

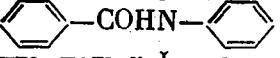
**О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ
В АМИДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ**

*А. А. Федоров, Л. Б. Соколов, М. Л. Златогорский,
В. С. Гречишник, В. И. Прошутинский*

Ранее нами было показано [1, 2], что применение солей металлов при синтезе жесткоцепных ароматических полiamидов в N,N-диметилацетамиде приводит к повышению растворяющей способности среды, и, как следствие, к получению высокомолекулярных полимеров.

В литературе отсутствуют какие-либо данные, описывающие механизм действия солей при синтезе полимеров в амидно-солевых системах.

Вероятно, что увеличение растворимости, а, следовательно, и молекулярного веса полимеров, получаемых в амидно-солевых системах, может быть связано с взаимодействием их с солями, растворенными в органическом растворителе.

В данной работе методом ЯМР высокого разрешения изучали взаимодействие солей металлов (LiCl , LiBr , LiI , LiNO_3 , LiSCN , MgCl_2 , AlCl_3 , SrCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , а также HCl) с бензанилидом  , взятым в качестве модели ароматического полiamида, поли-*n*-фенилентерефталамида (поли-*n*-ФТА)



в растворе N,N-диметилацетамида (DMAA). Полученные результаты сопоставлены с данными по синтезу этого полимера в присутствии тех же солей. Использование модельного соединения обусловлено тем, что поли-*n*-ФТА нерастворим в DMAA даже в присутствии солей.

Обезвоживание солей, а также приготовление растворов их в DMAA проводилось по методикам, описанным ранее [1, 2]. AlCl_3 использовали «безводный очищенный», MgCl_2 обезвоживали по известной методике [3]. Влажность DMAA и приготовленных растворов солей не превышала 0,1% (по Фишеру). Бензанилид получали взаимодействием в DMAA анилина с бензоилхлоридом, предварительно перегнанных в вакуме. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из спирта, т. пл. 163° [4].

Спектры ЯМР протонов снимали на спектрометре ЯМР-5535 на частоте 40 Гц при температуре 25°. Раствор для снятия спектров ЯМР получали сливанием раствора бензанилида в DMAA с раствором соли в таких количествах, чтобы отношение бензанилида — соль было равно 1 : 1. Химические сдвиги протонов измеряли относительно сигнала дистилированной воды, взятой в качестве внешнего эталона. Точность измерения составляла не менее $\pm 0,1$ м. д. (для двух солей — LiI и LiSCN — величина химического сдвига протона амидной группы бензанилида указана с точностью до второго знака, чтобы отметить некоторую разницу в величинах химических сдвигов, вызываемых этими солями. Последнее обстоятельство было подтверждено многократным воспроизведением спектров). Была изучена концентрационная зависимость положения сигнала протона амидной группы бензанилида в DMAA. В пределах ошибок опыта изменение концентрации бензанилида в DMAA не влияло на положение сигнала ЯМР амидной группы.

Зависимость химического сдвига протона амидной группы бензанилида от природы соли в растворе представлена ниже и на рис. 1.

Соль	LiCl	LiBr	LiNO_3	LiSCN	LiI	HCl	ZnCl_2	CaCl_2	SrCl_2	MgCl_2	AlCl_3	
Концентрация соли, моль/л	0	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,58	0,40	0,27	0,13	0,37	0,38

δ, м. д. 5,2 6,4 5,7 5,4 5,23 5,21 5,2 5,2 5,2 5,6 5,9 5,7

Природа соли оказывает существенное влияние на величину химического сдвига протона амидной группы, что свидетельствует о взаимодействии солей с бензанилидом. Нижеследующее позволяет сделать вывод об образовании водородных связей между анионами солей и водородом амидной группы бензанилида. В присутствии большинства солей сигнал ЯМР

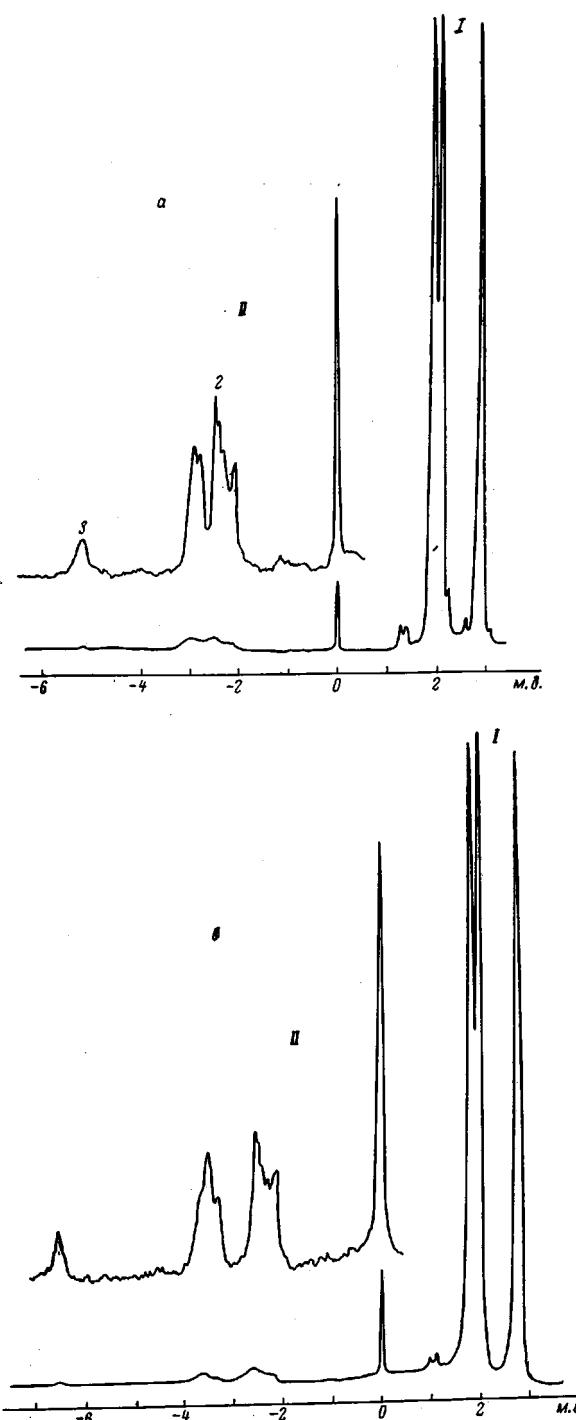
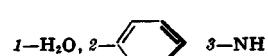
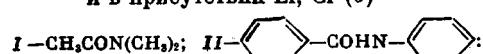


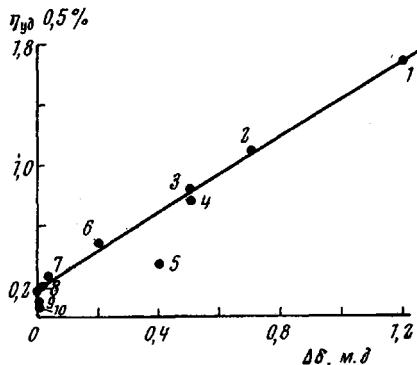
Рис. 1. Спектры ЯМР бензанилида в чистом ДМАА (а)
и в присутствии Li; Cl (б)



протона амидной группы сдвигается в сторону меньших магнитных полей. Такое направление сдвига, как известно [5], характерно для водородной связи. Следует отметить, что при увеличении концентрации соли наблюдается характерное смещение сигнала ЯМР в сторону меньших полей, что также свидетельствует об образовании водородной связи между водородом амидной группы бензанилида и анионами растворенной соли. Впрочем, на

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ного раствора поли-*n*-ФТА в конц. H_2SO_4 (при концентрации соли 0,2 моль/л) от величины химического сдвига протона бензанилида ($\Delta\delta$ — разность химических сдвигов протона в присутствии соли и в чистом ДМАА) в присутствии различных солей:

- LiCl, ² — $MgCl_2$, ³ — LiBr, ⁴ — $AlCl_3$,
- $SrCl_2$, ⁶ — $LiNO_3$, ⁷ — $LiSCN$, ⁸ — LiI,
- ⁹ — $CdCl_2$, ¹⁰ — $ZnCl_2$.



это же указывает и сама величина химического сдвига, что позволяет отбросить предположение о значительном влиянии катионов через несколько промежуточных атомов в случае их присоединения к атому кислорода амидной группы бензанилида.

Анионы располагаются по своему влиянию на величину химического сдвига протона амидной группы в следующий ряд: $Cl^- > Br^- > NO_3^- > SCN^- > I^-$. В таком же порядке анионы располагаются и по своему влиянию на растворимость бензанилида в ДМАА. Данные о влиянии солей лития ($c_{соли} = 1$ моль/л) на растворимость бензанилида в ДМАА приведены ниже.

Соль	— LiCl	LiBr	LiNO ₃	LiI
Растворимость бензанилида г/100 мл	49,4	65,0	57,8	51,4

Следовательно, повышение растворимости бензанилида в амидно-солевых системах связано с образованием водородных связей анионами солей с протоном амидной группы бензанилида и зависит от прочности этих связей.

Однако на величину химического сдвига протона — NHOC-группы бензанилида существенное влияние оказывают также и катионы. Это можно объяснить, очевидно, разной прочностью связей, образуемых сольватированными катионами с анионами, связанными с водородом бензанилида. Вероятно, взаимодействие сольватированных катионов со связанными анионами в некоторых случаях более сильное, чем взаимодействие бензанилида с ДМАА посредством водородных связей. Этим можно объяснить возрастание растворяющей способности растворителя при введении в него солей.

При сопоставлении приведенных данных с данными по электроотрицательности атомов [6]: Cl (3,1), Br (2,9), SCN (2,8), I (2,6), H (2,15), Zn (1,6), Cd (1,7), Al (1,5), Mg (1,2), Li (0,95) можно обнаружить связь между ними. В ряду галогенов атом хлора, имеющий большую электроотрицательность, вызывает наибольший химический сдвиг протона (см. соли лития), в то время как для атомов металлов и водорода наблюдается обратная зависимость величин химического сдвига протона амидной группы от электроотрицательности.

Полученные результаты по влиянию природы соли на величину химического сдвига протона амидной группы бензанилида были сопоставлены с молекулярными весами (удельными вязкостями) поли-*n*-ФТА, полученного в ДМАА в присутствии тех же солей (рис. 2). Из рис. 2 видно, что,

чем больший химический сдвиг протона вызывает анион или катион, тем выше молекулярный вес полимера, получаемого в их присутствии. Следует также отметить, что почти все точки (как для катионов, так и для анионов) ложатся на одну прямую. Из всего сказанного можно сделать вывод, что введение в ДМАА некоторых солей приводит к увеличению взаимодействия растворителя с полимером и тем самым способствует получению более высокомолекулярных полимеров. О качестве растворителя, т. е. о силе этого взаимодействия, можно судить, как это видно из приведенных данных, по величине химического сдвига протона амидной группы. Действительно, в присутствии LiI химического сдвига протона — NHOC-группы не наблюдается, что, по-видимому, свидетельствует о слабой связи I⁻ с протоном, и при синтезе полимера в ДМАА, содержащем эту соль, увеличения молекулярного веса не происходит. Литий хлористый, вызывая наибольший химический сдвиг протона бензанилида, приводит при синтезе к наибольшему возрастанию вязкости. Хлориды цинка и кадмия, добавление которых к раствору бензанилида не приводят к изменению химического сдвига протона, при синтезе поли-*n*-ФТА не только не вызывают увеличения молекулярного веса полимера, но даже снижают его.

Выводы

1. Методом ЯМР высокого разрешения исследовано взаимодействие солей металлов с бензанилидом в растворе N,N-диметилацетамида. Показано, что природа соли сильно влияет как на величину химического сдвига протона амидной группы бензанилида, так и на его растворимость. Полученные результаты могут быть объяснены образованием в растворе водородной связи между анионами солей и протоном амидной группы.

2. Показана корреляция величин химических сдвигов протонов амидной связи, вызываемых различными солями, с молекулярными весами поли-*n*-фенилентерефталамида, синтезированного в ДМАА в присутствии этих же солей.

Владимирский научно-исследовательский институт
синтетических смол
Пермский государственный университет

Поступила в редакцию
19 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.
2. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, И. Г. Лукьяненко, Высокомолек. соед., Б11, 129, 1969.
3. А. Вигсл, Angew. Chem., 52, 151, 1939.
4. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1949, 1.
5. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
6. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд-во СО АН СССР, 1962.

УДК 541.64:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИЮ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА И ФОСГЕНА

О. В. Смирнова, Э. Хорват, И. П. Лосев

В предыдущих сообщениях [1—4] были приведены результаты исследований влияния ряда факторов на реакцию образования поликарбоната, получаемого методом межфазной поликонденсации 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана (диана) и фосгена. Целью данной работы является выяснение зависимости величины молекулярного веса и выхода поликарбоната (ПК) от природы применяемого растворителя.