

УДК 543.42+541.49

ХИМИЯ

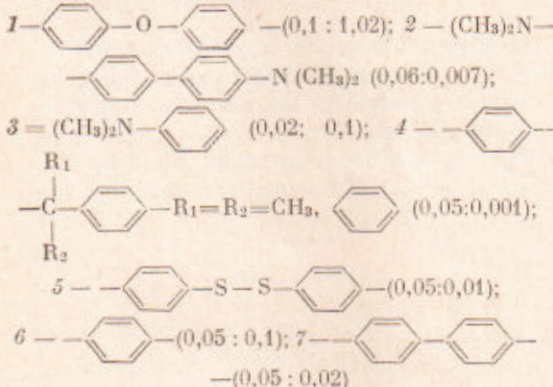
К. К. КАЛИНИНЬШ, Б. Г. БЕЛЕНЬКИЙ, И. В. НОВОЖИЛОВА, В. В. КУДРЯВЦЕВ,
член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Полиимиды, характеризующиеся высокой термостабильностью, образуются в ходе реакции поликонденсации диангидридов и диаминов и последующей имидизации полиамидокислоты (ПАК). Первая стадия — взаимодействие диангидридов, в данном случае пиромеллитового диангидрида (ПМДА), с ароматическими диаминами (АДА) — в некоторой степени изучена кинетически (^{1, 2}), однако недостаточно выяснен механизм этого взаимодействия.

ПМДА — сильный акцептор электронов (³), и он способен давать комплексы с переносом заряда (КПЗ) с донорами электронов (⁴), в том числе с ароматическими аминами (^{5, 7}), имеющими низкие потенциалы ионизации (6—7 эВ (⁸)). Высказаны предположения (^{9, 10}), что ПМДА реагирует с АДА через стадию комплексообразования, на что указывает интенсивное окрашивание при смешении компонентов. Имеются попытки спектрального исследования реакции на скоростном спектрофотометре (⁹), однако здесь встречаются значительные трудности ввиду большой скорости реакции при комнатной температуре в диметилформамиде.

Рис. 1. Спектры поглощения комплексов ПМДА с ароматическими аминами (в скобках даны концентрации в мол/л), ТГФ, -90° ; $d = 1,22$ см:



Цель настоящей работы состоит в получении спектральных характеристик комплексов ПМДА с АДА в растворе. В наших опытах исследования проводились при -90° в среде предельно очищенного тетрагидрофурана путем быстрого смешения компонентов и записи спектров в области $30000\text{--}13000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре Specord или регистрации на приборе «Спектровизор СП-105». ПМДА очищался вакуумной сублимацией, амины — многократной кристаллизацией.

На рис. 1 приведены спектры ряда систем ПМДА — АДА непосредственно после смешения. Исходные вещества, как правило, прозрачны в

видимой области спектра. Слабое поглощение ПМДА и некоторых аминов компенсировалось. Обращает прежде всего внимание полоса поглощения у $20000-17000\text{ см}^{-1}$, которая отчетливо наблюдается для всех аминов (рис. 1). Ее интенсивность убывает с течением времени, причем скорость убывания и положение этой полосы в спектре зависит от природы амина. Для комплексов некоторых аминов удается наблюдать и вторую, высокочастотную полосу у 25000 см^{-1} . Обе полосы одинаковым образом изменяются во времени.

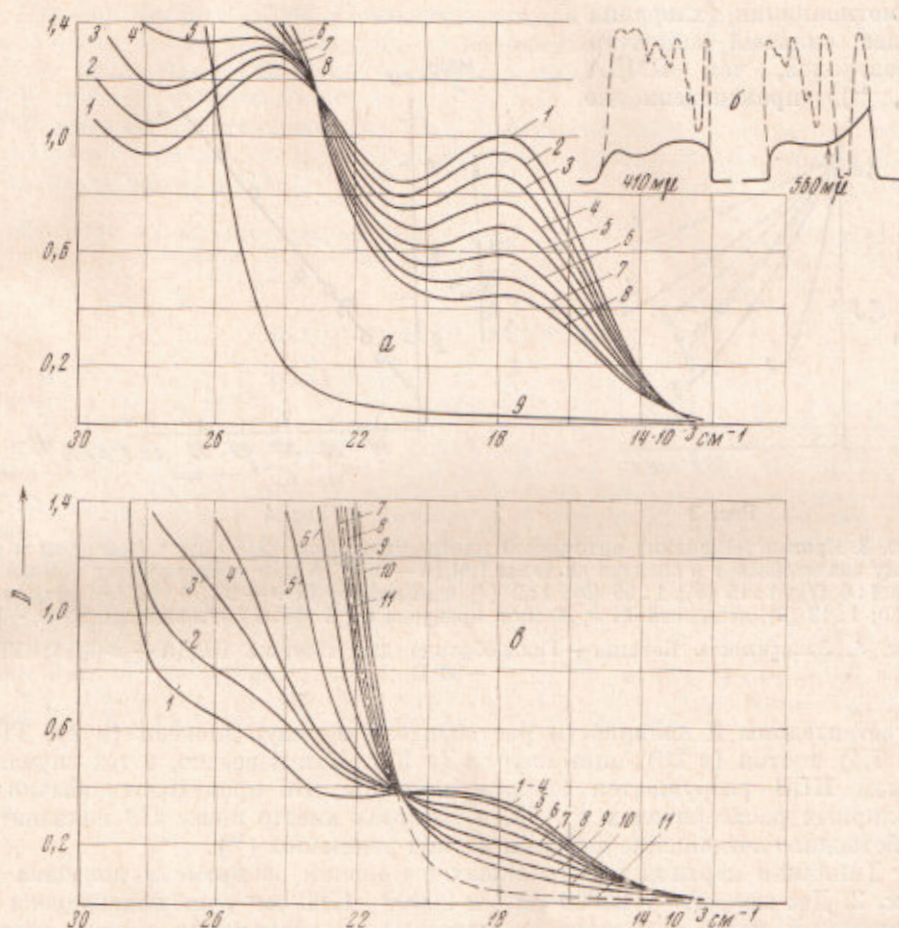


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов: а — ПМДА ($0,0033\text{ мол/л}$) с м-ФДА ($0,039\text{ мол/л}$) в ТГФ, -90°C ; 1 — после смешения (скорость записи $83\text{ см}^{-1}/\text{сек}$); 2 — 19 мин., 3 — 35, 4 — 66, 5 — 89, 6 — 122, 7 — 145, 8 — 160 мин., 9 — комнатная температура; б — ПМДА ($0,01\text{ мол/л}$) с м-ФДА ($0,01\text{ мол/л}$), спектр получен на спектровизоре через 3 сек. после смешения; ТГФ, -53°C ; пунктир — реперный спектр дидимового стекла; $d = 1,22\text{ см}$; в — ПМДА ($0,044\text{ мол/л}$) с 4,4'-диаминодифениловым эфиром ($0,017\text{ мол/л}$) в ТГФ, -90°C ; 1 — после смешения, 2 — 3 мин., 3 — 5, 4 — 7, 5 — 15, 6 — 24, 7 — 38, 8 — 49, 9 — 60, 10 — 72 мин., 11 — комнатная температура; $d = 1,22\text{ см}$

Указанные полосы не могут быть обусловлены продуктами реакции, так как они наблюдаются и имеют наибольшую интенсивность непосредственно после смешения компонентов (рис. 2б). Вполне обоснованно предположить, учитывая данные (¹¹, ¹²), что ПМДА образует КПЗ с первичными и замещенными ароматическими аминами. Следовательно, дублеты, наблюдающиеся в видимой области спектра, являются полосами переноса заряда. За мультиплетность спектра КПЗ, по-видимому, от-

ветствен ПМДА (две близко расположенные орбитали, участвующие во взаимодействии), так как расстояние между полосами дублета почти одинаково для разных аминов ($\sim 6500 \text{ см}^{-1}$) и, кроме того, комплекс хлоранил — диметиланилин дает одиночную полосу ПЗ 15400 см^{-1} (ср. рис. 1, кривая 3).

Необходимо отметить, что в ТГФ, по-видимому, не происходит ионизации исследуемых комплексов с образованием ион-радикалов. Действительно, спектры модельных систем ПМДА — диметиланилин и хлоранил — диметиланилин (хлоранил более сильный акцептор электронов, чем ПМДА (3 , 13)) практически не

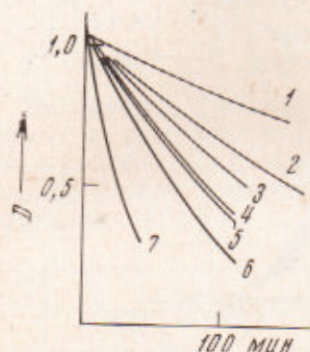


Рис. 3

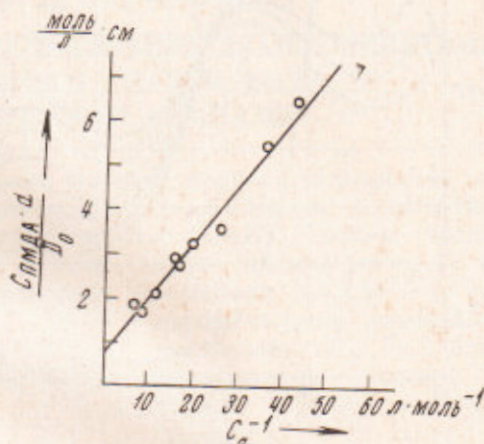


Рис. 4

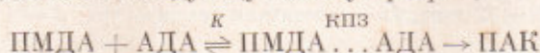
Рис. 3. Кривые изменения оптической плотности полосы 18000 см^{-1} (смещены к одному значению D_0) в спектре системы ПМДА — м-ФДА при соотношениях компонентов 1:6 (1); 1:15 (2); 1:55 (3); 1:2 (4) очищенный ТГФ — 90° ; 1:12 (5), исходный ТГФ; 1:12 (6), исходный ТГФ, 30 мин. продувка O_2 ; 1:15 (7), очищенный ТГФ, -66°

Рис. 4. Зависимость Бенеша — Гильдебранда для системы ПМДА — м-ФДА; ТГФ, -90° C

чувствительны к полярности растворителя в ряду: диоксан (ϵ 2), ТГФ (ϵ 7,4) ацетон (ϵ 20), ацетонитрил (ϵ 37). Как известно, в тех случаях, когда КПЗ разрушается до ион-радикалов, что происходит обычно в полярных растворителях (14 , 15), в спектрах вместо полос ПЗ появляется собственное поглощение анион- и катион-радикалов (16).

Типичная картина спектральных изменений во времени показана на рис. 2. Две полосы у 25000 см^{-1} и $20000\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$, наблюдающиеся в начальный момент, постепенно исчезают. Одновременно с этим растет поглощение в области $30000\text{—}28000 \text{ см}^{-1}$. Последнее характерно для продукта реакции и является низкочастотным крылом сложной полосы поглощения ароматических колец ПМДА и АДА у 32000 см^{-1} . При образовании химической связи между ПМДА и АДА эта полоса уширяется и становится более интенсивной. Кроме того, ее параметры зависят от степени завершенности реакции (рис. 2, кривые 9а и 11е).

Можно предположить следующую схему превращений:



Более детально изучена система ПМДА — м-ФДА (рис. 2). Кинетические кривые (рис. 3) экстраполировались к $t=0$ для получения начальных оптических плотностей (D_0) полосы 18000 см^{-1} .

По уравнению Бенеша — Гильдебранда

$$\frac{C_{\text{ПМДА}} \cdot d}{D_0} = \frac{1}{K \epsilon C_{\text{АДА}}} + \frac{1}{\epsilon},$$

где ε — экстинкция полосы, d — толщина кюветы, для системы ПМДА — м-ФДА определены экстинкция полосы 18000 см^{-1} (ε) и константа равновесия (K). Для этой цели варьировалось соотношение ПМДА: м-ФДА в условиях избытка амина (рис. 4). Величина ε оказалась равной $1400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Константа равновесия составила $6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Именно таков порядок величин ε и K , измеренных для КПЗ ароматических аминов с сильными акцепторами (¹⁷).

Степень чистоты ТГФ оказывала заметное влияние на скорость процесса (рис. 3), но не отражалась на величинах ε и K . Продувка растворителя кислородом (30 мин) ускоряла реакцию в случае неочищенного ТГФ (рис. 3) и практически не влияла на скорость при использовании ТГФ высокой степени чистоты. Эти факты позволяют говорить о роли перекисей (возможно, и других соединений) в процессах разрушения КПЗ и их превращения в ПАК.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
29 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Wrasidlo, P. Hergenrother, H. Levine, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 5 (1), 141 (1964). ² К. К. Калнивич, Е. Ф. Федорова и др., ДАН, 195, 364 (1970). ³ H. N. Rosenberg, E. Eimutis, D. Hale, J. Chem. Phys., 70, 4066 (1966). ⁴ Y. Nakayama, Y. Ichikawa, T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1674 (1965). ⁵ I. Ilmet, P. M. Rashba, J. Phys. Chem., 71, 1140 (1967). ⁶ L. L. Ferstending, W. G. Toland, C. D. Heaton, J. Am. Chem. Soc., 83, 1151 (1961). ⁷ А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш и др., ДАН, 164, 1293 (1965). ⁸ В. К. Потапов, Усп. хим., 39, 2078 (1970). ⁹ А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш и др., Высокомолек. соед., 13, 425 (1971). ¹⁰ R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609 (1967). ¹¹ R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, London, N. Y., 1969, p. 40. ¹² И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов и др., ДАН, 191, 391 (1970). ¹³ D. R. Kearns, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 83, 2110 (1961). ¹⁴ J. W. Eastman, G. Engelsma, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 84, 1339 (1962). ¹⁵ R. Foster, T. J. Thomson, Trans. Farad. Soc., 58, 860 (1962). ¹⁶ Y. Iida, Matsunada, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2535 (1968). ¹⁷ Z. Rappoport, A. Horowitz, J. Chem. Soc., 1964, 1348.