

Полученный комплекс инициирует полимеризацию стирола и ММА в органических средах.

ММА и стирол очищали по обычным методикам [5] и перегоняли в вакууме: стирол при $50^{\circ}/14 \text{ tor}$ ($n_D^{20} 1,5458$), ММА при $23^{\circ}/13 \text{ tor}$ ($n_D^{20} 1,4150$).

Персульфат калия очищали двойной перекристаллизацией из бидистиллированной воды, 18-краун-6 получали по методике [6].

Инициирующий комплекс готовили растворением 0,03 M 18-краун-6 в 100 мл метанола и добавлением 0,015 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Полимеризацию осуществляли в растворе метанола в атмосфере аргона при $60 \pm 0,1^{\circ}$. Полимеры очищали переосаждением из хлористого метилена в десятикратный избыток метанола, промывали на фильтре и сушили в вакууме до постоянной массы. В аналогичных условиях, но без краун-эфира полимеризация не наблюдалась.

**Полимеризация метилметакрилата и стирола, инициированная
комплексом 18-краун-6 – персульфат калия
(Растворитель – метанол, 60°)**

Мономер	Концентрация мономера, вес. %	Концентрация комплекса, вес. %	Время реакции, часы	Выход полимера, вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
Стирол	80	3	24	34	25
	50	3			
ММА	80	3	4	80	160
	50	3			

Вязкость бензольных растворов полимеров измеряли в вискозиметре типа Уббе-Лодде при $25 \pm 0,01^{\circ}$. ММ полимеров вычисляли по формулам: $\bar{M}_w = 1,23 \cdot 10^5 [\eta]^{1,52}$ – для полистирола [7] и $\bar{M}_w = 2,676 \cdot 10^5 [\eta]^{1,316}$ – для ПММА [8].

Некоторые свойства полученных полимеров представлены в таблице.

Иркутский институт
органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
5 IX 1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Pederson, J. Amer. Chem. Soc., 89, 7017, 1967.
2. C. L. Liotta, H. P. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2250, 1974.
3. G. W. Gokel, H. D. Durst, Synthesis, 1976, N 3, 168.
4. I. M. Kolthoff, L. S. Guss, D. R. May, A. I. Medalia, J. Polymer Sci., 1, 340, 1946.
5. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 339.
6. G. W. Gokel, D. I. Cram, Org. Syn., 53, 1878, 1973.
7. D. C. Pepper, Scient Proc. Roy. Dubjin Soc., 25, 239, 1951.
8. J. H. Baxendale, S. Bywater, M. G. Evans, Trans Faraday Soc., 42, 237, 1946.

УДК 541.64:543.422.23

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОТОНОВ РЯДА ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ДИАНГИДРИДОВ

Рухина Л. Б., Жубанов Б. А.

Для установления взаимосвязи между химическим строением диангидридов тетракарбоновых кислот и их реакционной способностью в реакции ацилирования аминов при синтезе полиамидокислот и полиимидов используют различные физико-химические методы. В последнее время появились работы, в которых эту задачу решают нахождением кинетических и термодинамических характеристик методом ИК-спектроскопии [1–3] и калориметрии [4].

В настоящей работе для оценки относительной реакционной способности диангидридов трициклоцентетракарбоновых кислот был применен метод ЯМР высокого разрешения

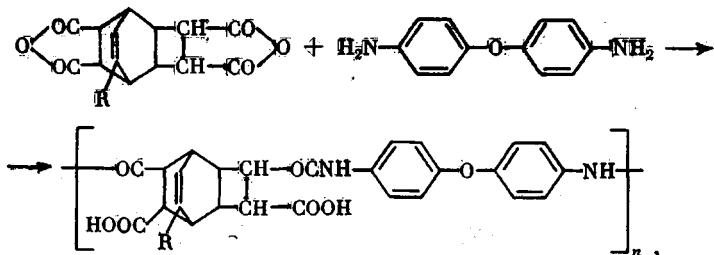
Диангидрид трициклоцентетракарбоновой кислоты (аддукт бензола – АБ) и его производные с заместителями в положении 7 у двойной связи – фтором (АФБ), хлором (АХБ), метилом (АТ), изопропилом (АК), трет.бутилом (АТББ), изо-бутилом (АИББ), гексилом (АГБ), фенилом (АДФ), фенилоксидом (АДФО) – получали по реакции диенового синтеза из малеинового ангидрида, бензола или его гомологов [5]. Диангидриды очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида; они имели константы, соответствующие литературным данным [5]. Ангидрид эндобициклооктендикарбоновой кислоты (БЦОА) перекристаллизовывали из смеси бензол – петролейный эфир, т. пл. 146°. 4,4'-Диаминодифениловый эфир очищали сублимацией; т. пл. 190°. Анилин очищали перегонкой при атмосферном давлении, т. кип. 184°. Полиамидокислоты получали в растворе в диметилсульфоксиде при 25° по известной методике [6].

Анилиды трициклоцентетракарбоновых кислот получали в растворе диметилформамида из анилина и АБ, АФБ, АХБ, АК и АДФО. Строение и состав анилидов подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Спектры ЯМР снимали на спектрофотометре ZKR-60 для 10%-ных растворов в ДМСО с внутренним стандартом тетраметилсиланом. Точность определения химических сдвигов $\pm 0,03$ м.д.

Кинетику циклодегидратации полиамидокислот исследовали хроматографическим методом путем определения количества образующейся воды [7].

Реакцию диангидридов с 4,4'-диаминодифениловым эфиром можно представить схемой



где R: $-Cl$; $-F$; $-CH_3$; $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$; $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; $-C_6H_5$; $-O-C_6H_5$.

Так как исследования проводили для одной реакционной серии и в идентичных условиях, то разница в химических сдвигах определяется лишь структурой диангидридов [8]. На рис. 1 приведены ЯМР-спектры исследуемых полиамидокислот, а в табл. 1 – величины химических сдвигов.

Известно [9], что на величину химического сдвига может оказывать влияние концентрация раствора. Однако изменение концентрации исследуемого раствора от 5 до 15% не приводит к изменению величины химического сдвига, а отражается лишь на интенсивности сигнала.

Для исключения влияния полимерной природы полиамидокислоты на величину химического сдвига протона карбоксильной группы был получен ряд анилидов алициклических тетракарбоновых кислот, величины химических сдвигов карбоксильных протонов которых также приведены в табл. 1.

Диангидриды алициклических тетракарбоновых кислот имеют несимметричное строение и обладают ангидридными циклами с различной реакционной способностью [3], так что и протоны карбоксильных групп в полиамидокислотах и анилидах должны быть химически неэквивалентными.

Однако благодаря быстрым обменным процессам электронное окружение неэквивалентных протонов, вероятно, усредняется и они становятся эквивалентными [9—11]. При отсутствии обменных процессов, например, для анилида на основе ангидрида эндобициклооктенкарбоновой кислоты (по структуре соответствующего фрагменту молекулы аддукта бензола) в спектре ЯМР наблюдается узкий сигнал с химическим сдвигом 9,70 м.д. (табл. 1). Сигнал карбоксильных протонов анилидов и полиамидокислот, содержащих фрагменты алициклических тетракарбоновых кислот, представляет собой широкие линии с усредненным состоянием спина протона карбоксильной группы.

Таблица 1

Химические сдвиги δ карбоксильных протонов полиамидокислот и анилидов, ширина линии $\Delta f_{0.5}$, константы скорости образования полиамидокислот и индукционные константы заместителей σ_1

Диангидрид	Полиамидокислота		$k_2 \cdot 10^3$, л·моль/сек (25°) [4]	Анильд		σ_1 [13]
	δ , м. д.	$\Delta f_{0.5}$, Гц		δ , м. д.	$\Delta f_{0.5}$, Гц	
АБ	9,76	11,5	4,10	9,75	6,5	
АХБ	9,87	15,5	27,8	9,86	8,5	0,47
АФБ	9,83	13,0	22,1	9,83	8,0	0,52
АТББ	9,60	14,0	0,79	—	—	—
АИББ	9,63	15,5	1,44	—	—	—
АК	9,65	16,0	1,86	9,70	11,5	-0,07
АДФО	9,80	17,0	—	—	—	0,38
АДФ	9,72	14,5	—	—	—	0,10
АТ	9,78	15,0	—	9,76	7,5	-0,05
АГБ	9,62	14,5	—	—	—	—
ВЦОА	—	—	—	9,70	4,5	—

Анализ данных табл. 1 показывает, что величина химического сдвига практически не зависит от того, является ли исходная амидокислота низкомолекулярной или полимерной. Во всех случаях наблюдается корреляция между электроотрицательностью заместителя и химическим сдвигом. Наиболее сильное смещение химического сдвига наблюдается для структур, содержащих в своем составе заместители с ярко выраженным отрицательным индуктивным эффектом. При замене водорода в аддукте бензола на алкильные группы (положительный индуктивный эффект), напротив, происходит смещение химического сдвига в сторону слабых полей.

Известно, что во многих случаях наблюдается линейная зависимость между химическим сдвигом протонов и константами Хамметта и Тафта, характеризующими влияние заместителей на реакционную способность активного центра [12]. При построении зависимости химического сдвига карбоксильных протонов полиамидокислот от константы σ_1 , полученных для заместителей в положении 4 для бицикло-(2,2,2)-октан-1-карбоновых кислот [13], наблюдается линейная зависимость (рис. 2, кривая I). Так как существует корреляция между химическим сдвигом и индукционными константами заместителя, то в уравнение Хаммета $\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma_1$ вместо индукционной константы заместителя, вероятно, можно подставить величину,

пропорциональную ей, т. е. химический сдвиг, тогда $\lg \frac{k}{k_0} = \rho \delta$, где k —

константа скорости замещенного соединения и k_0 — константа скорости незамещенного соединения. Построение зависимости величины химического сдвига от логарифма отношения констант скоростей реакции синтеза полиамидокислот, полученных при кинетических исследованиях [4], показало, что между этими величинами наблюдается достаточно четкая линейная зависимость (рис. 2, кривая II). Тангенс угла наклона дает значение

ние ρ — константы, характерной для данной реакции и являющейся мерой чувствительности этой реакции к изменению в заместителе; ρ для данной реакции равна 0,65. Такое значение свидетельствует об ускорении реакции при уменьшении электронной плотности на реакционном центре [13].

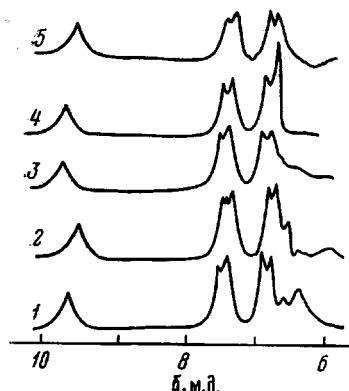


Рис. 1

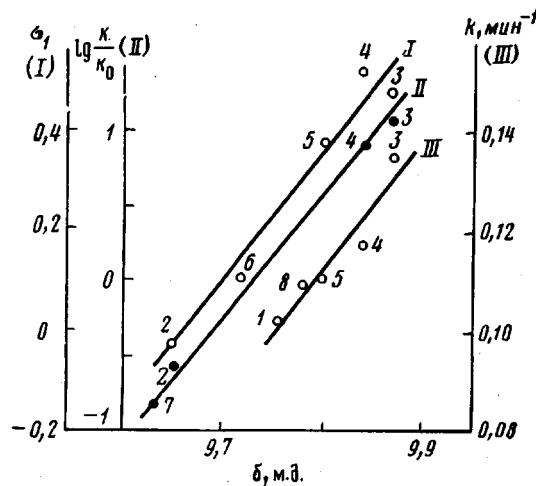
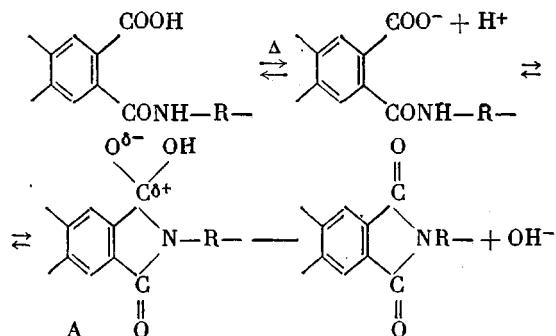


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины химического сдвига карбоксильных протонов полиамидокислот от индукционной константы заместителя (I), логарифма отношения констант скоростей образования полиамидокислот при 25° (II) и константы скорости циклодегидратации при 200° (III)

1 – АБ, 2 – АК, 3 – АХБ, 4 – АФБ, 5 – АДФО, 6 – АДФ, 7 – АТББ, 8 – АТ

Как было установлено рядом авторов [14], механизм образования полилимидов при полициклодегидратации полиамидокислот включает в себя стадию ионизации карбоксильной группы и образование и распада промежуточного комплекса A.



Следовательно, чем большие частичный положительный заряд δ^+ на карбонильном углероде, тем более сильной является кислота и тем с большей скоростью будет идти образование имидного цикла.

В табл. 2 приведены данные кинетических исследований циклодегидратации полиамидокислот, полученных хроматографическим методом при низких степенях завершенности реакции и рассчитанные по уравнению реакции первого порядка. Из данных табл. 2 видно, что скорость образования имидного цикла в полиамидокислотах в зависимости от природы диангидрида убывает в следующем ряду: АХБ > АФБ > АДФО > АТ > АБ.

При построении зависимости констант скоростей реакции циклодегидратации от величины химического сдвига карбоксильных протонов полiamидокислоты (рис. 2, кривая III) наблюдается линейная зависимость.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод, что природа заместителя в диангидридной компоненте оказывает влияние на кинетические параметры как реакции образования полиамидо-

Таблица 2

Кинетические параметры реакции циклодегидратации полiamидокислот на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и диангидридов трициклоцентетракарбоновых кислот

T, °C	<i>k</i> (мин ⁻¹) для диангидридов				
	АБ	АФБ	АХБ	АТ	АДФО
200	0,096	0,115	0,135	0,109	0,110
210	0,142	0,149	0,184	0,144	0,143
230	0,193	0,198	0,264	0,193	0,195
240	0,239	0,255	0,368	—	0,287

кислот, так и циклодегидратации. Величина химического сдвига карбоксильных протонов полiamидокислот достаточно характеристична и коррелирует с реакционной способностью диангидридов при проведении реакции в идентичных условиях.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
10 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, И. А. Адррова, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., А16, 2081, 1974.
2. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 220, 362, 1975.
3. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Высокомолек. соед., Б17, 560, 1975.
4. Б. А. Жубанов, В. А. Соломин, П. Е. Мессерле, Н. Г. Аветисян, В. Д. Моисеев, Высокомолек. соед., А19, 2500, 1977.
5. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, О. А. Алмабеков, Д. К. Салтыбаев, Acta chim. Acad. scient. hung., 81, 323, 1974.
6. И. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
7. Н. П. Любченко, Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, Е. М. Имашев, Вестник АН КазССР, 1975, № 3, 52.
8. Б. А. Жубанов, Л. Б. Рухина, П. Е. Мессерле, Высокомолек. соед., Б18, 544, 1976.
9. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
10. А. И. Колычов, Б. А. Ершов, Ядерный магнитный резонанс в органической химии, Изд-во Ленинградского ун-та, 1968.
11. А. И. Резвухин, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в исследовании структуры органических соединений, Новосибирск, 1969, стр. 28.
12. Ю. Н. Молик, Т. В. Лешина, В. П. Мамаев, Докл. АН СССР, 163, № 2, 1965.
13. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.
14. I. A. Kreuz, A. L. Endrey, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.