированных углеводородах или в концентрированной серной кислоте и имели $\eta_{пр} = 0,35-1,0$ дл/г.

Перейдем теперь к рассмотрению физико-химических характеристик ряда синтезированных простых полиэфиров. ПЭКС, ПЭКФ, ПЭКСФ, ПФО-1 проявили хорошую химическую стойкость, которая оценивалась по изменению массы образцов (количество экстрагируемых веществ) в зависимости от времени экспозиции при $T = 296 \pm 2$ К в агрессивным средам H_2SO_4 , $HCl_{конц.}$, $NaOH$ в соответствии с ГОСТом 12020-72. После месячной экспозиции потери массы образцов составила не более 1,4%. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения, полученные методом турбидиметрического титрования для ПЭКС, ПЭКФ, ПЭКСФ, ПФО-1, синтезированных в ДМСО с использованием КОН в качестве щелочного агента, имеют один выраженный максимум, что свидетельствует об образовании гомополимеров. Кривые молекулярно-массового распределения ПЭКС, ПЭКФ, ПЭКСФ, синтезированных в ДМСО с использованием K_2CO_3 в качестве щелочного агента, имеют два максимума. Наличие второго максимума вероятно, связано с тем, что при использовании K_2CO_3 данные процессы протекают в гетерогенной фазе, что способствует образованию циклических форм.

Электронные микрофотографии и рентгеноструктурный анализ на приборе ДРОН-4(-6) указывают на то, что в ПЭКС и ПЭКФ наряду с аморфной составляющей присутствует и кристаллическая фаза, тогда как ПЭКСФ и ПФО-1 аморфны. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) и данных термического анализа для исследованных ПЭКС, ПЭКФ, ПЭКСФ, синтезированных в ДМСО с использованием в качестве щелочного агента КОН, типичны для линейных простых ароматических и жирноароматических сополиэфиров, синтезируемых в других АДПР.

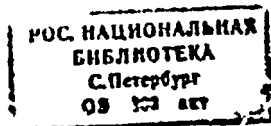
Ниже приведены данные термического анализа ПЭКС и ПФО-1.

Таблица 11

Данные ТТА для ПЭКС и ПФО-1

Среда	Потеря массы, % и температура, ° С									
	ПЭКС					ПФО-1				
	2%	10	20	50	100	2%	10	20	50	100
Аргон	175	450	475	550	*	170	260	290	463	*
Воздух	160	425	465	540	675	170	260	310	500	700

* коксовый остаток для ПЭКС $\approx 40\%$ при $900^\circ C$, для ПФО-1 $\approx 45\%$ при $1000^\circ C$.



Полученные данные говорят о высокой термостабильности указанных полимеров. Для ПФО-1 при определении температур стеклования ($T_g = 365,2 \text{ K}$), плавления ($T_m = 452,2 \text{ K}$) и начала химических превращений ($T = 487,9 \text{ K}$) был использован метод ДСК. Указанные характеристики хорошо согласуются с термомеханическими и диэлектрическими свойствами ПФО-1 и свидетельствуют о том, что мы имеем достаточно жесткоцепной полимер. Испытания на электрическую прочность на генераторе высоких напряжений БМВ-30-01 показали, что ПФО-1 не проводит электрического тока даже при приложении к нему разности потенциалов в 3000В, т.е. является хорошим диэлектриком. Исходя из химического строения ПФО-1, нами исследовалась возможность его использования в качестве модифицирующей добавки в композиции с полибутилентерефталатом (ПБТФ) с целью улучшения эксплуатационных качеств последнего. ПБТФ является одним из наиболее перспективных и универсальных термопластичных полимеров и производится в промышленном масштабе.

Известно, что характер кривых ТГ, ДТГ, ДТА, значения показателя текучести расплава (ПТР) являются наиболее информативными при оценке термических свойств и технологичности различных полимерных композиций.

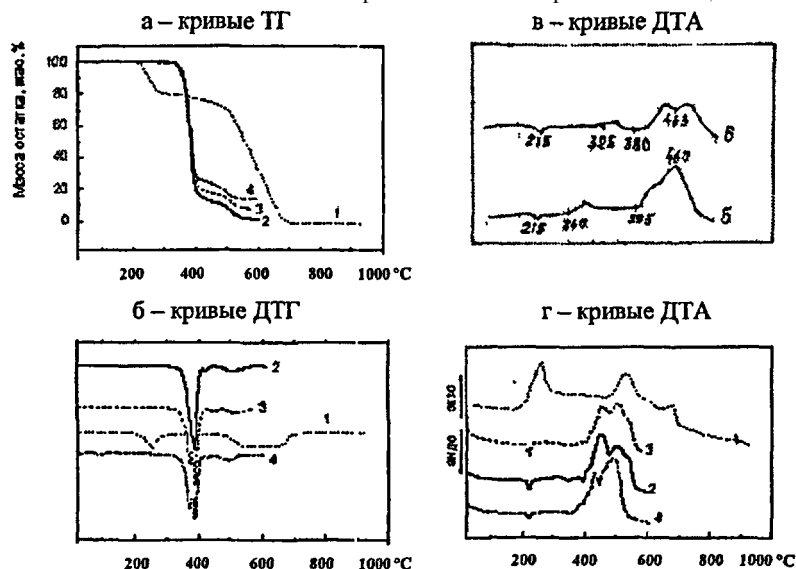


Рис. 5(а,б,в,г). Данные термического анализа ПФО-1(а,б,г - кривая 1), композиций ПФО-1 с ИБТФ(а,б,г - кривые 2,3,4) и ПБТФ (нестабилизированного и промышленного стабилизированного) (в - кривые 5,6).

Исходя из полученных данных, перечислим некоторые, на наш взгляд, положительные факторы, которые имеют место при использовании ПФО-1 в качестве модифицирующей добавки в композиции с ПБТФ. На кривых ТГ (рис. 5а) видно, что с увеличением массовой доли ПФО-1 (кривые 2, 3 - 0,5 масс.%, кривая 4-1,0 масс.%) и времени термостарения (кривая 3 - термостарение 30 мин при $T = 250^{\circ}\text{C}$), увеличивается массовая доля коксового остатка. Кривые ДТА (рис.5в) показали, что окислительные процессы у нестабилизированного и стабилизированного промышленного ПБТФ начинаются при $T = 260$ и 325°C соответственно. Для композиции ПБТФ + ПФО-1 (кривые ДТА рис. 5г), содержащей 0,5масс.% ПФО-1 (после 30 - минутной выдержки при 250°C , см. кривую 3) и 1масс. % ПФО-1 (см. кривую 4), температура начала окисления равна 350°C . При этом участки кривых ДТА (рис.5г) активной термоокислительной деструкции композиции имеют два пика, площадь и положение которых зависят от содержания ПФО-1. С увеличением содержания ПФО-1, параллельно с увеличением термодеструкции, увеличивается и структурирование, что хорошо согласуется с кривыми ТГ. На кривой ДТА (рис.5в) пик термоокислительной деструкции наблюдается при температуре 462-466 $^{\circ}\text{C}$. Обычно это связывают с тем, что в матрице полимера в процессе термоокисления происходит структурирование, при этом скорость окислительных процессов выше скорости структурирования. При добавлении в композицию ПФО-1 характер кривых ДТА и ДТГ изменяется. На рис.5(б,г) видно, что основным процессом становится структурирование. Причем, если в композиции с ПБТФ содержится 0,5% ПФО-1 (без термостарения), то разницы в характере кривых ДТЛ для ПБТФ нестабилизированного и композиции ПБТФ - ПФО в области 460-470 $^{\circ}\text{C}$ не наблюдается; для композиции ПБТФ с 0,5% ПФО-1, выдержанной при 250°C 30 минут, видно существенное стабилизирующее влияние ПФО-1. Первый пик, соответствующий процессам окисления, уменьшается, второй пик (процессы структурирования) - увеличивается. В этом плане наилучшие результаты получены для композиции с 1% ПФО-1 — на кривой 4 ДТА видно, что окислительные процессы не наблюдаются до температуры 390°C , а в области 460-470 $^{\circ}\text{C}$ происходит структурирование композита; первый пик, отвечающий процессам термоокислительной деструкции, почти полностью исчезает.

Показатель текучести расплава (ПТР) композиции ПБТФ-ПФО-1, измеренный при $T = 503\text{ K}$ и нагрузке 2,16 кг, в зависимости от содержания ПФО-1 уменьшается в 1,6-2,2 раза. По всей видимости, это связано с увеличением молярной массы полимера за счет химического взаимодействия молекул ПБТФ и ПФО-1 при данных температурах. На то, что в результате реакций перэтерификации ПБТФ такое обменное химическое взаимодействие возможно, указывается в литературных источниках, косвенно на это также указывает образование $-(\text{CH}_2)\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{Ar}-$ (сложноэфирной связи) при синтезе полиоксиматарилатов, полученных нами.

Глава VII. Использование электрохимического способа иницирования при синтезе полиариленэфирсульфонов и полиариленформалей

В основе выдвинутой нами концепции электрохимического способа функционализации хинонов при синтезе простых ароматических полиэфиров лежит общеизвестный факт, что хиноны легко подвергаются электрохимическому восстановлению в АДПР до дифеноксидных анионов при комнатной температуре. Однако для синтеза вышеуказанных полимеров важным являлось изучить закономерности протекания данного процесса при температурных условиях реакции нуклеофильного замещения.

Исследование электрохимического восстановления п-безохинона (п-БХ) и 9,10-антрахинона (АХ) в ДМСО на фоне 0,1 М раствора тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ) проводилось методом циклической вольтамперометрии в атмосфере очищенного аргона при $T = 323-423$ К в трехэлектродной ячейке по традиционной методике с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1. Специальное устройство позволяло вводить добавки хинона без её разгерметизации. В качестве примера на рис. 6 представлены вольтамперограммы, снятые на Pt электроде в системе ДМСО - ТБАБ (0,1М) - АХ.

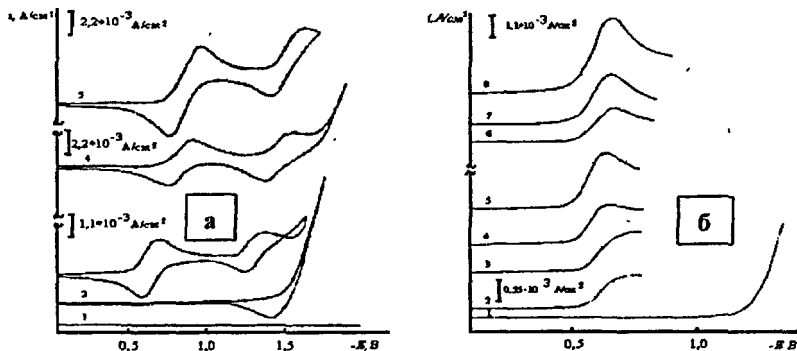


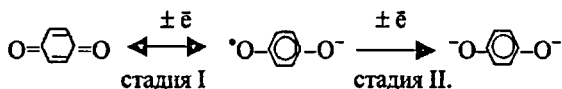
Рис. 6. Циклические (а) и единичные (б) вольтамперограммы: 1 - ДМСО, 2- ДМСО-ТБАБ и 3-8 системы ДМСО-ТБАБ -АХ на Pt электроде при различной концентрации $(C_{AX}) \cdot 10^2, \text{моль/л}$: а) 1-0,2-0; 3-0,5,4-1,0, 5-2,0; б) 1-8 - 0,5 и скорости поляризации $V, \text{В/с}$ а) 1-5-0,1; 2-0, 3-0,5, 4-1,0, 5-2,0; б) 1-0,001,2-0,005,3-0,01,4-0,02,5-0,05,6-0,1, 7-0,2,8-0,5; $T = 373$ К.

Электровосстановление п-БХ и АХ происходит в две последовательные одноэлектронные стадии при потенциалах $-0,64/0,7$ В и $-(1,5/1,7)$ В относительно платинового квазиобратимого электрода сравнения, о чём свидетельствует анализ стационарных и нестационарных вольтамперных зависимостей. Таким образом, потенциалы первой и второй стадии восстановления п-БХ и АХ отличаются на величину $0,7 / 1\text{В}$, что позволяет регулировать получение именно дифеноксидных анионов в среде ДМСО. Материал элек-

тродов **Pt, Ag, Cy** (стеклоуглерод) не оказывает существенного влияния на механизм электровосстановления, следовательно, при осуществлении данного процесса можно использовать различные рабочие электроды.

Электровосстановление **n-БХ** и **АХ** контролируется скоростью массопереноса, при этом стационарные вольтамперные зависимости ($V=0,005$ В/с) имеют четкий предельный ток и S-образную форму (рис.6 б), что может свидетельствовать о растворимости продуктов электродной реакции на катоде в ДМСО; это является существенным как для накопительного препаративного синтеза дифеноксидов, так и для проведения реакции в оптимальных гомогенных условиях. Прямо пропорциональная зависимость предельного тока (стационарный режим), так и тока пика (нестационарный режим) от концентрации 9,10-антрахинона свидетельствует о диффузионном контроле электродного процесса. Значение соотношения i_p/nFC , характеризующего способ доставки реагирующих веществ к поверхности электрода, имеет порядок $1 \cdot 10^{-3}$ см/с и соизмеримо с диффузионной константой.

На анодных ветвях циклической вольтамперограммы при потенциалах $-(1,4 / 1,3)$ В, $-(0,7 - 0,6)$ В, наблюдаются также две волны окисления продуктов катодного восстановления, высота которых практически равна высоте катодных волн (рис.6). Равенство высот соответствующих катодных и анодных пиков на циклических вольтамперограммах является существенным для последующего процесса поликонденсации, т.к. свидетельствует о стабильности в ДМСО дианионов **АХ** (а также **n-БХ**) даже в условиях повышенных температур. Потенциостатический электролиз системы ДМСО-ТБАБ (0,1М) - **АХ** (0,05М) при потенциалах второй волны приводит к получению ярко окрашенного в малиновый цвет достаточно устойчивого дифеноксидного аниона. Окраска раствора не исчезает при прекращении подачи тока, что также свидетельствует о стабильности дианионов антрахинона в условиях повышенных температур. Таким образом, нами было установлено, что процесс электровосстановления хинонов в системе ДМСО-ТБАБ (0,1М) при повышенных температурах происходит в две последовательные обратимые одноэлектронные стадии, в частности, для **n-безохинона** по следующей схеме:



Это открыло возможность проведения реакции поликонденсации по **SN2** и **SN2_{Ar}** механизму нуклеофильного замещения в ДМСО при повышенных температурах для получения простых алкилароматических и ароматических эфиров (мономеров, олигомеров и полимеров).

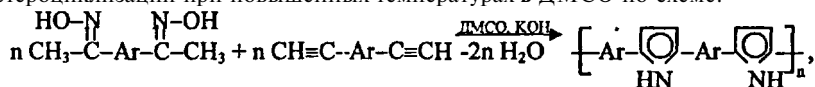
Смоделированные с помощью циклической вольтамперометрии общие закономерности восстановления 9,10-антрахинона и **n-безохинона** в ДМСО при повышенных температурах на микроэлектроде в целом были нами использованы при выборе оптимальных условий препаративного электро-

синтеза на макроэлектроде. В частности, измеряемой величиной была плотность тока, протекающего через рабочий электрод, а контролируемыми параметрами были потенциал катода (образование целевого продукта дифеноксидного аниона) и время накопительного синтеза, определяемое по количеству электричества, прошедшего через ячейку. Электролиз проводился в электрохимической ячейке, которая состояла из четырехгорлой колбы, соединенной с обратным холодильником и капилляром для подачи аргона. В качестве катода и анода применялись дисковые платиновые электроды, анод помещался в специально сконструированную насадку со стеклянной диафрагмой, которая служила для разделения анодного и катодного пространства (уровень аналита в течение синтеза поддерживался выше, чем католита за счёт противотока). Делалось это для того, чтобы процесс восстановления хинонов стал необратимым. Накопительный электросинтез дифеноксидных анионов осуществлялся при максимально возможной температуре, т.к. в этом случае электропроводность раствора возрастает. Тетрабутиламмоний бромид одновременно улучшал электропроводность раствора и служил катализатором переноса фаз, что способствует получению простых полиэфиров в гетерогенных условиях. Дальнейший процесс синтеза полиариленэфирсульфонов и полиариленформалей на основе полученных дифеноксидных анионов и активированных дигалогенпроизводных (4,4'-дихлордифенилсульфона и CH_2Cl_2) осуществлялся нами по ранее описанным методикам (см. глава VI).

При взаимодействии металенхлорида (CH_2Cl_2) с полученными в результате накопительного электросинтеза в безводном ДМСО дифеноксидными анионами п-безохинона при $T = 353 \text{ K}$, $\tau \approx 8\div 10$ часов был синтезирован ароматический полиформаль с $\eta_{\text{в}} = 0,26 \text{ дл/г}$. Аналогично, взаимодействием дифеноксидных анионов 9,10-антрахинона с 4,4'-дихлордифенилсульфоном при $T = 453 \text{ K}$, $\tau \approx 2\div 3$ часа был синтезирован полиариленэфирсульфон с $\eta_{\text{в}} = 0,32 \text{ дл/г}$. Строение всех синтезированных полимеров было подтверждено данными элементного анализа и ЮС- и ПМР-спектроскопией.

Глава VIII. Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные фрагменты (полиариленпирролы - ПАП) и способы их получения

Приведенные в данной главе исследования можно отнести к новому способу синтеза полиариленпирролов (ПАП), реакцией неравновесной гетероциклизации при повышенных температурах в ДМСО по схеме:



где $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4-$; $\text{M} = \text{O}$; CH_2 ; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ и т.д.

Отличительной особенностью этого способа получения полипирролов является то, что пиррольный цикл в основной цепи полимера образуется непосредственно в ходе реакции Б.А. Трофимова, в отличие от способов радикальной и ионной полимеризации. Это позволило нам значительно расши-

рить синтетические возможности получения полимеров различного химического строения, содержащих в основной цепи помимо пиррольных фрагментов, другие химические структуры, улучшающие свойства полимеров, в частности, их растворимость и термостойкость. Расширение мономерной базы нами было осуществлено за счет синтеза новых дикетоксимов.

Основные закономерности полигеттгроциклизации изучены нами на примере взаимодействия диоксиматного аниона **4,4'**- диацетилдифенилового эфира с 1,4-диэтинилбензолом (ПАЭП-1) или с **4,4'**- диэтинилдифениловым эфиром (ПАЭП-2) в ДМСО при различных условиях.

Таблица 12

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭП -1 от условий синтеза (время синтеза $\tau = 3$ час).

C = 0,5 моль/л; (K ⁺)		T = 393 K; (K ⁺)		C=0,5 моль/л; T=393 K	
T, K	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г	C, моль/л	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г	Me ⁺	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г
373	0,22	0,3	0,25	Li ⁺	0,38
383	0,31	0,4	0,28	Na ⁺	0,16
393	0,49	0,5	0,49	K ⁺	0,49
403	0,36	0,7	0,38	NH ₄ ⁺	0,06

Установлено, что оптимальные условия синтеза ПАЭП особенно на стадии химического инициирования (образование диоксиматных анионов) и на стадии завершения реакции определяются рядом сходных в препаративном плане с синтезом в ДМСО полиформалюксимата (ПФО-1) факторов.

Соотношение дикетоксим : MeOH на стадии химического инициирования желательнo иметь 1:2 (моль), т.к. при недостатке основания понижается реакционная способность оксиматных акзонов из-за гомосопрежания типа $\sim\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}^{-1/2}\cdots\text{H}\cdots^{1/2}\text{O}=\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{Ar}\sim$. Установлено, что недостаток основания не является столь катастрофичным, как при синтезе простых ароматических полиэфиров, т.к. в ходе гетероциклизации происходит регенерация щелочного агента, и стехиометричность быстро восстанавливается.

Найденная оптимальная концентрация раствора C = 0,5 моль/л в основном связана с растворимостью участвующих в синтезе оксиматов щелочных металлов. Изучение зависимости $\eta_{\text{пр}}$ ПАЭП-1 от природы катиона гидроксида показало, что максимум активности приходится на калий. Более высокие значения $\eta_{\text{пр}}$ при использовании оксимата Li по сравнению с оксиматом Na, вероятно, обусловлены тем, что LiOH селективно катализирует именно реакцию построения NH-пиррольного кольца, а не N-винилирования. Температура выше T = 393 K, хотя и способствует увеличению растворимости и активности моно- и диоксиматных анионов, как и в случае синтеза ПФО, однако при синтезе ПАЭП начинают резко ускоряться и побочные процессы N-винилирования, тем самым нарушается эквимолекулярное соотношение между функциональными группами, и $\eta_{\text{пр}}$ полимера уменьшается.

Другой особенностью получения ПАЭП является то, что по окончании основной реакции высадить полимер го реакционной среды в дистиллированную воду не удалось, т.к. при $\text{pH} > 7$ образуется устойчивая коллоидная система. Если полимер высаждался в подкисленную HCl или H_2SO_4 дистиллированную воду, то он одновременно выпадал в виде пленки и окрашенного в красно-коричневый цвет смолообразного продукта, не растворимых в органических растворителях. Возможно, это связано с кислотностью пиррольных циклов, т.е. способностью присоединять протон к α -углеродному атому, что приводит к образованию сшитых структур. Разработанная нами методика синтеза позволила получить ПАЭП-1 и ПАЭП-2, растворимые в органических растворителях. Прозрачные, слабо окрашенные пленки с высокой адгезией к стеклу были получены методом полива из раствора SnCl_4 . Строение полимеров доказано элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектроскопией.

Ниже приведены данные по полиариленэфирпирролам на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира, 1,4-диэтинилбензола (ПАЭП-1), и 4,4'-диэтинилдифенилового эфира (ПАЭП-2). Эти полимеры отличались друг от друга не только химическим строением полимерной цепи и способом высаждения, но и временем экспозиции на воздухе (образец ПАЭП-1 был выдержан на воздухе в течение нескольких лет).

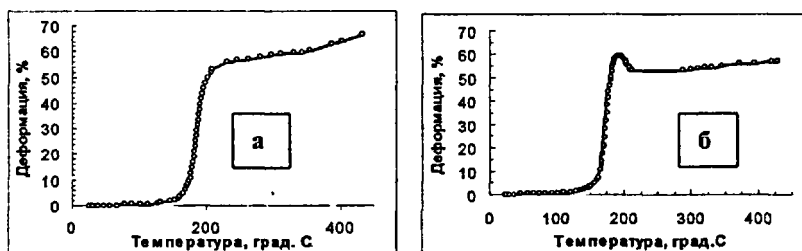


Рис. 7 а,б. Термомеханические кривые для ПАЭП-1 (а — высаждался по способу 1) и ПАЭП-2 (б - высаждался по способу 2).

Как видно из термомеханических кривых (рис.7 а,б) и данных дифференциально-сканирующей калориметрии ДСК, эти полимеры имеют близкие, достаточно высокие температуры стеклования ($T_g \approx 150$ и 140°C) и течения ($T_m \approx 170$ и 160°C). Отметим, что при $T_i \approx 170-180^\circ\text{C}$ ($\epsilon \approx 60\%$) начинается экзотермический процесс структурирования, достигающий максимума при $200-201^\circ\text{C}$.

По данным термогравиметрического анализа образца ПАЭП-1 (воздух) область интенсивной потери массы (до 50 %) находится в интервале температур 773 - 1073 К. Коксовый остаток при 1273 К составил до 45% от массы полимера.

Изменение окраски полиариленипирролов, наблюдаемое при их длительном контакте с воздухом и в случае их повторного растворения в хлороформе при нагревании, вероятно, связано со способностью исследуемых полимеров давать комплексы с переносом заряда, как с кислородом воздуха, так и с галогеноуглеродами, как это имеет место для поли-N-винилпирролов и N-винилиндола. Обратный ход термомеханической кривой для ПАЭП-2 при $T \approx 463-473$ К (см. рис. 7 б), возможно, также связан с поглощением кислорода и дальнейшим структурированием. Действительно свежеприготовленные образцы ПАП практически не окрашены, однако, при их плавлении на воздухе происходит значительное изменение их окраски.

В заключение главы можно сделать вывод, что нами реакцией неравновесной полигетероциклизации в ДМСО при повышенных температурах синтезированы новые полигетероарилены - полиариленипирролы (ПАП) с хорошим выходом и найдены оптимальные условия их синтеза. Данные элементного анализа, ИК-, ЯМР- спектроскопии позволяют говорить о полученных новых полимерных структурах, содержащих наряду с пиррольными также ароматические циклы, при этом пиррольные циклы в основной цепи полимера образуются непосредственно в ходе реакции. Было показано, что в основную полимерную цепь за счет структуры мономеров можно вводить различные мостиковые группировки (например, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$ и т.д.), улучшающие свойства данных полимеров, в частности, их растворимость. Такие полимеры могут быть использованы для изготовления термостойких волокон, пленок, адгезионных материалов и других изделий для электронной и полупроводниковой промышленности.

Глава IX. Экспериментальная часть

В данной главе в сжатой форме с соответствующими ссылками на литературные источники и опубликованные работы автора представлены использованные методики исследований. С целью получения достоверных и обоснованных данных нами использовались современные методы анализа: потенциометрическое титрование, ИК-, ЯМР-спектроскопия, рентгеновский, термомеханический и термогравиметрический анализы, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), турбидиметрическое титрование, линейная и циклическая вольтамперометрия и другие современные методы анализа. Результаты исследований и корреляционного анализа обрабатывались с использованием компьютера "Пентиум".

Выводы

1. Потенциометрическим титрованием и ПМР-спектроскопией в неводных средах определены количественные физико-химические параметры, отражающие реакционную способность дифенолов и сопряженных им дифеноксидных анионов. Получена большая серия корреляционных зависимостей между вышеуказанными параметрами и данными кинетических исследований реакций неравновесной в сокотемпературной полиэтерификации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров. Результатами проведенных экспериментальных и теоретических исследований явились установление механизмов данных реакций, а также разработка методов синтеза группы новых полимеров.

2. Методом неводного потенциометрического титрования изучены кислотно-основные свойства обеих -ОН групп 32 дифенолов различного химического строения в среде изолиропилового спирта (ИС), смеси трет-бутилового спирта — диметилсульфоксида (ТБС-ДМСО 5:1) и диметилсульфоксида (ДМСО). Рассчитаны значения относительных (ΔpK_1 , ΔpK_2 в ИС и смеси ТБС-ДМСО) и абсолютных кислотностей (pK_1 , pK_2 в ДМСО). По известному значению константы p для фенола и его замещенных аналогов в ИС, найдены значения $\Sigma\sigma_1$, $\Sigma\sigma_2$ — констант Гаммета для простых и сложных n - и p,o -заместителей. По уравнению Блуга и Робинсона, используя значения $\Sigma\sigma$ — констант, рассчитаны pK дифенолов в воде.

3. Определены дифференцирующие свойства исследованных растворителей. По дифференцирующей способности относительно дифенолов, включая и их o -производные, растворители расположились в следующие ряды: ТБС:ДМСО > ИС > ДМСО (по первой гидроксильной группе) и ТБС:ДМСО > ДМСО > ИС (по второй гидроксильной группе). Впервые было показано, что порядок дифференцирующей способности одних и тех же неводных растворителей для первой гидроксильной группы дифенолов может не совпадать с порядком их дифференцирующей способности для второй гидроксильной группы в ряду исследуемых дифенолов. Таким образом, несмотря на большое сходство между моно- и дифеноксидными анионами, в некоторых случаях реакции с их участием следует относить к различным реакционным сериям. Эту особенность необходимо учитывать для понимания относительной последовательности взаимодействия моно- и дифеноксидных анионов, когда используется смесь дифенолов различного строения в реакциях сополиконденсации при синтезе простых полиэфиров в различных АДПР.

4. Проведен анализ полученных данных по $\delta_{OH}^{ДМСО}$ — химическим сдвигам протона НО- групп дифенолов различного химического строения в отсутствии феноксидных анионов. Для 2,2-ди(4-оксифенил)пропана получены дополнительные значения δ_{OH}^{sol} в присутствии феноксидных анионов, которые зависели от природы растворителя, pH среды и температуры. Дан-

ные ПМР-спектроскопии ($\delta_{\text{ОН}}^{\text{sol}}$ - химический сдвиг протона группы -ОН в отсутствии и присутствии феноксидных анионов в соответствующих растворителях при разных температурах) могут служить основой для характеристики реакционной способности дифенола и его производных, включая феноксидные анионы, на всех стадиях процесса - в предравновесной (до начала основной реакции) и динамической (в ходе основной реакции). Результаты неводного потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии указывают на возможность образования гомо- и етероординационных связей в системах дифенол - феноксидные анионы - реакционная среда.

5. На базе полученных экспериментальных данных аппроксимацией полиномов по методу наименьших квадратов на компьютере "Пентиум" были найдены корреляционные зависимости между $\Delta\rho K_{2(\text{ис})} - f\Delta\rho K_{1(\text{ис})}$; $\delta_{\text{ОН}}^{\text{дмсо}} - f\Delta\rho K_{1(\text{ис})}$; $\Delta\rho K_{1(\text{тс дмсо})} - f\Delta\rho K_{1(\text{ис})}$; $\Delta\rho K_{2(\text{тс дмсо})} - f\Delta\rho K_{2(\text{ис})}$; $\rho K_{1(\text{дмсо})} - f\Delta\rho K_{1(\text{ис})}$; $\rho K_{2(\text{дмсо})} - f\Delta\rho K_{2(\text{ис})}$; $\rho K_{1(\text{дмсо})} - f\Delta\rho K_{1(\text{тс дмсо})}$; $\Delta\rho K_{1(\text{тс дмсо})} - f\Sigma\sigma_1$; $\Delta\rho K_{2(\text{тс дмсо})} - f\Sigma\sigma_2$; $\delta_{\text{ОН}}^{\text{дмсо}} - f\Sigma\sigma_1$ для *n*- и *n,o*-производных фенолов.

Наличие хорошей корреляционной зависимости между указанными величинами позволяет быстро оценить по одной из них другую. Существование отдельной корреляционной зависимости для дифенолов, имеющих заместители в 0-положении, говорит о проявлении орто-эффекта, наблюдаемого также и при изучении кинетических закономерностей реакций синтеза полиарилатов и простых ароматических полиэфиров.

6. Исследована кинетика реакций неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов в нитробензоле и дифенилоксиде, а также простых ароматических полиэфиров в диметилсульфоксиде. Определен кинетический порядок реакций, рассчитаны константы скорости реакций при разных температурах, энергии активации и предэкспоненциальные множители для различных "реакционных серий".

Сочетание вышеуказанных методов исследования дифенолов с полученными новыми кинетическими и препаративными данными по синтезу полиарилатов и простых ароматических полиэфиров неравновесной высокотемпературной поликонденсацией позволило дать новую трактовку влиянию различных факторов на кинетику и механизмы данных процессов, протекающих поэтапно. Показано, что для полисго описания механизмов данных реакций необходимо учитывать химическое строение как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, природу растворителя, температуру, а также возможность образования в ходе синтеза различных гомо- и етероординационных систем.

7. Аппроксимацией полиномов по методу наименьших квадратов для вышеуказанных реакций получены корреляционные зависимости Бренстеда и Гаммета, связывающие логарифмы констант скоростей с истинными и относительными кислотностями дифенолов, $\delta_{\text{ОН}}^{\text{дмсо}}$ (химическим сдвигом протона группы -ОН дифенола в отсутствии феноксидных анионов) и $\Sigma\sigma$ — кон-

стантами. Впервые найденные значения коэффициентов Бренстеда (α) и Гаммета (ρ) были использованы для интерпретации особенностей механго-мов изученных нами реакций. Отрицательные значения констант реакции ρ , в уравнениях Гаммета ($\lg k = \rho \Sigma \sigma + c$) для исследованных "реакционных серий", свидетельствуют о нуклеофильном характере данных реакций. Сравнительно невысокие значения $|\rho| \approx 0,53 \div 0,86$ при синтезе полиарилатов в ДФО и НБ говорят о невысокой полярности переходного состояния в случае SN_2 - механизма по сравнению с переходным состоянием SN_2A_r - механизма ($|\rho| \approx 2,22 - 3,79$) в реакциях синтеза простых ароматических полиэфиров в ДМСО.

8. Более высокие значения $|\rho|$ для олиго-полимерного этапа SN_2A_r механизма, начиная с "димера", свидетельствуют о большей чувствительности к понижению отрицательного заряда данного переходного состояния по сравнению с переходным состоянием на мономерном этапе процесса. Таким образом, при синтезе простых ароматических полиэфиров в АДПР константу ρ можно рассматривать не только как меру чувствительности реакции SN_2A_r к структурным изменениям в молекуле нуклеофила, но и как меру изменения плотности заряда в реакционном центре переходного состояния.

9. Показано уменьшение абсолютной величины реакционной константы ρ в корреляционных уравнениях, связывающих $\lg k_p - f \Sigma \sigma$ с повышением температуры и полярности растворителя при синтезе полиарилатов. Обнаруженное явление объяснено увеличением вклада ионизационного механизма благодаря диссоциации гидроксиэфирхлорангидридов на завершающем этапе процесса. При этом SN_2 - механизм и ионизационный механизм (крайним случаем которого является SN_1 - механизм) могут протекать одновременно с различным вкладом в общую скорость реакции на различных этапах превращения. Это позволило для реакции получения полиарилатов объяснить возможное изменение порядка реакции в ходе синтеза, а также более высокие значения констант скоростей, энергий активации и предэкспоненциальных множителей в нитробензоле (более полярном растворителе) по сравнению с дифенилоксидом.

10. С привлечением методов корреляционного и фрактального анализа, на достаточно большом количестве объектов и для различных "реакционных серий", учитывающих природу растворителя, температуру синтеза, факторы химического строения нуклеофильных и электрофильных реагентов, а также на основе полученных физико-химических, кинетических параметров и данных, учитывающих влияние соотношения (разбаланса) исходных реагентов, доказано:

взаимодействие дихлорангидрида терефталевой кислоты с дифенолами различного химического строения при высокотемпературной поликонденсации в растворе на начальном этапе процесса, когда факторы строения исходных мономеров в основном действуют как эффекты ближнего порядка, протекает по SN_2 -механизму; и по "смешанному" механизму на завершающем

этапе, когда олигомерные и полимерные молекулы с концевыми полимеробразующими функциональными группами взаимодействуют с учетом эффекта дальнего порядка, который включает физические факторы (фрактальную размерность) в сочетании с факторами химического строения.

реакция взаимодействия феноксидных анионов и "активированных" дигалогенаренов при неравновесной высокотемпературной поликонденсации в ходе синтеза простых ароматических полиэфиров в диметилсульфоксиде имеет второй порядок, протекает по $SN2_{Ar}$ - механизму на мономерном, олиго- и полимерном этапах процесса; реакция на каждом из указанных этапов протекает с образованием интермедиата - комплекса Мейзенгеймера, являющегося объемным пентадиенатным анионом с хорошо рассредоточенным зарядом. На протекание данного процесса существенное влияние могут оказать эффекты ближнего и дальнего порядков.

общим для данных реакций нуклеофильного замещения является то, что константы скоростей возрастают при введении в нуклеофил электронодонорных заместителей; электроноакцепторные и о-заместители (за счет стерических препятствий) снижают активность нуклеофила, при этом существенное влияние может оказать строение мостиковых группировок между фенильными ядрами мономеров и образование различных гомо- и гетерокоординационных систем. В частности, последнее позволило объяснить аномальное падение реакционной способности 4,4'-дихлорбензофенона по сравнению с 4,4'-дихлордифенилсульфоном при синтезе простых полиэфиров.

11. Впервые показана принципиальная возможность электрохимического инициирования процесса синтеза простых ароматических эфиров и полиэфиров в ДМСО с использованием хинонов, электрохимическое восстановление которых на Pt, Ag и стеклоуглеродном электродах приводит к образованию дифеноксидных анионов. Процесс электровосстановления хинонов изучен методом циклической вольтамперометрии. После накопительного электросинтеза дифеноксидных анионов в безводном ДМСО были синтезированы ароматические полиформали и полиэфирсульфоны.

12. Показано, что по комплексу положительного воздействия на полибутилентерефталат (ПБТФ) — увеличению коксового остатка и температуры начала термоокислительной деструкции, а также возможности изменять ПТР до величин, удобных для переработки, - полиформальюксиматы в малых количествах ($\approx$ до 1 масс.%) могут быть использованы в качестве химически модифицирующих добавок в композициях с ПБТФ с целью улучшения их эксплуатационных свойств.

13. В ходе выполнения настоящей работы путем усовершенствования известных и разработки новых методов получения, синтезированы и идентифицированы мономеры, полимеры и сополимеры, обладающие новым сочетанием химических фрагментов в их составе (арильные радикалы с различными мостиковыми группировками - простая эфирная (сложноэфирная)

связи - оксиматные группы или пиррольные циклы). Исследованы основные закономерности их синтеза, найдены оптимальные условия поликонденсации и полигетероциклизации в ДМСО. С учетом факторов химического строения исходных мономеров, изученных особенностей SN_2 -механизма реакции неравновесной поликонденсации при повышенных температурах, на основе относительно малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона в ДМСО предложены оптимальные схемы поэтапного препаративного получения различных мономерных, олигомерных и полимерных структур, содержащих кето-группы в сочетании с простыми эфирными связями. Для новых мономеров, олигомеров и полимеров определены основные физико-химические свойства, такие, как ИК- и ПМР-спектры, химическая стойкость, полидисперсность, для ряда полимеров и композиций полибутилентерефталата с полиформальоксиматом (ПФО-1) определены морфология, термомеханические и диэлектрические характеристики, а также проведен термический (ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК) и рентгеновский анализы. Полученные данные показали, что впервые синтезированные полиформальоксиматы и полиариленипирролы обладают хорошей растворимостью, высокой химической и термической стойкостью, большим коксовым остатком (до 45 масс.%).

14. Результаты исследований использованы при чтении лекций и проведении семинаров по курсу "Теоретические основы органической химии" для магистров и студентов химического факультета Кабардино-Балкарского госуниверситета, специализирующихся в области органической химии и высокомолекулярных соединений.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Коршак В.В., Шебзухова Р.Г., Шепелева О.Ф. Относительные кислотности бисфенолов в среде безводного изопропилового спирта. // В сб. научных трудов аспирантов КБГУ, вып.3, ч.3. -Нальчик, КБГУ. - 1972. - С. 223-227.
2. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Коршак В.В., Шепелева О.Ф. Относительные кислотности бисфенолов в смеси безводного трет, бутилового спирта и диметилсульфоксида. // В сб. научных трудов аспирантов КБГУ, вып.3, ч.3. - Нальчик КБГУ. - 1972. - С. 227-230.
3. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Коршак В.В., Сторожук И.П. Кинетика реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4'-ДХДФС.// В сб. "Вопросы физико-химии полимеров", вып. 1. - Нальчик, КБГУ. - 1972. - С. 4-28. - РЖХ, 24 С259, 1973.
4. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Коршак В.В., Сторожук И.П. Корреляционный анализ реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4'-дихлордифенилсульфонем.// В сб. "Вопросы физико-химии полимеров", вып. 1. - Нальчик, КБГУ. -1972. - С.29-38. - РЖХ, 24 С260,1973.

5. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Коршак В.В. К механизму реакции образования полифениленов. // В сб. "Вогросы физико-химии полимеров" вып. 1. -Нальчик, КБГУ.- 1972. - С. 3943,-РЖХим., 24С 261.-1973.
6. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Семенова А.И., Коршак В.В. О высокотемпературной поликонденсации с участием 3,9-ди(4-оксифенилэтил)спиро- биметадииоксана. // Высокомол. соед.- 1973. - Т. Б15, №5.-С.343-345.
7. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Коршак В.В. Кинетика и механизм реакции высокотемпературной поликонденсации в растворе при синтезе полиарилатов. // В сб. "Поликонденсационные процессы и полимеры." - Нальчик, КБГУ.-1973.-С. 180-211.
8. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Коршак В.В. Исследования кислотных свойств дифенолов в неводных средах. // В сб. "Поликонденсационные процессы и полимеры". - Нальчик, КБГУ. -1976. - С. 163-179.
9. Микитаев А.К., Васнев В.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Виноградова С.В. Оценка кислотности бисфенолов методом спектроскопии ПМР. // Изв. АН СССР, сер. хим.- 1976. - №9. -С. 2133-2134.
10. Сторожук И.П., Бахмутов В.И., Микитаев А.К., Валецкий П.М., Мусаев Ю.И., Коршак В.В., Федин Э.И. Влияние водородной связи на процесс образования полиарилсульфоноксидов. // Высокомол. соед.- 1977.-Т.ХІХ А, № 8.- С. 1800-1806.
11. Musaev U.I, Mikitaev A.K. Appreciation de Tacide relativee des diphenols dan le melange de l'alcool tertibuty liquo et dimethylsulpoxide. // Revue scientifique sur la chimie industrielle,- Algerie, Annaba. - 1979. - P.78-81.
12. Жанказиев М.М., Мусаев Ю.И. Полигидразиды и поли-1,3,4- оксадиазолы // В сб. "Поликонденсационные блоксополимеры". -Нальчик, КБГУ. -1982.-С. 89-100
13. Микитаев А. К., Мокаева К.З., Таова А.Х., Мусаев Ю.И., Кушбокова З.М., Коршак В.В. Полимеры, содержащие в основной цепи бензимидазольные и пирроновые фрагменты. // Высокомол. соед. - 1984. - Т. А 26, №1.-С.61-63
14. Микитаев А. К., Мусаев Ю.И. Об особенностях реакции нуклеофильного замещения при синтезе полисульфонов на основе 4,4'- дихлордифенилсульфона и бисфенолов различного строения.// Тез. докл. Всесоюзной конференции "Ароматическое нуклеофильное замещение",. - Новосибирск, 1989. -С.110-РЖХИМ.22Ж60.1989
15. Мусаев Ю.И., Афаунова З. И., Мусаева Э. Б. Пирролсодержащие органические соединения в качестве катализаторов отверждения эпоксидных смол. // Тез. докл. II регион, конф-ции "Химии Северного Кавказа - народному хозяйству". - Грозный, 1989. - С. 335.
16. Мусаев Ю.И., Афаунова З. И., Мусаева Э. Б. Органические соединения, содержащие пиррольный цикл, в качестве катализаторов отверждения

- эпоксидных смол // Тез. докл. 3-го Всесоюзного совещания по химическим реактивам, т.3.- Ашхабад, 1989.- С 86. - РЖХим. 5Ж245,1990
17. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Махов А.Г. Изучение кинетики синтеза простых полиэфиров в диметилсульфоксиде // Тез. докл. III Регион, конф-ции "Химики Северного Кавказа - народному хоз-ву". - Нальчик, 1991.-С. 182
 18. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Шериев А.В., Михайлова Н. Кинетика реакции синтеза полисульфонов на основе фенолфталеина. // Вестник КБГУ, сер. химических наук. - Нальчик, 1997. - С. 44-51.
 19. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б. Закономерности высокотемпературной поликонденсации при синтезе полисульфонов в среде апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида //Деп ВИНТИ №1065-В96 от 15.06.98
 20. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б. Анализ данных потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии фенолов и дифенолов в неводных средах.//Электронный журнал "Исследовано в России", 50, 1999 <http://zhurnal.mipt.rssi.ru/articles/1999/050.pdt>
 21. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Емцева Е.В., Сержантова В.Б. Электрохимическое инициирование неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полисульфонов в диметилсульфоксиде // Вестник КБГУ, сер. естественных наук. - Нальчик, 1999.
 22. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б. Кинетические особенности поведения дифенолов и их феноксидных анионов в неводных средах.// Тез. докл. Седьмой Международной конференции по химии и физике олигомеров "Олигомеры- 2000 ". - Москва-Пермь-Черноголовка, 2000. - С.84.
 23. Мусаев Ю.И., Хараев А.М., Мусаева Э.Б. Сравнительный анализ кинетики получения простых ароматических полиэфиров на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилкетона // Тез. докл. Седьмой Международной конференции по химии и физике олигомеров "Олигомеры- 2000 ". - Москва-Пермь-Черноголовка, 2000. - С.83.
 24. Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Зимин А. В. Электрохимическое инициирование процесса синтеза олигомеров простых ароматических эфиров на основе антрахинона в ДМСО // Тез. докл. Седьмой Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров "Олигомеры - 2000". - Москва-Пермь- Черноголовка, 2000. - С.71.
 25. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б. Поведение в неводных средах дифенолов и феноксидных анионов при ионизации, сольватации, а также на разных стадиях процесса синтеза полиарилатов и простых ароматических полиэфиров неравновесной высокотемпературной поликонденсацией. // Тез. докл. научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы", / ГНУ "Центр по композиц. материалам" мин-ва образования РФ. - Москва, 2000. - С. 28

26. Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К. Электровосстановление антрахинона в дифеноксидный анион как метод инициирования реакции синтеза ароматических простых эфиров в диметилсульфоксиде// Тез. докл. научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы", / ГНУ "Центр по композиц. материалам" мин-ва образования РФ. -Москва, 2000. - С. 29.
27. Козлов Г.Б., Мусаев Ю.И., Шустов Г.Б., Бурмистр М.В., Коренько В.А. Кинетика высокотемпературной поликонденсации: влияние температуры синтеза и термодинамического качества растворителя.// Вопросы химии и химической технологии. - 2001. - № 2. - С. 106-109.
28. Kozlov G.V., Musaev J.I. The Fractal Analysis of the Kinetics of High Temperature Polycondensation. // Fractals and Local Order in Polymeric Materials- Nova Science Publishers, Inc.- Huntington, New York. -2001. - P. 175-186.
29. Козлов Г.В., Мусаев Ю.И., Шустов Г.Б., Бурмистр М.В., Коренько В.А. Физический смысл константы Гаммета для реакции поликонденсации бисфенолов с дихлоридами.// Вопросы химии и химической технологии. -2001. - № 1. - С. 105-108.
30. Мусаев Ю.И., Хараев А.М., Мусаева Э.Б., Казанчева Ф.К., Сюсюкина А.В. Синтез полиэфиркетонсульфонформалей.// Тез. докл Десятой международной конференциии студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений".- Казань, 2001. - С. 30.
31. Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б., Хамукова О.С.Получение полипирролов реакцией полигетероциклизации. // Тез. докл. Десятой международной конференции студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений". - Казань, 2001. - С. 33.
32. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хамукова О.С. Получение полипирролов реакцией Б.А.Трофимова.// Вестник КБГУ, сер. химические науки. - Нальчик, 2003. - С.37-38.
33. Мусаев Ю.И., Хараев А.М., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б., Казанчева Ф.К. Особенности реакции получения простых ароматических полиэфиров на основе 4,4'-дихлорбензофенона в ДМСО.// Вестник КБГУ, сер. химические науки. — Нальчик, 2003. — С.43-44
34. Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Жекамухов А.Б., Квашин В.А. Электровосстановление п- бензохинона и антрахинона на фоне раствора тетрабутиламмоний бромида в диметилсульфоксиде // Тезисы пленарных докладов ХУП Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.. - Казань, 2003. - С.494.
35. Кушхов Х.Б., Мусаев Ю.И., Хараев А.М., Жекамухов А.Б., Квашин В.А. Механизм электровосстановления антрахинона в 0,1 М растворе тетра-

бутиламмоний бромида в диметилсульфоксиде. //Электрохимия, 2004. - т.40, № 2. -С.203-207.

36. Авторское свидетельство СССР № 332105, МКИ С 08 G 17/04 Способ получения полиарилатов. / Микитаев А.К., Коршак В.В., Семенова А. И., Куценко Н.И., Мусаев Ю.И., 1600256/23-5; Заявл. 08.12.70; Опубл. 14.03.72, Бюлл. № 10.
37. Авторское свидетельство СССР № 616269, МКИ С 08 G 81/00. Полиарилатобутадиен-изопреновые блоксополимеры, обладающие вибродемпфирующими свойствами// Коршак В.В., Микитаев А.К., Слободник Э.Б., Афаунова З.И., Мусаев Ю.И., Махотлов А.С., Шмоткина Г.А, 2181491/23-05; Заявл. 16.10.75;Опубл. 25.07.78, Бюлл. № 27.
38. Авторское свидетельство СССР №1103525, МКИ С 08 G 73/08. Модифицированные полигидразиды в качестве термостойких электроизоляционных и адгезионных материалов и способ их получения. / Жанказиев М.М., Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., 3494977/23-05; Заявл.01.10.82.
39. Патентное изобретение РФ. № 2223977, МКИ С 08 G 65/40. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения. / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С., 2002125309/04(026780); Заявл.23.09.02.
40. Заявка на патентное изобретение РФ Способ получения полимеров, содержащих в основной цепи пиррольные циклы, и полимеры, получаемые этим способом. /. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С, №2003125099 ст 13.08.03.



В печать 17.03.2004. Тираж 100 экз. Заказ № 4039
Типография КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

№ - 5692