

Авторы благодарят Е. Л. Вулаха за предоставление образцов ди-хлорангидрида дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой кислоты.

### Выводы

1. Исследована кинетика термического разложения ряда ароматических полиамидов с кислородным мостиком в цепи. Показано, что наибольшей термической устойчивостью обладают поли-4,4'-дифенилоксидтерефталамид и поли-*n*-фенилен-4,4'-дифенилоксидамид, а наименшей — поли-4,3'-дифенилоксидтерефталамид.

2. Изучена кинетика гидролитической устойчивости некоторых полимеров этого ряда и проведена оценка устойчивости эфирной связи в цепи ароматических полиамидов.

3. Исследована термоокислительная деструкция ряда ароматических полиамидов с кислородным мостиком в цепи. Установлено, что введение  $\text{SO}_2$ -группы в аминный фрагмент макромолекулы повышает ее устойчивость к окислению.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
4 I 1971

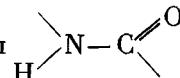
### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., А12, 610, 1970.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
3. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерий, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., А12, 2270, 1970.
4. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
5. М. И. Гугеншвили, Б. Э. Давыдов, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1703.

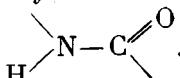
УДК 541.64 : 542.954

### О ПРИРОДЕ СОПРЯЖЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ

*В. К. Беляков, Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий,  
Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов*

Известно, что электронное облако амидной группы  имеет

$\pi$ -электронную составляющую. Поэтому можно предположить, что в ароматических полиамидах амидная группа не прерывает сопряжения, а участвует в  $\pi$ -электронных внутримолекулярных взаимодействиях. Ранее нами [1] и авторами работы [2] при изучении ароматических и ненасыщенных полиамидов методом ЭПР было показано, что последние проявляют свойства полимеров с системой сопряжения (ПСС). В этих работах полученные результаты были объяснены с позиции участия в сопряжении

амидных групп в амидной тautомерной форме  . Указанное

предположение, по-видимому, нельзя считать единственным. Действительно, амидные группы могут участвовать в сопряжении в виде изоамид-

ных (имидольных) форм —  $N=C\begin{array}{c} OH \\ \backslash \\ \backslash \end{array}$ . В настоящее время экспериментальное доказательство наличия изоформы амидной группы не является однозначным [4], однако следует заметить, что экспериментальные работы в этом направлении проводились на амидах с алкильными заместителями [4], в которых, по-видимому, очень мала вероятность существования изоформ. Доля последней может существенно повыситься в ароматических амидах за счет выигрыша в энергии вследствие сопряжения с ароматическими кольцами. Еще большую выгодность, а значит, и вероятность изоформы можно ожидать в ароматических полиамидах. Для количественной оценки роли сопряжения в указанных соединениях мы сочли необходимым привлечь результаты квантово-химических расчетов, выполненных нами специально. В настоящем сообщении приведены эти результаты и предпринята попытка установить специфические свойства ароматических полiamидов как ПСС.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования явился ряд ароматических полiamидов (табл. 1), полученных методом низкотемпературной поликонденсации в растворе диметилацетамида [5].

Все соединения, кроме 7—12, получены из химически чистых мономеров: полимеры 7—12 получены из диаминов, дополнительно очищенных сублимацией в вакууме. После сублимации диамины были бесцветными и не содержали парамагнитных центров (ПМЦ).

Все поли-*n*-фенилентерефталамиды (ПФТА) были синтезированы в растворе диметилацетамида с LiCl; с целью выяснения влияния LiCl на результаты были проведены контрольные опыты. Для исследования влияния молекулярного веса полимера на концентрацию ПМЦ в нем был получен ряд низкомолекулярных ПФТА. Понижение моле-

Таблица 1

Результаты исследования поламидов и модельных соединений методом ЭПР и УФ-спектроскопии\*

Соединение, №	Строение молекулы	$\eta$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{мкм}$	$n \cdot 10^{16}, \text{спин/с}$
1		—	276	—
2		—	304	—
3		—	300	—
4	$\left[ -HN-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_m$	0,88	280	4,6
5	$\left[ -HN-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_m$	0,58	300	8,2
6	$\left[ -HN-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_m$	1,22	305	9,2
7	$\left[ -HN-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_m$	1,27	325	16,0
8		0,35	325	12,3
9		0,14	318	5,6
10		0,04	314	2,2
11 **		1,27	325	24,6
12 **		1,27	325	25,7

\*  $\lambda_{\text{макс}}$  — длинноволновая полоса в электронных спектрах поглощения (растворитель — конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );  $n$  — концентрация парамагнитных центров;  $\eta$  — удельная вязкость растворов полимеров в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (концентрация 0,5 г/100 мл).

\*\* Образцы получены осаждением из разбавленного раствора в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  полимера 7 водой и этиленгликолем соответственно.

кулярного веса достигали увеличением количества дихлорангидрида терефталевой кислоты больше эквимольного.

Аморфизацию полимеров проводили быстрым осаждением из разбавленных растворов. ПФТА не удалось получить в аморфном состоянии, однако степень кристалличности их заметно поникалась. Фазовое состояние полимеров оценивали по рентгенограммам, полученным на дифрактометре УРС-50 ИМ.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А.

Концентрацию ПМЦ измеряли на ЭПР-спектрометре РЭ-1301.

Квантово-химические расчеты молекул проводили в рамках полуэмпирического метода Паризера — Парра — Попла [6,7]; подробности расчета приведены в [8].

### Результаты и их обсуждение

Спектры ЭПР исследованного ряда полимеров представляют собой одиночные симметричные линии шириной 8—12 э с g-фактором свободного электрона (рисунок). Сигнал сохраняется как в растворе, так и после переосаждения полимера. Прогрев полимеров до 300° не приводит к понижению концентрации ПМЦ. При увеличении молекулярного веса полимера наблюдается возрастание концентрации ПМЦ (табл. 1). Таким образом, наблюдаемые сигналы ЭПР по своей природе аналогичны таковым для полимеров с системой сопряжения, таких как полифенилен [9], полиазофенилен [10] и др.

Об удлинении участков сопряжения при увеличении молекулярного веса полимера свидетельствуют также УФ-спектры исследованных соединений (табл. 1), в которых наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения, принимаемый за меру сопряжения.

Предстояло выяснить, в какой из таутомерных форм (амидной или изоамидной) находятся амидные группы при образовании цепи сопряжения в ароматических полиамидах. Экспериментальным подтверждением наличия изоамидных форм могло бы быть увеличение концентрации ПМЦ в образцах с повышенной влажностью по сравнению с тщательно высушеными, ибо известно [11], что в увлажненных образцах вероятность изоформы повышается. Однако указанного увеличения концентрации ПМЦ в исследованных полимерах нами обнаружено не было.

Поставленную задачу мы пытались решить с помощью результатов квантово-химического расчета, приведенных в табл. 2.

Если принять батохромность длинноволнового поглощения за меру сопряжения в исследуемых системах, то необходимо сделать вывод о том, что амидная группа и в амидной, и в изоамидной формах сопрягается с ароматическими фрагментами молекулы, причем в изоформе значительно сильнее. Тем не менее, этот факт еще не означает, что свойства ароматических полиамидов как ПСС обусловлены наличием изоамидных структур. Использование рассчитанных характеристик молекул показывает (табл. 2), что для всех исследованных соединений амидная форма выгоднее изоамидной, причем энергетическая выгода амидных форм существенно увеличивается при переходе к ди-, три- и тетрамерам, достигая при этом величины 3,2 э. Это означает, что даже при самой грубой оценке относительная концентрация изоамидных форм не превышает 10<sup>-13</sup>. Учет σ-электронов дополнительно увеличивает выгода амидных форм [8].

Из полученных в расчетах энергий длинноволновых электронных переходов  $E_{0-1}$  и их сил осцилляторов  $f_{0-1}$  можно заключить, что в алифатических амивах длинноволновое поглощение для обеих таутомерных форм идентично как по положению, так и по интенсивности полос \*.

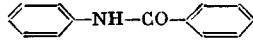
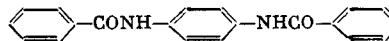
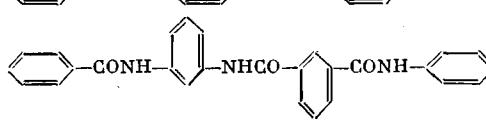
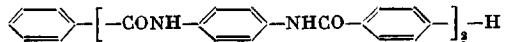
\* Видимо, этим обстоятельством объясняется противоречивость суждений о строении алифатических амидов, сделанных на основании данных УФ-спектроскопии [4].



Спектр ЭПР  
поли-*n*-фе-  
нилентере-  
фталамида

Таблица 2

Значения связевых энергий  $E_{\pi b}$  энергий длинноволновых электронных переходов  $E_{0-1}$  и их сил осцилляторов  $f_{0-1}$  для амидных и изоамидных форм олигомерных ароматических амидов

Строение молекулы	$E_{\pi b}, \text{ эв}$		Амид		Изоамид	
	амид	изоамид	$E_{0-1}, \text{ мкм}$	$f_{0-1}$	$E_{0-1}, \text{ мкм}$	$f_{0-1}$
Alk-NH-CO-Alk	4,908	4,036	172	0,570	171	0,597
	26,327	25,520	261	0,446	302	0,841
	42,603	40,976	280	0,610	345	1,293
	58,870	56,441	285	0,489	359	1,675
	58,913	—	263	0,412	—	—
	75,145	71,899	286	0,907	368	2,213

В арилалифатических амидах наблюдается батохромный сдвиг, несколько больший у изоформы. Другими словами, в арилалифатических амидах, в отличие от алифатических, таутомерные формы становятся спектрально различными. Еще большее различие в спектрах таутомеров должно наблюдаться в случае полностью ароматических амидов — в бензанилиде и его ди-, три- и тетрамерах ( $\Delta\lambda \simeq 80$  мк). Это означает, что методом УФ-спектроскопии изоамидные формы ароматических амидов можно было бы зафиксировать. Однако никаких следов поглощения в длинноволновой области обнаружено не было, хотя чувствительность метода позволяла определить изоамидные группы в концентрации  $5 \cdot 10^{-4}$  от концентрации амидных.

Наблюдаемый в ароматических полиамидах ЭПР-сигнал тем более не может быть объяснен наличием изоформы, поскольку для возникновения парамагнитных центров участки сопряжения должны охватывать несколько мономерных звеньев, а значит относительная концентрация таких участков не может быть выше  $10^{-12} — 10^{-16}$ . При этом абсолютная концентрация ПМЦ, связанных с изоамидными формами, не может превышать  $10^6$  спин/г, что значительно ниже чувствительности современных ЭПР-спектрометров.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об участии амидных связей в общей цепи сопряжения полимерной молекулы и опровергают существующее мнение [3] о том, что парамагнетизм полиамидных систем связан с наличием в них изоамидных структур.

Следует заметить, что расчеты проведены нами для гипотетических изолированных макромолекул, имеющих плоскостное строение. Данные работы [1] свидетельствуют о том, что реальные макромолекулы ПФТА укладываются в виде плоского зигзага. Следовательно, рассчитанные молекулы близки по своему электронному строению к реальным. Однако специфика конденсированного состояния высокомолекулярных соединений приводит к тому, что эффективность сопряжения по цепи может изменяться в зависимости от ряда факторов (условий получения, осаждения и пр.), изменяющих характер надмолекулярной организации полимеров. При этом требование плотной упаковки часто предполагает такую укладку макроцепей, при которой осуществляется минимальное перекрывание  $\pi$ -орбиталей. Особенно сильно это проявляется в кристаллических областях полимера. Поэтому аморфизацию полимера (или хотя бы понижение степени его кристалличности) должна сопровождаться увеличением концентрации ПМЦ в нем [12]. И, действительно, данные табл. 1 (соединения 7, 11, 12) подтверждают справедливость этого утверждения.

Казалось бы, наличие в цепи макромолекулы полиамида *мета*-замещенного ароматического фрагмента должно приводить к нарушению сопряжения по цепи. Однако экспериментальные результаты (соединения 4, 6, табл. 1) и расчетные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что даже в поли-*m*-фениленизофталамиде участки сопряжения охватывают больше одного мономерного звена.

## Выводы

1. Проведено ЭПР и УФ-спектроскопическое исследование, а также выполнены квантово-химические расчеты некоторых ароматических полиамидов и их низкомолекулярных аналогов. Подтверждена принадлежность ароматических полиамидов к полимерам с системой сопряжения.

2. Показано, что в образовании системы сопряжения амидные группы участвуют не в изоамидной, а в амидной таутомерной форме.

## ЛИТЕРАТУРА

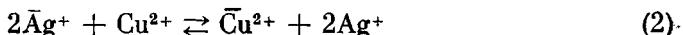
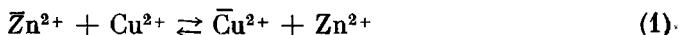
1. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., А11, 1491, 1969.
  2. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, А. Е. Преснов, Г. М. Карпачева, Высокомолек. соед., Б9, 508, 1967.
  3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
  4. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, Ж. общ. химии, 31, 1720, 1961.
  5. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
  6. R. Pariser, R. G. Ragg, J. Chem. Phys., 21, 466, 767, 1953.
  7. J. A. Popple, Trans. Faraday Soc., 49, 1375, 1953.
  8. В. А. Кособутский, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структ. химии, 12, 822, 1971.
  9. В. А. Вонсяцкий, Ю. Г. Асеев, В. Н. Касаточкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1954.
  10. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомолек. соед., 4, 662, 1962.
  11. G. Саргепи, J. Chouteau, Compt. Rend., 236, 1354, 1953.
  12. Б. Э. Давыдов, Р. З. Захарян, Г. П. Карпачева, Б. А. Крепель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.
- 

УДК 541.64-386 : 346.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА — ПОЛИСТИРОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

*Б. М. Колесникова, В. Н. Толмачев*

Ранее нами были исследованы кислотные свойства комплексообразующего полимера — полистиролазосалициловой кислоты (ПСАСК), показана возможность поглощения этим сорбентом ионов металлов из растворов [1] и изучена кинетика этих процессов [2]. Цель данной работы — количественная оценка химического сродства ионов меди, цинка и серебра к исследуемому полимеру. Для этого с помощью динамического метода, описанного в [3], были рассчитаны константы равновесия ионообменных реакций



(черта над символом иона означает фазу сорбента). Опыты проводили в аммиачных растворах, содержащих смеси ионов  $Cu^{2+} + Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+} + Ag^+$  с различным соотношением между ионами меди и ионами другого металла в этих смесях: 1 : 9; 1 : 4; 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1; 4 : 1; 9 : 1. Суммарная концентрация ионов оставалась постоянной и равной 0,008 н. Навеска полимера в водородной форме составляла 0,2 г-экв/л.

При определении константы равновесия реакции (1) для пары ионов  $Zn^{2+} + Cu^{2+}$

$$K_{Zn}^{Cu} = \frac{[\bar{Cu}^{2+}] [Zn^{2+}]}{[\bar{Zn}^{2+}] [Cu^{2+}]} \quad (3)$$

были учтены реакции образования аммиачных комплексов этих металлов и решена система уравнений, включающая выражения закона действия масс [3—7] и уравнения материального баланса [8—10] для ионов меди.