

УДК 543.42+541.49

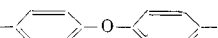
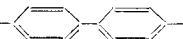
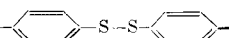
ХИМИЯ

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

# КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Ароматические диамины (АДА) широко используются для получения полиамидокислот (ПАК) <sup>(1)</sup>. В реакции поликонденсации, приводящей к ПАК, участвует АДА и диангидриды, в частности пиромеллитовый диангидрид (ПМДА). Как показали недавние исследования <sup>(2, 3)</sup>, состоянием, предшествующим образованию новой химической связи, является комплекс с переносом заряда (к.п.з.). В литературе однако отсутствуют данные, характеризующие к.п.з. в столь активных системах.

Таблица 1

| Диамин                                                                                 | Хлоранил       |          | ПМДА           |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|----------------|
|                                                                                        | ТГФ            | мета-нол | ТГФ            |
| I.    | 13000          | 15600    | —              |
| II.   | 15240          | 15520    | 19400          |
| III.  | 14680<br>18400 | —        | 18000<br>24500 |
| IV.  | 14000          | 14900    | 17000          |
| V.  | 16880          | 17400    | 21000          |

Ароматические амины известны как хорошие доноры электронов <sup>(4)</sup>, причем в к.п.з. они участвуют системой  $\pi$ -электронов, образуя с  $\pi$ -акцепторами плоские структуры <sup>(5a)</sup>. В электронных спектрах комплексов ароматических аминов наблюдаются одиночные или дублетные полосы (полосы переноса заряда) <sup>(5b, 6, 7)</sup>. В полярных средах может наступить ионизация

к.п.з. с появлением в спектре полос соответствующих ион-радикалов <sup>(6, 8)</sup>.

Цель настоящей работы состоит в получении характеристик к.п.з. некоторых ароматических диаминов, с тем чтобы попытаться ответить на вопрос, является ли комплексообразование стадией, определяющей течение последующей реакции АДА с ПМДА. Однако ввиду большой скорости реакции исследование системы ПМДА — АДА затруднительно. Поэтому был использован другой акцептор электронов — хлоранил, который довольно близок к ПМДА по характеру взаимодействия с  $\pi$ -донорами <sup>(9)</sup>. Исследования проводились на спектрофотометре «Specord» (30 000—13 000  $\text{см}^{-1}$ ). Применялась термостатируемая в низкотемпературной области жидкостная кварцевая кювета.

Как видно из рис. 1, АДА в комплексе с хлоранилом в тетрагидрофуране ( $\epsilon = 7,4$ ) дают изолированные одиночные полосы п.з. (поглощение у 26 000  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, отвечает внутримолекулярному переходу хлоранила в комплексе), за исключением *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА). Последний дает дублет также и с ПМДА <sup>(2)</sup>, но смещенный примерно на 4000  $\text{см}^{-1}$  в высокочастотную сторону. Именно такое смещение следует ожидать в соответствии

$$h\nu_{\text{п.з.}} = I_D - E_A - W,$$

поскольку сродство к электрону ( $E_A$ ) хлоранила и ПМДА отличается на 0,51 эв (4100  $\text{см}^{-1}$ ) <sup>(5b)</sup>. Аналогичное смещение ( $\text{см}^{-1}$ ) наблюдается в случае других диаминов (табл. 1). Следует, однако, отметить, что интенсив-



Таблица 2

| Диамин | $\epsilon$ ,<br>л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> | $K_p^{-90^\circ}$ ,<br>л·моль <sup>-1</sup> | $-\Delta H$ ,<br>ккал·моль <sup>-1</sup> | $-\Delta S$ , э. е | $k_{СК}$ (°)<br>моль·л·сек <sup>-1</sup> | $pK_{a1}$ (13) | $I_D$ , эВ |
|--------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------|----------------|------------|
| I      | 13000                                                  | 4700                                        | 7,3                                      | 23                 | >10                                      | 6,1            | 6,88       |
| II     | 4000                                                   | 54                                          | 4,5                                      | 17                 | 7                                        | 5,4            | 7,22       |
| III    | 3840                                                   | 17                                          | 4,2                                      | 17                 | 1                                        | 4,9            | 7,4        |
| IV     | 3330                                                   | 14                                          | 3,1                                      | 11                 | 0,8                                      | 4,8            | 7,04       |
| V      | 3000                                                   | 1,5                                         | 1,7                                      | 7                  | 0,4                                      | 3,9            | 7,47       |

комплекса с основностью аминов оказалась неожиданной, поскольку предполагается участие в к.п.з. главным образом  $\pi$ -электронов АДА. По-видимому, существует глубокая связь между такими двумя характеристиками ароматических аминов, как  $pK$  и  $I_D$ . Из табл. 2 следует также ожидаемое уменьшение интенсивности полосы п.з. по мере ослабления электроно-донорных свойств аминов ( $\epsilon \sim b^2$ , где  $b$  — резонансное взаимодействие).

Весьма интересной представляется обнаруженная корреляция термодинамических характеристик к.п.з. с константами скорости реакции АДА с ПМДА. Следует отметить, что константы скорости измерены в ДМФА (из-за нерастворимости образующегося полимера в ТГФ). Однако последнее обстоятельство не является принципиальным, так как измерения, выполненные на модельных соединениях, дали константы скорости в ТГФ лишь несколько меньшие по абсолютной величине (примерно в три раза), чем в ДМФА. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что взаимодействие типа к.п.з. является необходимой стадией для последующей реакции с участием ароматических аминов и ангидридов.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
31.1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Адлова, И. М. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
- <sup>2</sup> Р. К. Калниньш, Б. Г. Беленький и др., ДАН, **200**, 850 (1971).
- <sup>3</sup> А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш и др., Высокомолек. соед., **13**, 425 (1971).
- <sup>4</sup> В. К. Потапов, Усп. хим., **39**, 2078 (1970).
- <sup>5</sup> R. Foster, a) Organic Charge — Transfer Complexes, London — N. Y., 1969, p. 243; б) *ibid.*, p. 69; в) *ibid.*, p. 367.
- <sup>6</sup> R. Foster, T. J. Thomson, Trans. Farad. Soc., **59**, 1059 (1963).
- <sup>7</sup> И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов и др., ДАН, **191**, 391 (1970).
- <sup>8</sup> J. W. Eastman, G. Engelsma, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1339 (1962).
- <sup>9</sup> Y. Nakayama, Y. Ichikawa, T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1674 (1965).
- <sup>10</sup> Y. Jida, Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 2535 (1968).
- <sup>11</sup> Y. Jida, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2772 (1970).
- <sup>12</sup> D. A. Deranleau, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4044 (1969).
- <sup>13</sup> Р. К. Калниньш, Е. Ф. Федорова и др., ДАН, **195**, 364 (1970).