

УДК 541.64:539.199

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ  
РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАМИДГИДРАЗИДОВ**

**Митченко Ю. И., Бронштейн Л. М., Жиздюк Б. И.,  
Коршак В. В., Русанов А. Л., Чеголя А. С.**

Исследован механизм молекулярного влияния растворителя на электронную плотность реакционных групп гидразида *n*-амиробензойной кислоты при синтезе полiamидгидразида. На примере модельных соединений исследовано взаимодействие последнего с различными растворителями. Предложен механизм, объясняющий изменения реакционной способности гидразидной и аминогрупп при получении полiamидгидразида различной степени упорядоченности путем использования различных растворителей.

Полiamидгидразиды (ПАГ) — полимеры, на основе которых в настоящее время получены высокопрочные и высокомодульные волокна [1]. В ряде работ [2, 3] отмечено, что изменение степени упорядоченности звеньев полимерной цепи позволяет варьировать физико-механические характеристики изделий, получаемых на их основе. В работе [3] показано, что степень упорядоченности ПАГ можно варьировать за счет реализации различной реакционной способности аминогрупп гидразида *n*-амиробензойной кислоты (ГАБК) путем использования различных растворителей и добавок. В этом случае важно знать характер молекулярных взаимодействий в таких растворах.

В настоящей работе методом ЯМР исследованы растворы ПАГ и его модельных соединений в DMAA, DMSO, DMF, гексаметилфосфотриамиде (ГМФТА), N-метилпирролидоне (МП) и 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Спектры ЯМР растворов при комнатной температуре получены на спектрометре INM-100 с рабочей частотой для протонов 100 *Mg*. Величину химического сдвига δ в миллионных долях определяли относительно внутреннего стандарта ГМДС. Используемые растворители сушили и очищали вакуумной перегонкой. Условия синтеза ПАГ и его модельных соединений описаны ранее [3].

Поскольку ПАГ является весьма жесткой молекулой с сегментом Куна 530 Å [4], то в растворе он обладает весьма малой подвижностью, что проявляется в значительном уширении линий спектра самой молекулы (рис. 1). Это уширение снижает информативность полученных спектров. Анализ спектра растворителя и полимерной молекулы дает основание полагать, что растворы ПАГ в DMSO не образуют жидкокристаллического состояния, несмотря на *пара*-структуру ПАГ и достаточно высокую молекулярную массу и жесткость полимерной молекулы.

Для растворов упорядоченного и неупорядоченного ПАГ в 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> уширение линий гораздо меньше (рис. 1). По ширине линий спектр подобен обычным полимерным растворам. В области 8,72–9,15 м.д наблюдаются линии фенильных протонов, а в области 11,95 м.д – NH-протонов. Малая растворимость ПАГ в амидных растворителях без добавок лиофильных солей не позволяет исследовать характер взаимодействия полимерной молекулы с растворителем. В то же время использование соединений, моделирующих различные взаимодействующие единицы, снимает эти ограничения и может служить для понимания характера молекулярных взаимодействий в полимерном растворе.

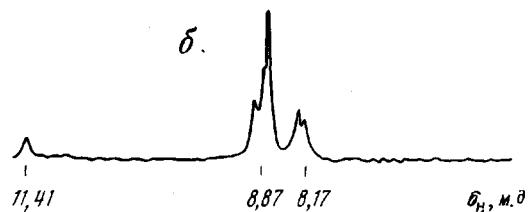
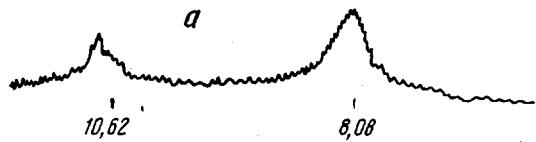


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полiamидгидразида в ДМСО (а) и в 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б)

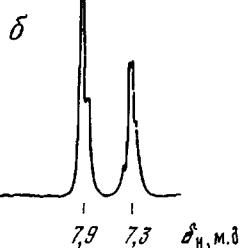
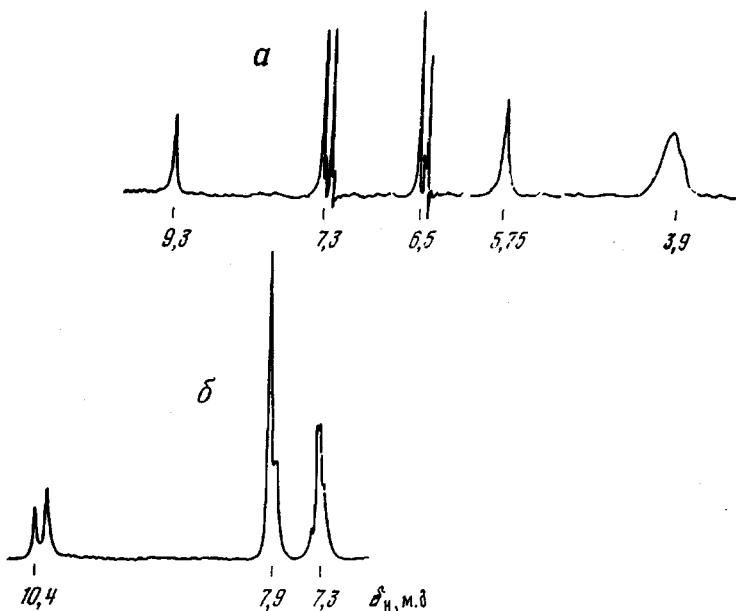


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ГАБК (а) и модельного соединения в DMAA (б)

Поскольку основы механизма регулирования степени упорядоченности получаемых ПАГ закладываются уже при реализации взаимодействий гидразида *n*-аминобензойной кислоты с растворителем, рассмотрим характер взаимодействия в растворах ГАБК.

Так как реакционная способность активного центра во многом определяется электронной плотностью на нем, можно считать, что различие в величинах химического сдвига аминной и гидразидной групп будет характеризовать различие их реакционной способности. На рис. 2 представлен спектр раствора ГАБК в DMAA. Линии 9,3; 5,75 и 3,9 м.д принадлежат соответственно NH-, NH<sub>2</sub>-гидразид- и NH<sub>2</sub>-аминогруппам. Дублеты 6,5 и 7,6 м.д относятся к мета-протонам фенильного ядра. Наличие этих значительно разделенных дублетов свидетельствует о существенном возмущении, вносимом в электронную структуру бензольного кольца, и о нарушении спин-спиновой связи даже орто-протонов кольца из-за влияния гидра-

Таблица 1

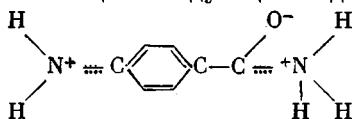
## Характеристики растворов ГАБК

Раствори-тель	Хим. сдвиг, м.д.			Ширина линии, $\gamma$		Донорное число [5]	$\varepsilon$ [6]	Диполь-ный момент [6], дебаи
	NH	NH <sub>2</sub> (амин)	NH <sub>2</sub> (гидра-зид)	NH <sub>2</sub> (амин)	NH <sub>2</sub> (гидра-зид)			
ДМФ	9,10	4,31	5,51	1,2	0,6	26,6	36,7	3,25
МП	9,25	4,25	5,75	2,4	0,3	27,3	36,3*	4,20
ДМСО	9,10	3,88	5,48	9,7	2,4	29,8	48,9	3,9
ДМАА	9,3	3,9	5,75	2,2	0,4	27,8	37,8	3,79
ГМФТА	9,89	4,42	6,0	4,2	0,5	38,8	30	5,54

\* Измерения авторов.

зидной группировки. Согласно величинам химического сдвига NH<sub>2</sub>-групп, электронная плотность выше на протонах аминной группы, нежели гидразидной, что соответствует большей электронной плотности на атоме азота гидразидной группы. Поскольку активным центром является атом азота, можно считать, что реакционная способность гидразидной группы выше, чем аминной. Это подтверждает результаты, полученные в работе [3].

В табл. 1 представлены величины химических сдвигов для протонов ГАБК в различных растворителях. Взяв за меру различия реакционной способности аминной и гидразидной групп разность их химических сдвигов, рассмотрим причины, приводящие к изменению этой величины. В табл. 1 обращает на себя внимание факт изменения ширины ЯМР-линий протонов NH<sub>2</sub>-аминной и гидразидной групп в зависимости от вида растворителя. Учитывая различия в электронной плотности протонов NH<sub>2</sub>-группы, которая при быстром вращении обычно нивелируется, можно предположить, что наблюдаемые ширины линий обусловлены неполным усреднением, которое является следствием заторможенности вращения вокруг связей N—C (фенил) и N—N. При этом единственной причиной заторможенности вращения может быть двоесвязанность соответствующих химических связей. Это позволяет предположить существование резонансной формы ГАБК с зарядом на атомах азота, стабилизируемой соответствующими растворителями и имеющей следующий вид:



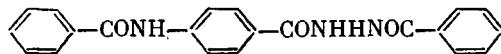
Вполне очевидно, что стабилизация этой резонансной структуры зависит от диэлектрических свойств растворителя. В частности, для ДМСО с большим значением  $\varepsilon$  вероятность ее наибольшая, что и проявляется в ширине линии NH<sub>2</sub>-группы. При этом, по-видимому, следует учитывать и дипольные моменты соответствующих растворителей, участвующих в реализации диполь-дипольного взаимодействия с ГАБК. За счет этого происходит изменение зарядов на азоте и электронных плотностей на реакционном центре. Изменения химических сдвигов NH- и NH<sub>2</sub>-протонов гидразидной группы возможны как за счет различных донорно-акцепторных свойств растворителей при образовании водородной связи, так и за счет изменения полярности связи под воздействием диполя растворителя. Поскольку увеличение донорных свойств растворителя приводит к смещению сигнала в область малых значений химического сдвига, а этого экспериментально не наблюдается, очевидно, что основным является влияние диполя растворителя. Таким образом, в результате образования водородной связи с гидразидной группой и возникновения зарядов, стабилизируемых растворителем, происходит уменьшение электронной плотности на протонах NH<sub>2</sub>-группы, т. е. увеличение ее на атоме азота. Поэтому следует использовать растворители, приводящие к значительному сдвигу в сильное

поле. Исследуемые растворители можно расположить в следующей последовательности, благоприятствующей росту реакционной способности гидразидной группы:  $\text{ДМСО} < \text{ДМФ} < \text{МП} < \text{ДМАА} < \text{ГМФТА}$ .

Согласно полученным значениям химических сдвигов, молекулы растворителя взаимодействуют также с аминной группой ГАБК. Это взаимодействие между диполем аминной группы и диполем растворителя, причем дипольный момент аминогруппы определяется в основном условиями реализации резонансной формы ГАБК, зависящими от диэлектрических свойств растворителя. Взаимодействие растворителя с аминной группой уменьшает электронную плотность на протонах и увеличивает ее на азоте аминогруппы, тем самым уменьшая различие между аминной и гидразидной группами. С этой точки зрения используемые растворители не должны повышать электронную плотность на азоте аминной группы, что позволяет расположить их в ряд, благоприятствующий росту различия в электронных плотностях:  $\text{ДМФ} < \text{МП} < \text{ГМФТА} < \text{ДМАА} < \text{ДМСО}$ . Учитывая два вышеизложенных механизма, легко определить последовательность, в которой различие в электронных плотностях, т. е. реакционной способности аминной и гидразидной групп, будет возрастать —  $\text{ДМФ} < \text{МП} < \text{ДМСО} < \text{ДМАА} < \text{ГМФТА}$ . Эта последовательность коррелирует с данными работы [3] и показывает, каким образом необходимо выбирать растворители для увеличения различия в реакционной способности аминной и гидразидной групп. Следует отметить, что при выборе необходимо учитывать конкретные экспериментальные условия, в частности влияние выделяющегося  $\text{HCl}$ , блокирующего реакционные центры, или химическое взаимодействие растворителя с одним из исходных веществ, что наблюдается для  $\text{ДМСО}$  и хлорангидрида.

Весьма важным при получении ПАГ является также вопрос о взаимодействии молекул с различными растворителями. Поскольку для жесткоцепных молекул энтропийная составляющая энергии взаимодействия с растворителем мала и преобладающую роль играет энергетическая составляющая, целесообразно для исследования взаимодействия ПАГ с различными растворителями прибегнуть к модельным соединениям.

Для уменьшения влияния активных реакционных центров ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COCl}$ ) удобно использовать модельное соединение следующей структуры:



На рис. 2 представлен спектр, а в табл. 2 – полученные величины химических сдвигов модельного соединения для различных растворителей. Линии в области 7,3 м.д относятся к *пара*- и *мета*-протонам фенильного кольца, а линии в области 7,9 м.д – к *ортого*-протонам. Отношение их интегральных интенсивностей равно 1,3, что соответствует отношению числа протонов фенильных колец. Линии в области 10,4 м.д относятся к NH-протонам, при этом высокопольная линия обусловлена двумя протонами гидразидной группы.

Весьма интересно, что разность в химических сдвигах NH-протонов амидной и гидразидной групп зависит от вида растворителя. Так, если для ДМФ химический сдвиг этих групп совпадает, то для ДМСО и ГМФТА эта разница растет за счет большего изменения химического сдвига гидразидной группы, а для DMAA и МП — за счет больших изменений амидной группы, т. е. для ДМФ наблюдаются одинаковые по силе взаимодействия молекул растворителя с амидной и гидразидной группами, а для других растворителей эти взаимодействия различны. По-видимому, и в данном случае большую роль играет способность амидной и гидразидной групп существовать в резонансной форме с зарядами на гетероатомах. Как показывают химические сдвиги, при переходе от ДМФ к DMAA и МП при неизменности взаимодействия с гидразидной группой взаимодействие с амидной группой ослабляется, увеличивая электронную плотность на NH-

Таблица 2

**Характеристики растворов модельного соединения**

Раство- ритель	Хим. сдвиг, м.д.		Разность величин хим. сдвига амидной и гидразидной групп $\delta_{\text{NH}_{\text{гидр}}} - \delta_{\text{NH}_{\text{амид}}}$	Разность величин хим. сдвига амидной и гидразидной групп относительно ДМФ		Хим. сдвиг фенильных протонов	
	NH (гидра- зид)	NH (амид)		гидразид	амид	пара-, мета-	ортого-
	MП	10,38	10,49	0,19	0	-0,19	7,4
ДМАА	10,43	10,31	0,12	0,05	-0,07	7,3	7,9
ДМФ	10,38	10,38	0	0	0	7,4	7,9
ДМСО	10,58	10,54	0,04	0,2	0,46	7,7	8,0
ГМФТА	11,2	11,02	0,18	0,82	0,64	7,5-7,4	8,1

амидной группе. Переход к ДМСО и ГМФТА приводит к увеличению взаимодействия и с амидной, и с гидразидной группами. При этом более сильному воздействию подвержены последние.

Изменение наряду с химическими сдвигами амидных и гидразидных протонов также и сдвигов фенильных протонов указывает, что использованные растворители взаимодействуют также и с фенильными кольцами амидгидразида. Различие в химических сдвигах орто- и мета-протонов дает основание считать, что при этом не затрагиваются π-обобщенные электроны, а, по-видимому, осуществляется прямой контакт вандерваальсовского характера. Взаимодействие с фенильными кольцами является немало-важным обстоятельством, по-видимому, служащим одной из основных причин, обусловливающих хорошую растворимость ПАГ в ДМСО.

Таким образом, на основе измеренных химических сдвигов исследуемые растворители по мере роста энергии взаимодействия можно расположить в ряд МП < ДМАА < ДМФ < ДМСО < ГМФТА. Как видно, этот ряд не совпадает с рядом растворителей, способствующих увеличению различия реакционной способности аминной и гидразидной групп, что следует учитывать при выборе условий получения ПАГ с направленными свойствами.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию:  
26 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Black, J. Preston, H. S. Morgan, G. Rauman, M. R. Lilyquist, J. Macromolec. Sci., A7, 137, 1973.
2. J. Preston, W. B. Black, W. Z. Hofferbert, J. Macromolec. Sci., A7, 67, 1973.
3. Л. М. Бронштейн, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Е. С. Кронгауз, В. И. Кленин, А. С. Чеголя, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, ч. 1, Калинин, 1977, 82.
4. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 239, 80, 1978.
5. V. Gutman, Electrochim. acta, 21, 661, 1976.
6. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А. А. Конкина, «Химия», 1978, стр. 60.

#### STUDY OF MOLECULAR INTERACTIONS OF SOLVENT IN THE POLYAMIDE — HYDRAZIDES SYNTHESIS

*Mitchenko Yu. I., Bronshtein L. M., Zhizdyuk B. I., Korshak V. V.,  
Rusanov A. L., Chegolya A. S.*

#### Summary

The mechanism of molecular influence of the solvent on the electron density of reactive groups of *p*-aminobenzoic hydrazide in the synthesis of polyamido hydrazide (PAH) has been studied. The interactions of PAH with various solvents were studied on the model compounds. The mechanism of the change of reactivity of hydrazide and amino groups in the synthesis of PAH with different degree of ordering by the usage of various solvents is proposed.