

О ВЛИЯНИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА АКТИВИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ КАРБАМОИЛКАПРОЛАКТАМОВ В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА

Фролов В. Г., Пшеницына В. П., Краснова И. А.

Ароматические и алифатические карбамоилкапролактамы, используемые в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов, существенно различаются по своей активирующей способности [1]. Так, константа начальной скорости k реакции полимеризации для дифенилметан-бис-карбамоилкапролактама равна $2,4 \cdot 10^7$ моль/л·мин, а для гексаметилен-бис-карбамоилкапролактама $3,5 \cdot 10^7$ моль/л·мин. Несколько более высокую активирующую способность гексаметилен-бис-карбамоилкапролактама нельзя объяснить индуктивными эффектами, являющимися причиной изменения активности ряда ароматических карбамоилкапролактамов. Указанное различие может быть объяснено различными формами водородных связей, характерными для этих соединений.

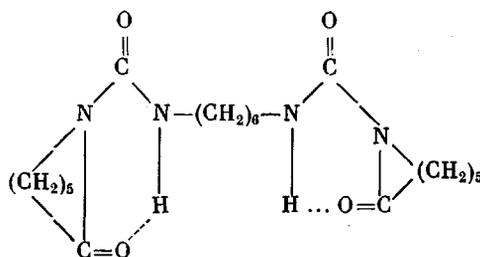
С целью проверки этого предположения в настоящей работе методом ИК-спектроскопии предпринята попытка сопоставить водородные связи в растворах алифатического и ароматического карбамоилкапролактамов.

Для исследований были использованы гексаметилен-бис-карбамоилкапролактамы (I) и дифенилметан-бис-карбамоилкапролактамы (II). Их активность в процессе полимеризации и свойства были описаны в работе [1]. Снимали ИК-спектры растворов изучаемых соединений в сероуглероде в области $3500 - 3200$ см⁻¹ и в диоксане в области $1800 - 1500$ см⁻¹ на спектрофотометре JASCO IRA-1 при комнатной температуре. Концентрация растворов 0,5 вес.%, толщина поглощающего слоя 1 мм и 0,5 мм.

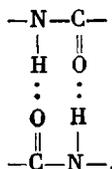
В исследованных соединениях водородная связь может возникать благодаря взаимодействию между подвижным протоном амидной группы NH и акцепторами, которыми являются обе C=O группы, третичный азот в лактамном цикле, л-электронное облако ароматического кольца. Существенную роль в образовании внутри- или межмолекулярных водородных связей имеет та конформация молекулы по амидному фрагменту, в которой существует молекула. В амидном фрагменте поворот относительно связи C—N приводит к тому, что группы NH и C=O могут существовать либо в *транс*-, либо в *цис*-конформации относительно друг друга [2, 3].

Как видно из рис. 1, в спектрах I и II в высокочастотной области ($3500 - 3200$ см⁻¹) полосы поглощения NH-колебаний имеют существенные различия. Так для алифатического I имеется сильная полоса поглощения с частотой 3225 см⁻¹, а для ароматического II имеет место сложный контур полосы с тремя максимумами. Известно [2], что поглощение 3280 см⁻¹ обусловлено водородной связью амидов, находящихся в *транс*-форме. Амиды в *цис*-конформации имеют частоту полосы поглощения 3175 см⁻¹. Следовательно, можно предположить, что алифатический I имеет *транс*-конформацию амидной группы, а ароматический II — *цис*. Это предположение подтверждается и литературными данными [3], в которых приведены спектры амидов различной конформации. Полосы поглощения для *цис*-конформации (например, в спектре дикетопиперазина) имеют сложный контур, аналогичный приведенному на рис. 1 для II, а для *транс*-конформаций характерна одна полоса поглощения, что мы и наблюдаем в спектре I. В *транс*-конформации может быть реализована внутримолекулярная водородная связь между NH-группой и карбониль-

ной группой лактамного цикла



Для *цис*-конформации амидной группы возможно образование как межмолекулярных водородных связей



так и связей, образующихся внутри молекулы с π -электронами ароматического кольца.

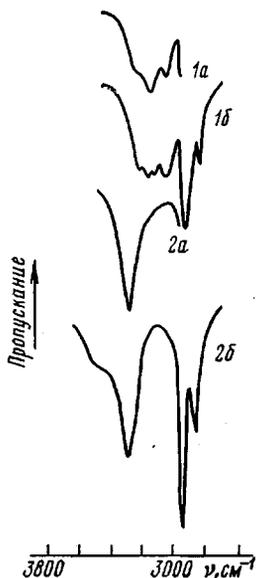


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры II (1а, 1б), I (2а, 2б) в области 3000–3600 $см^{-1}$: а – раствор CS_2 , б – таблетка КВг
Рис. 2. ИК-спектры II и I в области 1800–1600 $см^{-1}$ (растворы в диоксане) II (1), I (2)

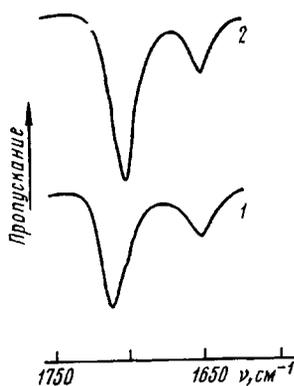


Рис. 2

В спектрах рассматриваемых соединений в области 1800–1500 $см^{-1}$ наблюдаются две полосы поглощения 1700 и 1650 $см^{-1}$ (рис. 2). Можно предполагать, что две карбонильные группы в молекуле имеют различные частоты поглощения. Так колебания $C=O$ -группы во фрагменте $-(NH-C(=O)-N)-$ дают больший вклад в частоту амид-I – 1650 $см^{-1}$ [4].

Колебания $C=O$ -группы лактамного цикла дают частоту 1710 $см^{-1}$ [4]. Спектры растворов ароматического II и алифатического I имеют частоты 1710 и 1700 $см^{-1}$, соответственно. Смещение в низкочастотную область может быть обусловлено участием $C=O$ -группы во внутримолекулярной водородной связи, поскольку растворение в диоксане этих соединений мог-

ло привести к разрушению межмолекулярных водородных связей и сохранению внутримолекулярных.

Различие конформаций алифатического и ароматического карбамоилкапролактама и различные формы водородной связи в них определяют различные свойства этих соединений.

Так растворимость II в неполярных растворителях гораздо хуже, чем у I, что косвенно подтверждает возможность образования межмолекулярных водородных связей.

Активирующая способность алифатического I в реакции анионной полимеризации капролактама выше, чем у ароматического II, что можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи между NH-группой и карбонильной группой лактамного цикла. Водородная связь в I приводит к разрыхлению гетероциклической N—C-связи. Вследствие этого облегчается нуклеофильная атака аниона капролактама в ходе полимеризации на атом углерода карбонильной группы лактамного цикла и раскрытию гетеро-связи. Это предположение и было высказано в работе [5] при объяснении различной активности сравниваемых активаторов. Не исключено, что ослабление реакционной способности II по сравнению с I может быть вызвано не только формами различных конформаций, но и пространственными затруднениями, связанными с наличием в II громоздкой дифенилметильной группировки. Однако мы не рассматриваем этот случай, поскольку атака углерода карбонильной группы, по которому идет нуклеофильная атака активной частицы — аниона лактама, отделен от фенильной группы цепочкой из трех атомов и можно предположить, что стерические факторы в данном случае не столь существенны.

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии выявлено, что алифатические и ароматические карбамоилкапролактамы имеют различную конформацию амидного фрагмента, которая приводит к различному характеру водородных связей. Это в свою очередь может объяснить большую активность алифатического карбамоилкапролактама по сравнению с ароматическим.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
12 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Малкин, В. Г. Фролов, А. Н. Иванова, З. С. Андрианова, Л. А. Алексейченко, *Высокомолек. соед.*, **A21**, 632, 1979.
2. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 590.
3. Ю. А. Чиргадзе, *Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков*, «Наука», 1965, стр. 134.
4. К. Наканиси, *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, «Мир», 1965, стр. 209.
5. G. Falkenstein, H. Dörfel, *Makromolek. Chem.*, **127**, 34, 1969.

УДК 541.64:64:542.954

ПОЛИАМИДОИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В СТРУКТУРЕ ФРАГМЕНТЫ ДИФЕНИЛОКСИДА И ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

*Котон М. М., Гусинская В. А., Светличный В. М.,
Батракова Т. В., Ромашикова Е. А., Кудрявцев В. В.,
Смирнова В. Е., Иванова Т. В.*

В работе исследованы ароматические полиамидоимиды, в структуру которых между фениленовыми ядрами введены в качестве «шарниров» атомы простого эфирного кислорода и сульфонные группы. Цель работы — установление характера влияния химической структуры полиамидоими-