

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 10

УДК 541.64 : 543.422.23

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТОЯНИЯ ЛИОФИЛЬНЫХ СОЛЕЙ В РАСТВОРАХ ПОЛИАМИДГИДРАЗИДОВ

Митченко Ю. И., Бронштейн Л. М., Жиздюк Б. И.,
Чеголя А. С.

Методом ЯМР исследован характер молекулярных взаимодействий, осуществляемых LiCl в растворах полиамидгидразидов в аprotонных амидных растворителях. Отмечено, что вводимая соль преимущественно взаимодействует с полимерной молекулой. Установлено, что для полимерного раствора соль при осуществлении основных молекулярных контактов находится в виде ионной пары. Показано, что взаимодействие соли с полимерной молекулой определяется соотношениями в силах диполя растворителя и ионной пары и диполя растворенной молекулы, который связан со структурой макромолекулы и свойствами растворителя.

Проблема молекулярных взаимодействий в растворах жесткоцепных полимеров весьма актуальна, ибо использование растворов является практически единственной возможностью как синтеза, так и переработки этих полимеров в изделия с уникальными свойствами. В работах [1-3] показано, что введение лиофильных солей увеличивает растворяющую способность аprotонных растворителей и оказывает сильное влияние на условия синтеза ароматических полимеров. Однако многие вопросы, касающиеся механизма молекулярных взаимодействий в этих системах, по-прежнему остаются неизученными.

На примере растворов полиамидгидразида (ПАГ)

гидразида-*n*-аминобензойной кислоты (ГАБК), модельного соединения

в различных аprotонных растворителях (*N,N'*-диметилакетамиде (DMA), *N,N*-диметилформамиде (ДМФ), гексаметилфосфортириамиде (ГМФТА), *N*-метилпирролидоне (МП), диметилсульфоксиде (ДМСО) с добавками LiCl) при помощи метода ЯМР изучен механизм молекулярного взаимодействия лиофильных солей в полимерных растворах.

Исследуемый ПАГ получен методом низкотемпературной поликонденсации, молекулярная масса $2 \cdot 10^4$. Методы получения полимера и модельных соединений описаны ранее [4]. Растворители сушили и очищали вакуумной перегонкой; LiCl прокаливали. Измерения вязкостных характеристик полимерных растворов 0,10%-ной концентрации приведены на капиллярном вискозиметре Уббелоде в стандартных условиях. В некоторых случаях для сравнения приведены результаты исследований растворов поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА) с $M = 11,2 \cdot 10^4$.

Спектры ЯМР ^1H 8%-ных растворов записаны на приборе ПС-100 (рабочая частота 100 Mgc) при комнатных условиях. Химические сдвиги δ линий спектра ЯМР определены относительно внутреннего стандарта (ГМДС).

Так же как для ПФИА [1], для ПАГ вводимые соли оказывают разностороннее влияние как в процессе синтеза, так и растворения полимера.

Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости ПАГ от содержания LiCl в реакционном растворе

Рис. 2. Зависимости хим. сдвиги протонов групп NH_2 и NH в ГАБК от содержания LiCl:

1—5 — гидразидные группы, 6—10 — аминогруппы, 11—15 — NH-группы, 5, 7, 13 — растворы ГАБК в ДМФ, 3, 9, 14 — в МП, 2, 8, 12 — в DMA, 1, 6, 11 — в ДМСО, 4, 10, 15 — в ГМФТА

Рис. 3. Зависимости ширины линии ЯМР-протонов аминогруппы (1—3), NH_2 (4—6) и NH (7, 8) протонов гидразидной группы от содержания LiCl для растворов ГАБК в DMA (1, 4, 7), ГМФТА (2, 5), ДМСО (3, 6, 8)

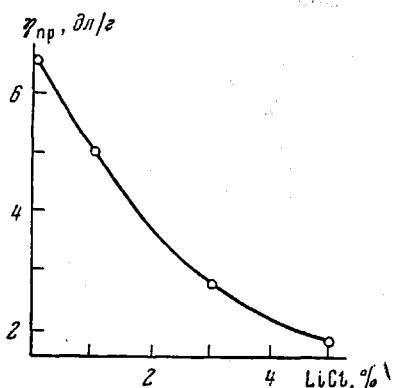


Рис. 1

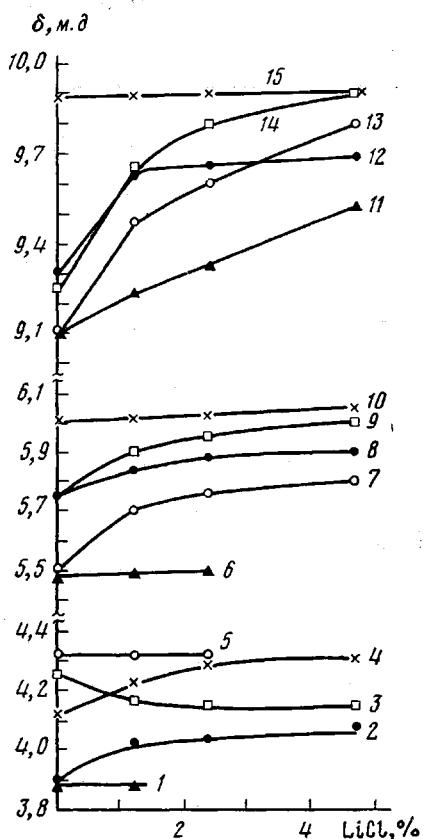


Рис. 2

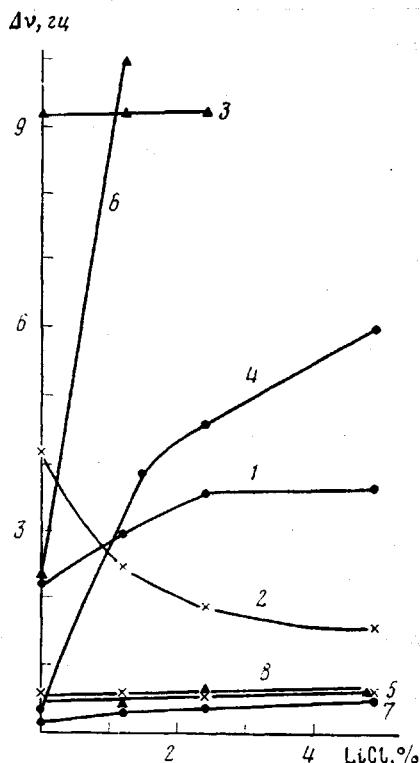


Рис. 3

Так, например, если в чистом DMA высущенный ПАГ практически не растворяется, то в присутствии 2,8 г/дл LiCl можно получить 5%-ные растворы полимера. В то же время введение LiCl в ДМСО не способствует увеличению растворимости ПАГ. Однако в обеих системах для полимеров одинаковой молекулярной массы введение LiCl увеличивает вязкость растворов.

Явное влияние соли на молекулярную массу синтезируемого полимера подтверждает рис. 1, где представлена зависимость приведенной вязкости ПАГ от содержания LiCl в реакционном растворе.

Еще более проблема усложняется тем, что полимерный раствор с солевыми добавками является многокомпонентной системой. Это ограничивает возможности получения прямой информации о характере действия солей, поэтому целесообразно использовать некоторые модельные подходы, позволяющие оценить главные механизмы действия лиофильных солей как при синтезе полимера, так и в растворе.

Растворы ГАБК. Взаимодействие солей с хлорангидридной компонентой в процессе синтеза ароматических соединений изучали в работе [5], поэтому целесообразно рассмотреть действие соли лишь на гидразидную компоненту. На рис. 2, 3 и в таблице представлены параметры ЯМР-спект-

Характеристики растворов ГАБК с LiCl

Растворитель	Диапазон изменений величин δ , м. д			Диапазон изменения ширины линии, гц		Донорные числа	Акцепторные числа	Диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент μ , D	Изменение различий в хим. сдвигах $\Delta\delta$ аминных и гидразидных групп при введении LiCl
	NH	NH ₂ (гидр.)	NH ₂ (амин.)	NH ₂ (гидр.)	NH ₂ (амин.)					
ДМФ	0,70	0,30	—	3,0	3,3	26,6	15,5	36,7	3,25	0,3
МП	0,67	0,25	0,10	2,4	3,6	27,3	13,3	36,3	4,20	0,3
ДМА	0,40	0,15	0,18	5,6	1,59	27,8	13,6	37,8	3,79	0
ДМСО	0,43	—	—	7,6	0,1	29,8	15,5	48,9	3,90	0
ГМФТА	0,03	0,04	0,18	0,1	(-2,4)	38,8	10,6	30,0	5,54	-0,2

тров и некоторые физико-химические характеристики исследуемых растворителей. Из этих данных видно, что вводимая соль оказывает влияние на все протонсодержащие группы ГАБК и характер этого влияния сильно зависит от используемого растворителя.

В соответствии с работой [2], лиофильные соли в растворе находятся только в диссоциированном состоянии. При этом влияние анионов и катионов определяется донорно-акцепторными свойствами растворителя. Исходя из величины донорного числа растворителя, наиболее сильное взаимодействие катион соли должен осуществлять с ГМФТА и наиболее слабое — с ДМФ. Это означает, что свободные анионы или комплексы катион — растворитель должны были бы оказывать наиболее сильное влияние в растворах ГМФТА. Однако наблюдаемые значения хим. сдвигов не подтверждают этого.

Это дает основание полагать, что кроме свободных ионов существуют и другие факторы, влияющие на изменения хим. сдвигов. Одним из них, по-видимому, является процесс образования ионных пар солями в аprotонных растворителях [6]. При этом между свободными ионами и ионными парами существует динамическое равновесие.

Еще более разительно влияние вводимой соли проявляется в ширинах линий NH₂-протонов (рис. 3). Следует отметить, что общее уменьшение молекулярной подвижности в системе с введением соли незначительно изменяет ширину линии протонов, как это видно для NH-протонов. Поэтому основным фактором влияния, в предположении полной диссоциации соли, является квадруполь свободного хлор-иона. При этом для ГМФТА, обладающего наименьшим акцепторным числом, влияние свободного иона Cl⁻ на ширину линии ЯМР должно быть наибольшим, а для ДМСО наименьшим. Практически наблюдается обратная зависимость. Это подтверждает, что, так же как и для хим. сдвига, свободные ионы не являются определяющим фактором наблюдаемых изменений ширины линии ЯМР полимерной молекулы. Вероятно, более важны возникающие ионные пары, которые не имеют заряда, но характеризуются дипольным моментом, обусловленным свойствами растворителя. Ранее [7] показано, что в зависимости

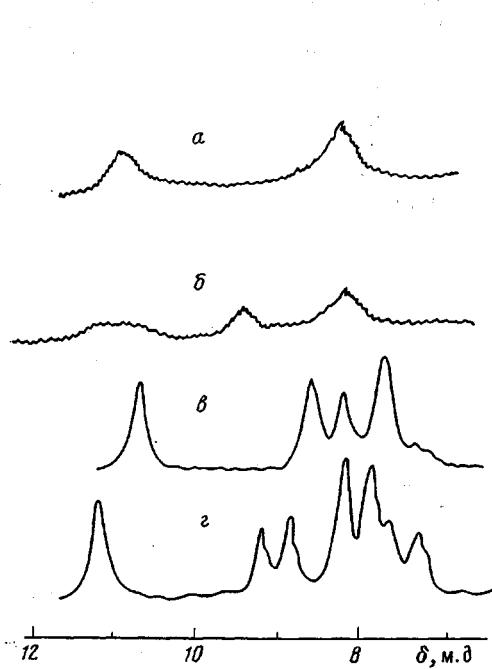


Рис. 4

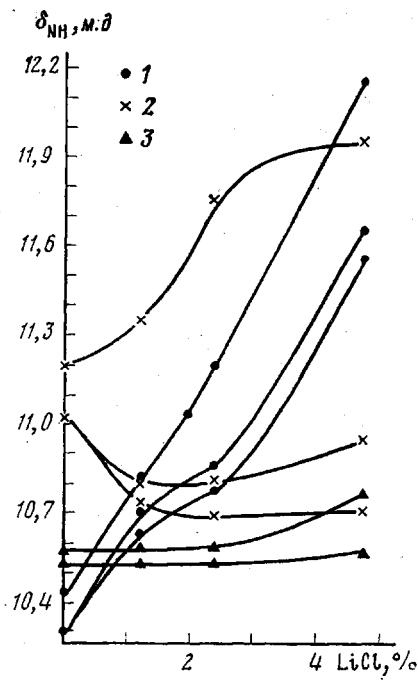


Рис. 5

Рис. 4. Вид спектра ЯМР 10%-ных растворов ПАГ в ДМСО (α) и в ДМСО с 2% LiCl (β), а также 10%-ных растворов ПФИА в DMA (γ) и в DMA с 1% LiCl (δ)

Рис. 5. Зависимости хим. сдвига NH-группы модельного соединения ПАГ от концентрации LiCl для растворов в DMA (1), ГМФТА (2), ДМСО (3)

Рис. 6. Вид спектра ЯМР раствора модельного соединения ПАГ в ГМФТА (а) и в ГМФТА с 5% вес. LiCl (б)

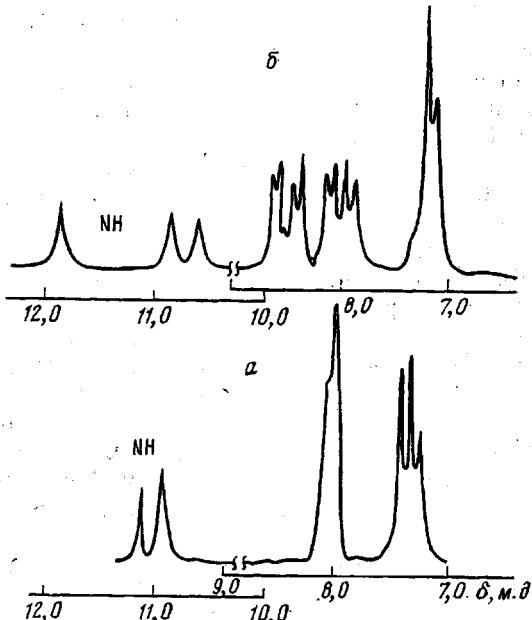


Рис. 6

от вида растворителя стабилизируется заряженная резонансная форма ГАБК также с определенным дипольным моментом. Поэтому в растворе молекулярные взаимодействия будут определяться характером диполь-дипольных вкладов как молекул растворителя, так и диполя резонансной формы ГАБК и диполем ионной пары вводимой соли.

Растворы ПАГ и модельных соединений. Анализ ЯМР-спектров полимерной молекулы (рис. 4) и величин хим. сдвига приводит к одному из

важных выводов о том, что в полимерном растворе соль в основном оказывает воздействие на полимерную молекулу. Аналогичные выводы были сделаны и для растворов ПФИА. Так, для 18%-ного раствора в ДМА хим. сдвиг протонов ДМА при 9%-ной концентрации LiCl равен 1,98 м.д., в то время как для 9%-ных растворов LiCl в чистом ДМА он равен 2,13 м.д., а величина $\delta=1,98$ соответствует 1,8%-ному содержанию LiCl. Из этого ясно, что вводимая соль предпочтительно взаимодействует с полимерной молекулой, в результате чего для полимерного раствора 6,5–7% соли взаимодействует с полимером и только 1,5–2% взаимодействует с растворителем.

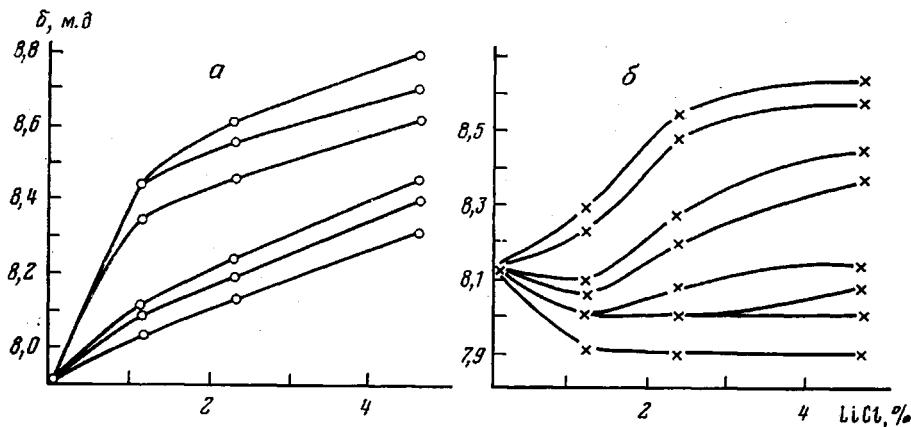


Рис. 7. Изменение хим. сдвигов орто-протонов фенильного ядра модельного соединения ПАГ от содержания LiCl в растворах DMA (а) и ГМФТА (б)

Для модельного соединения (рис. 5 и 6) обращают на себя внимание следующие факты: значительное изменение как вида спектра, так и хим. сдвига (рис. 7) орто-протонов; различие в поведении хим. сдвига NH-протонов, принадлежащих одной и той же гидразидной группе; разный характер изменений величин хим. сдвига NH-протонов амидной и гидразидной групп в различных растворителях.

Эти особенности изменения хим. сдвига и ширины линий так же, как и для растворов ГАБК, свидетельствуют о том, что невозможно объяснить наблюдаемые эффекты в предположении полной диссоциации соли на свободные ионы. Так, например, трудно объяснить, как для растворов в ГМФТА соль, находящаяся в диссоциированной форме, может действовать на протоны амидной группы как деэкранирующий фактор, а на протоны гидразидной группы как экранирующий. Поэтому, так же как для ГАБК, следует полагать, что в данном случае важную роль играет процесс создания ионной пары, а характер молекулярных контактов определяется соотношениями в силе диполя ионной пары растворителя и полимерной молекулы.

Таким образом, есть основания считать, что в рассматриваемых растворах большую роль в осуществлении молекулярных взаимодействий играет соль в форме ионной пары. Для подтверждения этого оценим изменения величины хим. сдвига в предположении различных форм существования соли в растворе.

Вначале оценим изменения хим. сдвига в предположении полной диссоциации соли в растворе. При этом основной вклад следует отнести за счет электрического поля иона. Согласно формуле Бекингема, величина деэкранирования ΔG независимо от вида иона равна $\Delta G = kE - E^2$, где константа $k = -2 \cdot 10^{-12}$. Подставив заряд электрона и используя среднее расстояние иона от протона, равное 3 Å, получим $\Delta G = -1,26$ м.д. Если учесть, что анион способен образовывать водородную связь с NH-группой, то на-

блюдаемый хим. сдвиг при $r=2$ Å равен $\Delta G=-3,88$ м.д. Общий хим. сдвиг составляет величину $\approx 5,0$ м.д. Экспериментально таких сдвигов ни для одного из рассматриваемых аprotонных растворителей не наблюдается.

Теперь оценим вклад в хим. сдвиг, вносимый ионной парой, характерной для неводных растворов солей [6]. Расчеты, проведенные для исследуемых растворов в соответствии с теорией Бьерумма, показали, что критическое расстояние, определяющее возможность образования ионных пар, для растворителей с диэлектрической проницаемостью от 30 до 50 изменяется от 9,2 до 5,5 Å. Учитывая ионные радиусы Li^+ и Cl^- , расстояние минимального сближения определяется равным 2,5 Å. Эта цифра значительно меньше критического расстояния и свидетельствует о том, что в данных растворителях весьма вероятно образование ионных пар.

При этом ионные пары, образуемые симметричными электролитами, не несут электрического заряда, а имеют дипольный момент. Для оценок примем, что заряд диполя равен заряду свободного иона, в действительности он несколько меньше, при этом электростатическое поле пропорционально уже r^{-3} . Тогда для $r=2$ Å $\Delta G=-1,44$ м.д., для $r=3$ Å $\Delta G=-0,38$ м.д. Эти цифры находятся в разумном согласии с экспериментальными хим. сдвигами и служат подтверждением правильности предположения о существовании соли в исследуемых растворах в виде ионных пар.

Поскольку величина поля диполя ионной пары пропорциональна r^{-3} , то NH-протоны гидразидной группы будут находиться в различных полях, что приводит к появлению двух линий NH-протонов по мере увеличения количества LiCl (рис. 6).

Учитывая, что влияние вводимой в раствор соли определяется величиной дипольного момента и константами процесса образования и диссоциации ионной пары, интересно также оценить, какова возможная величина диполя и константы диссоциации ионной пары. Используя величины минимального расстояния сближения ионов и заряда, получим диполь пары $\mu=12,0$ дебаев. Согласно работе [8], дипольный момент ионной пары равен, по крайней мере, половине того момента, которым он обладает при отсутствии деформации зарядов, тогда $\mu\approx 6,0$ дебаев. Эта величина сравнима с дипольными моментами рассматриваемых аprotонных растворителей и свидетельствует о значительной роли диполь-дипольных взаимодействий ионной пары с остальными компонентами полимерного раствора.

Константа диссоциации K ионных пар, согласно работам Фуосса [9], определяется так: $1/K=(4\pi Na^3 e^b)/3000$, где N — число Авогадро, a — минимальное расстояние сближения ионов, $b=[(z_1 z_2) e^2]/(\epsilon k T a)$. Используя для $a=2,49$ Å, получим для $\epsilon=30$ $K=5,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а для диэлектрической проницаемости $\epsilon=50$ $K=6,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Это сравнимо с величиной $K=2,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, определенной из измерений эквивалентной электропроводности [10] для растворов LiCl в метаноле. Согласно работе [6], в этом растворе следует ожидать образование значительного количества ионных пар. Следовательно, и для рассматриваемых растворов LiCl этот процесс весьма вероятен.

Использование модели, в которой лиофильные соли существуют в растворе в виде ионной пары, позволяет объяснить ряд экспериментальных фактов, наблюдавшихся в исследуемых системах.

В полимерном растворе до введения солей молекулы растворенного вещества при взаимодействии с растворителем образуют сольватную «шубу», сила взаимодействия в которой определяется характеристиками взаимодействующих молекул. При введении LiCl образуются ионные пары, которые в той или иной мере нарушают сольватную оболочку полимерной молекулы. Степень возмущения оболочки — сложная функция параметров, отражающих структурные и физико-химические характеристики всех взаимодействующих компонент. Так, например, для DMA и МП возникающий диполь ионной пары достаточно велик, чтобы нарушить сольватную оболочку и оказать прямое воздействие на амидные и гидразидные группы.

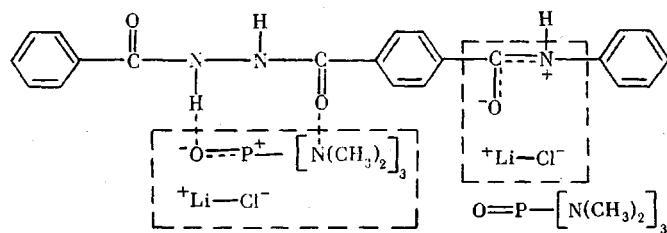
растворенного вещества, что отражается в изменениях их спектров и хим. сдвигов.

Следует также отметить, что сильное диполь-дипольное взаимодействие с ГАБК ионной пары соли создает стерическую и электростатическую блокировку реакционных центров ГАБК, и это ограничивает число молекул дихлорангидрида, способных по кинетической подвижности вступить в контакт с ГАБК. Это, по-видимому, является в некоторых случаях более существенной причиной понижения молекулярной массы синтезируемого полимера (рис. 1), нежели интенсификация побочных реакций в присутствии соли.

В тех случаях, когда более предпочтительным остается взаимодействие полимер — растворитель и возникшие диполи ионных пар не могут нарушить или даже оказать значительное влияние на сольватную оболочку, изменений хим. сдвига растворенной молекулы не наблюдается (например, в ДМСО).

Промежуточным случаем являются растворы в ГМФТА, где в более явной форме проявляются структурные характеристики полимера, определяющие величину диполя отдельных групп полимерной молекулы. В зависимости от величины диполя группы наблюдается как эффект нарушения сольватной оболочки, так и отсутствие нарушения прямого контакта полимер — растворитель. При этом в случае взаимодействия диполя ионной пары соли с сольватной оболочкой их совместное влияние на диполь полимерной молекулы нивелируется. Например, для гидразидной группы ГАБК, для которой более предпочтительно взаимодействие с растворителем, по-видимому, за счет дополнительного водородного связывания, влияние диполя ионной пары мало и подобно тому, что наблюдается для растворов в ДМСО. Для аминогруппы взаимодействие с растворителем слабее, так что более значительно влияние диполя ионной пары, которое понижает эффект действия растворителя, стабилизирующего заряд на NH_2 -группе [7], что увеличивает подвижность вокруг связи $\text{NH}_2-\text{C}_{\text{фенил}}$ и тем самым уменьшает ширину линии ЯМР и способствует изменению хим. сдвига аминогруппы.

Переход к амидной группе модельного соединения еще больше способствует нарушению сольватной оболочки и усилию непосредственного взаимодействия ионной пары с амидной группой. Поскольку диполь ионной пары всегда оказывает деэкранирующее влияние, экспериментально наблюдается деэкранирование NH и *ортого*-протонов фенильного ядра, ближайших к месту контакта ионной пары соли и амидной группы. Для гидразидной группы модельного соединения в ГМФТА так же, как и для ГАБК, ионные пары не нарушают контакта растворенного вещества с растворителем, поэтому характер действия соли определяется суммарным воздействием молекулы растворителя и ионной пары. При этом ослабляется деэкранирующее действие такого объединения, что проявляется в увеличении электронной плотности на отдельных *ортого*-протонах фенильного ядра и уменьшении их хим. сдвига (рис. 7). Этим, по-видимому, можно объяснить одновременность существования деэкранирующего и экранирующего эффекта вводимой соли в растворах в ГМФТА. Схематически эти взаимодействия можно представить в следующем виде:



Таким образом, влияние соли на молекулярные взаимодействия в растворах ароматических полимеров зависит от ряда взаимосвязанных параметров, таких, как сила диполя и константы равновесия ионной пары — диссоциированная соль, которые определяются характеристиками растворителя. При этом взаимодействие соли с полимерной молекулой определяется соотношением в силах диполя растворителя и ионной пары и диполя растворенной молекулы, который, в свою очередь, определяется структурой макромолекулы и ее взаимодействиями в растворе.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
5 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
2. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
3. M. Panar, L. F. Beste, Polymer Preprints, 17, 65, 1976.
4. Л. М. Бронштейн, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Е. С. Кронгауз, В. И. Кленин, А. С. Чеголя, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 1, Калинин, 1977, стр. 82.
5. Ю. Б. Ротенберг, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Д. П. Миронов, Д. Ф. Соколова, Высокомолек. соед., A20, 2344, 1978.
6. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert. J. Macromol. Sci.-Chem. A7, 67, 1973.
8. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972.
9. R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5059, 1958.
10. J. P. Butler, H. I. Schiff, A. R. Gordon. J. Chem. Phys., 19, 752, 1951.

NMR-STUDY OF MOLECULAR STATE OF LYOPHILIC SALTS IN SOLUTIONS OF POLYAMIDOHYDRAZIDES

Mitchenko Yu. I., Bronshtein L. M., Zhizdyuk B. I., Chegolya A. S.

Summary

The character of molecular interactions of LiCl in solutions of polyamido hydrazide in aprotic amide solvents has been studied by NMR-method. It has been found that the salt interacts presumably with a polymer molecule. At this interaction the salt is in a form of a ionic pair. It has been shown that the interaction of a salt with the polymer molecule is determined by the strength ratio of the solvent dipole and ionic pair and the solute dipole affected by the macromolecule structure and solvent properties.
