

УДК 541.64:542.954

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ТВЕРДОФАЗНУЮ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЮ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Шибаев Л. А., Даунгаузер С. А., Степанов Н. Г.,  
Четкина Л. А., Магомедова Н. С., Бельский В. К.,  
Сазанов Ю. Н.

Рентгеноструктурным анализом комплексов пиromеллитдианиловой кислоты с амидными растворителями установлено, что характер системы водородных связей и структура сольватов зависит от природы амидного растворителя. Показано, что в случае сольватов полиамидокислот для исследования водородных связей, возникающих в твердых пленках полиамидокислоты, может быть использован масс-спектрометрический термический анализ, на основании данных которого можно установить механизм воздействия на полиамидокислоту добавок, катализирующих твердофазную циклодегидратацию полиамидокислот.

Ранее с помощью масс-спектрометрического термического анализа (МТА), термогравиметрического и элементного анализов было показано, что пиromеллитдианиловая кислота (ПМК), моделирующая основной фрагмент полиамидокислот (ПАК), образует с апротонными полярными растворителями кристаллические стабильные при длительном хранении комплексы, имеющие состав ПМК<sub>n</sub>·Sol<sub>2</sub>, где Sol – молекула растворителей [1].

В настоящей работе с помощью рентгеноструктурного анализа исследована система водородных связей, возникающая в процессе кристаллизации комплексов ПМК с ДМФА и N-метил-2-пирролидоном (N-МП). Для сольвокомплексов поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК-ПМ) с амидными растворителями показана применимость МТА для изучения характера и роли водородных связей при твердофазной циклодегидратации ПАК-ПМ.

Кристаллические комплексы пиromеллитдианиловой кислоты с амидными растворителями получали по методике, описанной в работе [2]. Пленки ПАК-ПМ получали по известной методике [3].

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре «Синтекс РІ» (Mo K<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). Структуру монокристаллов определяли прямым методом по процедуре SOLU программы SHELXTL и уточняли полнотматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для атомов C, N, O и изотропном приближении для атомов H до окончательного значения R-фактора 0,036 (для ПМК<sub>1</sub>·ДМФА<sub>2</sub>) и 0,042 (для ПМК<sub>1</sub>·N-МП<sub>2</sub>).

МТА газообразных продуктов, выделяющихся при твердофазной циклодегидратации ПАК-ПМ, проводили на масс-спектрометре MX-1320 [4]. Исследуемые пленки нагревали со скоростью 2 град/мин. Спектры газообразных продуктов снимали с интервалом 1–3 мин и на их основании строили кривые МТА как функцию интенсивности характеристических ионов от температуры.

Рентгеноструктурный анализ кристаллосольватов ПМК с амидными растворителями показал, что характер системы водородных связей (H-связей) в кристаллах зависит от активности [5] и размеров молекулы входящего в сольват растворителя. Так, ДМФА не препятствует возникновению межмолекулярных H-связей *o*-амидокислота — *o*-амидокислота, за счет которых строится кристалл, и присоединяется к вакантному протонодонорному центру — амидной группе (рис. 1, а). Более массивный и активный N-МП замыкает оба протонодонорных центра *o*-амидокислоты на себя, образуя «вишечковую» H-связь и активно участвуя в образовании кристаллической решетки (рис. 1, б). При этом изменяется прочность H-свя-

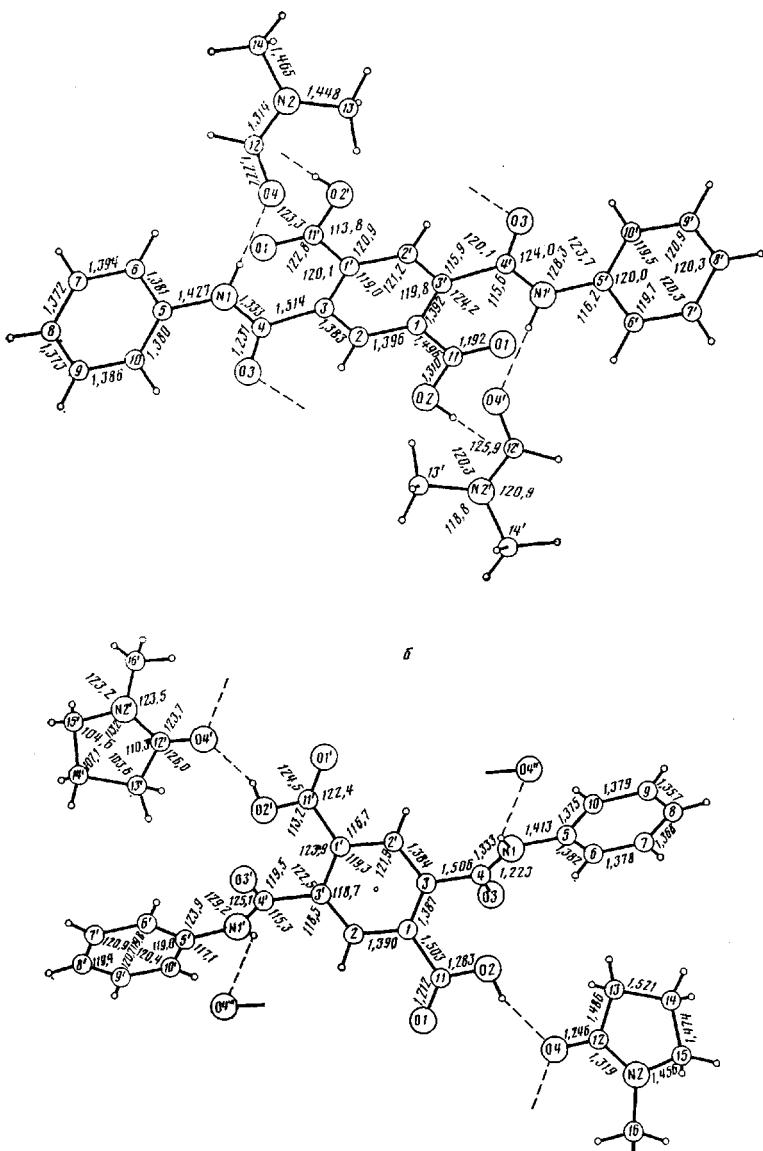


Рис. 1. Структуры кристаллосольватов ПМК<sub>1</sub> ДМФА<sub>2</sub> (а) и ПМК<sub>1</sub>·N-МП<sub>2</sub> (б)

зей (таблица), а также структурные характеристики кристалла. Так, кристаллы ПМК<sub>1</sub>·ДМФА<sub>2</sub> ромбические,  $a=10,315(3)$ ,  $b=10,468(3)$ ,  $c=-25,726(7)$  Å, пространственная группа Pbca,  $Z=4$ . В случае сольвата с N-МП кристаллы триклинические,  $a=9,7014$ ,  $b=8,828(4)$ ,  $c=10,395(4)$  Å,  $\alpha=-84,68(3)$ ,  $\beta=113,25(3)$ ,  $\gamma=75,02^\circ$ , пространственная группа P1,  $Z=1$ . Существенные различия наблюдаются в конформации молекулы *o*-амидокислоты, входящей в тот или иной кристаллосольват.

Как известно, ПАК в общем случае не кристаллизуются [6]. Уместно поэтому говорить лишь об образовании ими некоей паракристаллической системы с большей или меньшей (но всегда существенной!) степенью дефектности. Тем не менее родовая принадлежность ПАК к *o*-амидокислотам выражается в том, что их свойства во многом сходны с таковыми для низкомолекулярных *o*-амидокислот.

Так, пленки ПАК, получаемые из растворов в амидных растворителях, представляют собой твердые сольваты, содержащие две молекулы растворителя на повторяющееся звено ПАК. Процесс внутримолекулярных превращений ПАК (циклогидратации и распада) в большой степени зависи-

**Водородные связи в кристаллосольватах ПМК<sub>1</sub>·Sol<sub>2</sub>**

Взаимодействующие агенты	Тип связи	Длина связи, Å...Å	Энергия связи *, кДж/моль
Sol – ДМФА			
ПМК – ПМК	O – H...O	2,589(3)	30
ПМК – Sol	N – H...O	2,843(3)	15
Sol – N-метил-2-пирролидон			
ПМК – ПМК	Отсутствует		
ПМК – Sol	O – H...O	2,603(3)	25
	N – H...O	2,949(3)	12

\* Оценена по данным работы [10] с учетом длины и типа связи.

сит от природы образующего сольват растворителя [7]. Очевидно, структура ПАК формируется за счет образования развитой системы водородных связей, своего рода сетки из Н-связей, пронизывающей весь образец, подобно кристаллу низкомолекулярной *o*-амидокислоты. Однако в ПАК такая сетка построена нерегулярно, статистически и, хотя ее частота (или плотность Н-связей) и тип Н-связей, ее образующих, существенно зависят от химической природы как ПАК, так и сольватирующего ее растворителя, увидеть эти различия с помощью, например, рентгеноструктурного анализа, по вполне очевидным причинам затруднительно.

Наличие Н-связей в ПАК было показано с помощью ИК-спектроскопии [8], но этим методом нелегко зафиксировать достаточно тонкие эффекты изменения характера системы Н-связей, например при изменении природы сольватирующего растворителя. Вместе с тем несомненна определяющая роль межмолекулярного взаимодействия на циклодегидратацию и внутримолекулярный распад ПАК, а следовательно, и на свойства конечного ПИ.

В ряде случаев для получения первичной информации о структуре сложных систем, подобных описанной, может быть полезен термический анализ, в частности МТА. Как было показано, по данным МТА можно судить о степени упорядоченности комплексов ПАК с амидными растворителями [9]. МТА может дать информацию и о трехмерной сетке, образованной водородными связями, в частности в слабоупорядоченных пленках ПАК, поскольку такие параметры, как температуры максимумов на кривых выделения растворителя и циклодегидратационной воды, свидетельствуют о частоте межмолекулярных Н-связей, препятствующих внутримолекулярной циклизации ПАК.

МТА – относительно новый метод исследования, а кривые МТА отличаются большим многообразием и должны еще пройти через стадию систематизации. В случае ПАК на характер кривых МТА оказывают влияние химическое строение полимера и растворителя, технология изготовления пленок, чистота используемых реагентов, характер активных добавок, применяемых для модификации ПАК с целью придания улучшенных физико-механических свойств конечному ПИ, и т. п.

Примером сильного влияния технологических факторов на температурные характеристики кривых МТА может служить изменение температуры максимумов на кривых выделения воды ( $T_{\max}^{\text{H}_2\text{O}}$ ) при циклодегидратации ПАК в зависимости от толщины пленки ПАК-ПМ, полученной из растворов в ДМФА, ДМАА и N-МП (рис. 2). Если кривые в случае ДМАА и N-МП практически совпадают, то  $T_{\max}^{\text{H}_2\text{O}}$  в случае ДМФА имеют более высокие значения. Очевидно, в ПАК, как и в модельных *o*-амидокислотах, комплексообразование с ДМФА в твердой фазе не препятствует формированию системы Н-связей *o*-амидокислота – *o*-амидокислота, что приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию и, как следствие, к более позднему (по температурной шкале) протеканию циклодегидратации, чем в случае сольватов ПАК с другими растворителями.

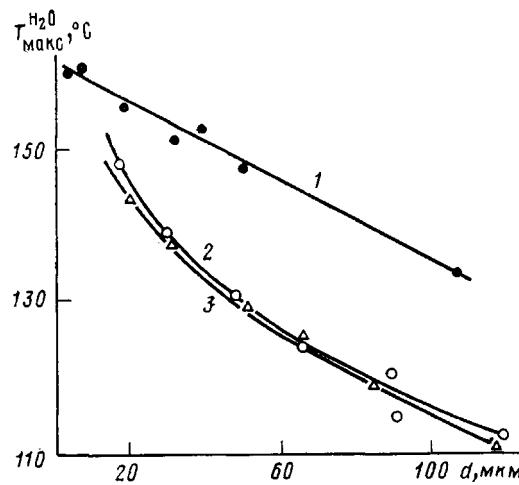


Рис. 2. Зависимость  $T_{\max}^{H_2O}$  от толщины  $d$  пленок ПАК-ПМ, полученных из растворов в ДМФА (1), ДМАА (2) и Н-МП (3)

В дальнейшем исследовали пленки толщиной 20—40 мкм, которые, по данным рентгеновского анализа, не обладали заметной степенью упорядоченности. Для таких пленок  $T_{\max}^{H_2O}$  в случае ДМФА колеблется от 152 до 157°, а в случае ДМАА и Н-МП — от 132 до 145°.

Как уже отмечалось ранее [4], по данным МТА, удаление из пленки ПАК растворителя происходит в отличие от такового для кристаллосольватов низкомолекулярных *o*-амидокислот вместе с удалением циклодегидратационной воды. Очевидно, в силу меньшей упорядоченности ПАК в пленке, *o*-амидокислотные группировки в этом случае более подвижны, и циклодегидратация происходит практически одновременно с распадом первоначального комплекса с растворителем. Экспериментально можно показать, что свободный, несвязанный в комплекс растворитель выходит из пленки раньше, чем вода, образующаяся в процессе циклодегидратации. Для этого следует в раствор ПАК, из которого отливаются пленки, добавить агент, разрушающий обычную систему Н-связей. Такими соединениями могут быть ароматические кетоны, например бензофенон. Если в случае сольвата ПАК-ПМ с ДМФА можно говорить о примерном совпадении температур максимумов выделения воды и ДМФА (соответственно 152 и 159°), то с добавлением бензофенона (рис. 3, а)  $T_{\max}^{DMFA}$  снижается до 118°, а  $T_{\max}^{H_2O}$  остается примерно той же. Бензофенон, по-видимому, образует собственный комплекс с ПАК ( $T_{\max}^6 = 165^\circ$ ). Можно добиться практически полного вытеснения растворителя из пленки с помощью добавки в раствор ПАК-ПМ более основного соединения, например имидазола ( $pK_a$  7,0). Это соединение, добавленное к раствору ПАК в количестве двух молей на осново-моль ПАК, почти полностью вытесняет ДМФА из пленки (рис. 3, б) и одновременно ускоряет циклодегидратацию ПАК ( $T_{\max}^{H_2O} = 118^\circ$ ).

Как показано выше, ДМФА при комплексообразовании с *o*-амидокислотами присоединяется к амидной группировке; карбоксильная же группировка участвует в образовании межмолекулярных Н-связей амидокислоты — амидокислота. В связи с этим сам факт вытеснения ДМФА из ПАК имидазолом указывает направление взаимодействия этого катализирующего циклодегидратацию агента с *o*-амидокислотной группировкой. Не

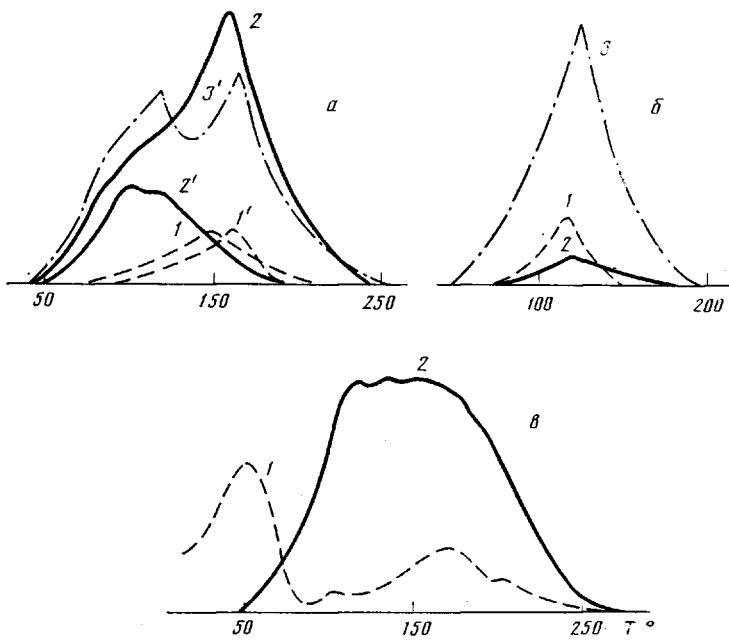


Рис. 3. Кривые МТА пленок ПАК-ИМ, а — пленка получена без добавок (1, 2) и в присутствии бензофенона (1', — 3'): 1 —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\max}^{\text{H}_2\text{O}} = 152^\circ$ , 2 — ДМФА,  $T_{\max}^{\text{ДМФА}} = 159^\circ$ , 1' —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\max}^{\text{H}_2\text{O}} = 158^\circ$ , 2' — ДМФА,  $T_{\max}^{\text{ДМФА}} = 100^\circ$ ; 3' — бензофенон,  $T_{\max}^{\text{Б}} = 118$  и  $165^\circ$ ; б — пленка получена в присутствии имидазола: 1 —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\max}^{\text{H}_2\text{O}} = 118^\circ$ ; 2 — ДМФА,  $T_{\max}^{\text{ДМФА}} = 122^\circ$ ; 3 — имидазол,  $T_{\max}^{\text{И}} = 126^\circ$ ; в — пленка получена в присутствии  $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 1 —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\max}^{\text{H}_2\text{O}} = 171^\circ$ ; 2 — ДМФА,  $T_{\max}^{\text{ДМФА}} = 168^\circ$

вдаваясь в детальное рассмотрение механизма катализа (что выходит за рамки настоящей работы), можно достаточно уверенно говорить о том, что в комплексообразовании с имидазолом участвует амидная группа *o*-амидокислотной группировки.

Введение в пленку ПАК борной кислоты в количестве одного моля на осново-моль ПАК также существенно изменяет систему Н-связей в пленке по сравнению с контрольным образцом: значение  $T_{\max}^{\text{H}_2\text{O}}$  повышается до  $171^\circ$ , а пики выделения воды и ДМФА становятся менее острыми (рис. 3, в). В этом случае, однако, ДМФА не вытесняется из пленки, и его содержание в ней отвечает, как обычно, двум молям растворителя на элементарное звено ПАК. Очевидно, образующийся в процессе нагрева пленки борный ангидрид (о чем свидетельствует низкотемпературный пик выделения воды) создает систему Н-связей за счет взаимодействия лишь с карбоксильными группами ПАК и не затрагивает амидных групп.

Таким образом, совокупность данных рентгеноструктурного анализа кристаллосольватов ПМК и МТА сольватов полиамидокислот позволяет не только следить за изменением системы Н-связей в ПАК при введении тех или иных комплексообразующих добавок, но и фиксировать, по каким активным центрам преимущественно протекает взаимодействие в том или ином случае. Последнее представляется чрезвычайно важным для выяснения механизмов катализа твердофазной циклодегидратации ПАК агентами различной химической природы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Дауэнгаузер С. А., Степанов Н. Г. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 5. С. 1116.
2. Денисов В. М., Шибаев Л. А., Дауэнгаузер С. А., Сазанов Ю. Н., Кольцов А. И. // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 6. С. 1277.
3. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2210.
4. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
5. Shibaev L. A., Sazanov Yu. N., Dauengauer S. A. // J. Thermal. Anal., 1983. V. 26. № 3. P. 199.
6. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 205.
7. Шибаев Л. А., Дауэнгаузер С. А., Денисов В. М., Кольцов А. И., Сазанов Ю. Н., Жукова Т. И. // Acta Polymericia. 1984. V. 35. № 4. Р. 291.
8. Новикова С. В., Оприц З. Г., Смирнова А. И., Сорокин В. Е., Худошев И. Ф., Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 565.
9. Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Жукова Т. И., Дауэнгаузер С. А., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 4. С. 917.
10. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М., 1964. С. 462.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10.IX.1985

## INFLUENCE OF HYDROGEN BONDS ON SOLID-PHASE CYCLODEHYDRATATION OF POLYAMIDE ACIDS

Shibaev L. A., Dauengauer S. A., Stepanov N. G., Chetkina L. A.,  
Magomedova N. S., Bel'skii V. K., Sazanov Yu. N.

### Summary

The dependence of the character of the hydrogen bonds system and solvates structure on the nature of the amide solvent has been shown by X-ray analysis of complexes of pyromellite dianiline acid with amide solvents. Hydrogen bonds being formed in solid films of polyamide acid solvates can be studied by mass-spectrometric thermal analysis permitting to determine the mechanism of action of additives catalyzing the solid-phase cyclodehydratation of polyamide acids.