

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ В ПОЛИАМИДОКИСЛОТАХ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

*Алексеева С. Г., Виноградова С. В., Воробьев В. Д.,
Выгодский Я. С., Коршак В. В., Слоним И. Я.,
Спиррина Т. Н., Урман Я. Г., Чудина Л. И.*

С помощью ЯМР-спектроскопии ^{13}C обнаружена и количественно оценена разнозвенность амидокислот, полученных реакцией диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты с 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуореном (полиамидокислота) и анилином (модельная амидокислота). Показано, что раскрытие ангидридного цикла протекает таким образом, что нуклеофильная атака подвергается преимущественно карбонильный атом углерода цикла, находящийся в *мета*-положении к эфирному кислородному мостику, и что ангидридные циклы использованного диангидрида можно считать независимыми. Установлено, что на селективность процесса заметно влияет растворитель, в котором проводили реакцию.

При синтезе полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов вследствие неоднозначного протекания реакции раскрытия ангидридного цикла уже на стадии образования полиамидокислот (ПАК) возможно появление в цепи различных изомерных структур [1]. Подобная разнозвенность [2] ПАК должна отражаться на химических и физических свойствах таких полимеров и, в частности, на кинетике их деструкции и циклизации до полиимидов. В связи с этим важное значение приобретает задача разработки экспериментальных методов оценки разнозвенности ПАК, полиимидов, а также других полигетероариленов. Как показали недавние работы по ПАК [1] и полифенилхинооксалинам [3, 4], для обнаружения и количественной оценки разнозвенности полигетероариленов весьма плодотворно применение ЯМР-спектроскопии ^{13}C .

Целью настоящей работы являлось измерение разнозвенности ПАК и выяснение возможности ее регулирования путем варьирования условий синтеза и природы реагентов.

Объектами исследования были ПАК, полученная реакцией при комнатной температуре диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилока с 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуореном (анилинфлуореном), и модельные амидокислоты (АК), полученные в реакциях того же диангидрида с рядом *пара*-замещенных анилинов. Реакцию проводили в среде различных растворителей: N-метилпирролидоне, ДМСО, ДМФ и др. Исходные вещества и растворители очищали известными методами; их характеристики соответствовали литературным данным.

Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ПАК и АК были сняты также спектры ряда модельных соединений и мономеров: диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилока, его тетраанилида, N,N'-бис-(фенил)имида, фталаниловой кислоты, фталанила, бензанилида, анилинфлуорена и др.

Спектры ЯМР $^{13}\text{C}=\{^1\text{H}\}$ (22,63 МГц) регистрировали на спектрометре WH-90 фирмы «Брукнер» в импульсном режиме с последующим Фурье-преобразованием. Для съемки спектров использовали 10–20%-ные растворы ПАК, АК и модельных соединений в N-метилпирролидоне или ДМСО (кроме тех случаев, когда изучали влияние растворителя). Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан, химический сдвиг которого относительно тетраметилсилина – 1,94 м.д. [5], а для растворов в ДМСО – растворитель (химический сдвиг 40,5 м.д. [6]). Число последовательных сканирований достигало 70 000.

Спектры ЯМР ^{13}C и изомерный состав ПАК. В спектре ЯМР ^{13}C раствора ПАК в N-метилпирролидоне (рис. 1, спектр *a*) наиболее информативны сигналы карбонильных атомов углерода и атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным атомом кислорода. Сигнал карбонильных атомов углерода в области 166,5–168 м.д. расщеплен на несколько пиков, отвечающих различным карбонилам в цепи ПАК. Еще сильнее расщеплен сигнал атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным атомом кислорода: в области 156,5–159,5 м.д. наблюдаются четыре хорошо разрешенных пика.

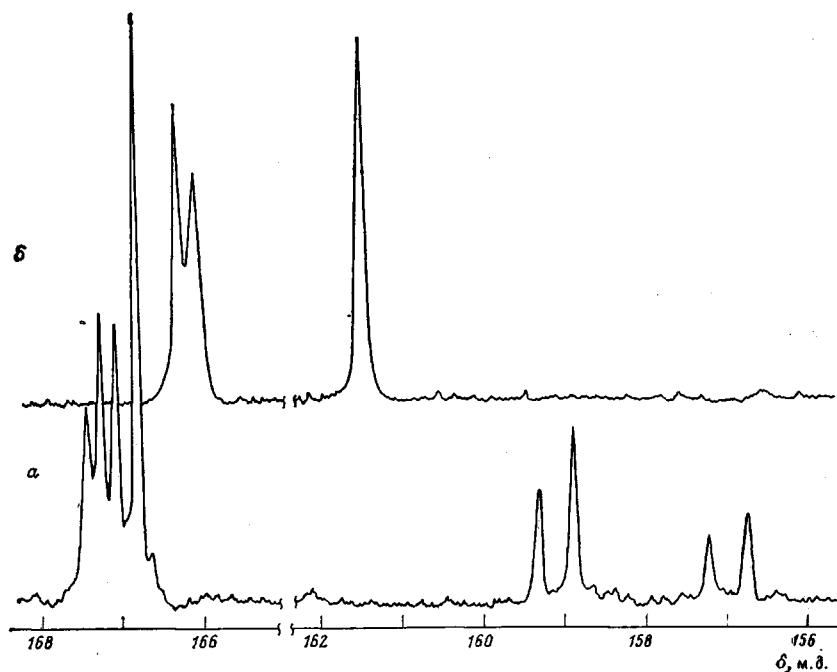
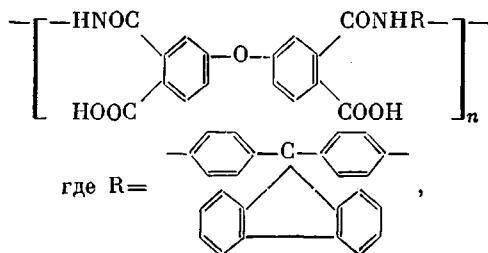


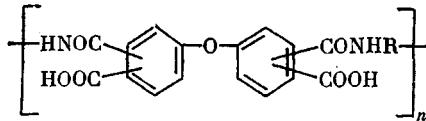
Рис. 1. Спектры ЯМР $^{13}\text{C}=\{^1\text{H}\}$ (область 156–168 м. д.) растворов в N-метилпирролидоне полiamидокислоты (*a*) и полииамида (*b*) на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и анилинфлуорена

чающих различным карбонилам в цепи ПАК. Еще сильнее расщеплен сигнал атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным атомом кислорода: в области 156,5–159,5 м.д. наблюдаются четыре хорошо разрешенных пика.

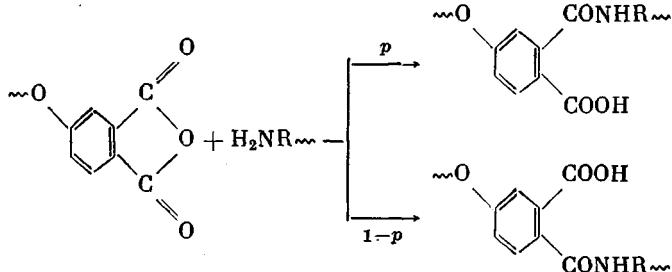
Если бы исследуемая ПАК имела формулу



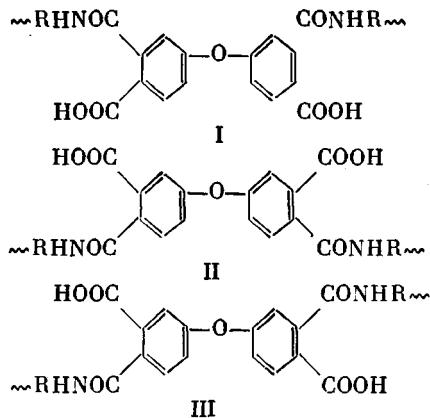
то в рассматриваемой области спектра наблюдался бы только один пик, отвечающий одному типу атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным атомом кислорода. Появление четырех пиков однозначно свидетельствует о присутствии нескольких изомерных структур в цепи ПАК, и с учетом изомерии формула ПАК выглядит следующим образом:



Рассмотрим теперь отнесение этих четырех пиков. Раскрытие ангидридного цикла под действием амина может протекать по двум направлениям



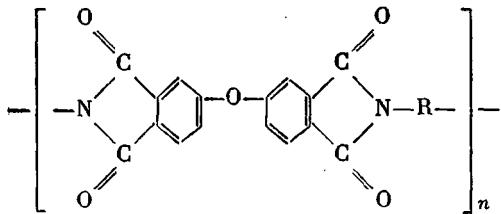
Здесь p и $(1-p)$ — вероятности соответствующих направлений раскрытия цикла. В результате в цепи ПАК возможно образование трех изомерных структур



В структуре I (так же, как и в II) атомы углерода, связанные с мостиковым эфирным атомом кислорода, эквивалентны и должны давать один пик в спектре ЯМР ^{13}C ; в структуре III эти углеродные атомы неэквивалентны и должны давать два пика с одинаковой интегральной интенсивностью. Следовательно, изомерной структуре III отвечает пара «внешних» пиков (рис. 1, спектр *a*), площади которых остаются равными друг другу при изменениях изомерного состава ПАК. Для подтверждения этого отнесения и отнесения двух остальных пиков нами был проведен расчет их химических сдвигов по аддитивной схеме. Правомочность такого расчета в данном случае основывается на соблюдении для рассматриваемых пиков правила равенства сумм химических сдвигов [7]: сумма химических сдвигов пары «внешних» пиков равна сумме химических сдвигов двух «внутренних» пиков. Для модельной амидокислоты — ди-N-фениламида диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (раствор в N-метилпирролидоне): $159,26+156,70=315,96$ м.д. и $158,81+157,16=315,97$ м.д. При использовании в качестве моделей дифенилоксида, диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, его тетраанилида, а также бензанилида и бензойной кислоты наилучшее согласие между рассчитанными и экспериментальными химическими сдвигами получается при следующем отнесении: изомерной структуре III ($R=\text{Ph}$) отвечает пара «внешних» пиков со сдвигами 159,26 и 156,70 м.д., изомерной структуре I — пик со сдвигом 158,81 м.д. и структуре II — пик со сдвигом 157,16 м.д.

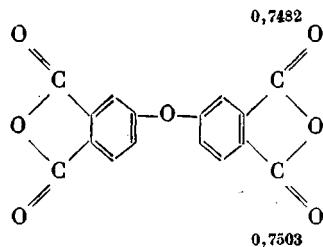
Таким образом, по площадям этих четырех пиков (а также, учитывая, что они имеют равную ширину — по их интенсивностям) можно определить содержание изомерных структур I—III в цепи ПАК. Поскольку при расчете используются пики только однотипных атомов углерода, получаемые результаты можно считать достоверными [8, 9]. Кроме того, специальными опытами было показано, что изменение длительности импульса и времени задержки между импульсами не сказывается на получаемых результатах.

После имидизации неэквивалентность рассматриваемых атомов углерода, естественно, исчезает, и в спектре соответствующего полиимида



(рис. 1, спектр б) они дают один пик (161,5 м.д.); двум разным карбонильным атомам полиимида отвечают два пика при 166,1 и 166,3 м.д.

Влияние условий проведения реакции и природы реагентов на изомерный состав ПАК. Для ПАК, спектр которой представлен на рис. 1 (синтез в N-метилпирролидоне), расчет дает следующее соотношение изомерных структур: I : II : III = 0,33 : 0,17 : 0,50. Следовательно, в данном случае раскрытие ангидридного цикла идет таким образом, что нуклеофильной атаке подвергается предпочтительно карбонильный атом углерода ангидридного цикла, находящийся в *мета*-положении к кислородному мостику. Это согласуется с результатами квантовохимических расчетов электронных плотностей на карбонильных атомах углерода в диангидриде 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида, выполненных методом ЛКАО MO в π -электронном приближении Хюккеля*, из которых следует, что несколько более электрофильтральным является карбонильный атом углерода в *мета*-положении к простой эфирной связи



Важно отметить, что изомерный состав ПАК можно, как оказалось, описать с помощью одной величины p , представляющей собой вероятность раскрытия ангидридного цикла с образованием амидной связи в *мета*-положении к эфирному мостику (см. схему выше). Очевидно, что $p = [I] + \frac{1}{2}[III]$, и если раскрытие двух ангидридных циклов диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида происходит независимо (т. е. величина p при раскрытии «второго» ангидридного цикла диангидрида такая же, как при раскрытии «первого»), то $[I] = p^2$; $[II] = (1-p)^2$ и $[III] = 2p(1-p)$. В рассмотренном выше примере $p = 0,33 + \frac{1}{2} \cdot 0,50 = 0,58$ и рассчитанные значения относительных концентраций $[I] = 0,33$; $[II] = 0,18$ и $[III] = 0,49$. Таким образом, в пределах точности эксперимента ангид-

* Расчеты проведены И. В. Станкевичем и О. Б. Томилиным, которым авторы выражают искреннюю благодарность.

Изомерный состав амидокислоты, полученной реакцией диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и анилина в различных растворителях

Растворитель	Содержание изомеров, мол. доли			Вероятность p
	I	II	III	
N-Метилпирролидон	0,46	0,11	0,43	0,68
Диметилформамид	0,42	0,12	0,46	0,65
Сульфолан	0,42	0,12	0,46	0,65
Диоксан – вода * (4 : 1 по массе)	0,42	0,14	0,44	0,64
Диметилсульфоксид	0,35	0,17	0,48	0,59
Гексаметилфортриамид	0,33	0,18	0,49	0,58

* Аналогичные результаты получены при использовании смесей диоксана с водой в других массовых соотношениях.

ридные циклы диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида можно считать независимыми.

Вместе с тем, как показывают приведенные выше данные расчетов электронных плотностей, различие в электрофильности двух карбонильных атомов углерода ангидридного цикла весьма незначительно, и поэтому образующиеся ПАК всегда разнозначны. С целью выяснения возможности регулирования разнозначности ПАК нами было исследовано влияние на изомерный состав природы растворителя, в котором проводили реакцию, и химического строения реагентов – амина и ангидрида.

Как видно из рис. 2 и таблицы, природа растворителя довольно заметно сказывается на изомерном составе модельной АК, полученной реакцией диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида с анилином. При этом наибольшей селективности процесса удается достичь, когда в качестве растворителя использовали N-метилпирролидон (отношение [I]:[II]≈4); если реакция идет в среде ДМСО или гексаметилфортриамида, это соотношение [I]:[II] уменьшается примерно вдвое. К сожалению, в ряду исследованных растворителей не удается установить корреляцию между изомерным составом АК (или величиной p) и какой-либо характеристикой растворителя (донорным числом, диэлектрической постоянной и др.).

Аналогичная зависимость изомерного состава от растворителя наблюдается также для ПАК. Интересно отметить, что изомерный состав ПАК в растворе в N-метилпирролидоне во времени (в течение полутора лет) не меняется; в то же время в ДМСО происходит постепенное обогащение ПАК изомерной структурой I. Как известно, при хранении ПАК претерпевает самопроизвольную деструкцию с образованием полимерных фрагментов с концевыми ангидридными и аминогруппами [10]. Возможно, наблюдавшееся изменение изомерного

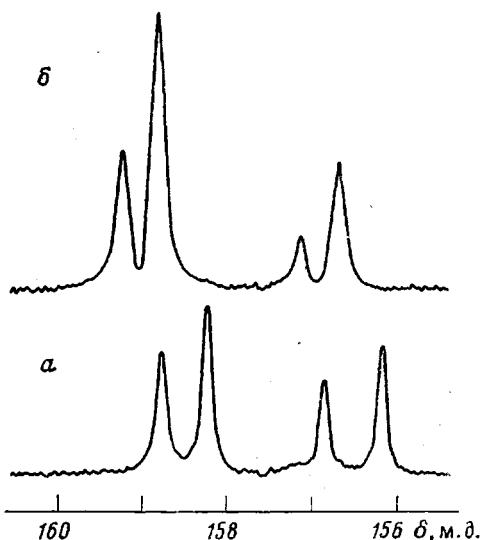
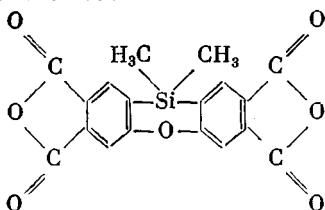


Рис. 2. Спектры ЯМР $^{13}\text{C}=\{^1\text{H}\}$ (область 156–160 м. д.) ди-N-фениламида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты, полученного в среде гексаметилфортриамида (a) и N-метилпирролидона (b) (регистрацию спектров осуществляли в том же растворителе, в котором проводили синтез)

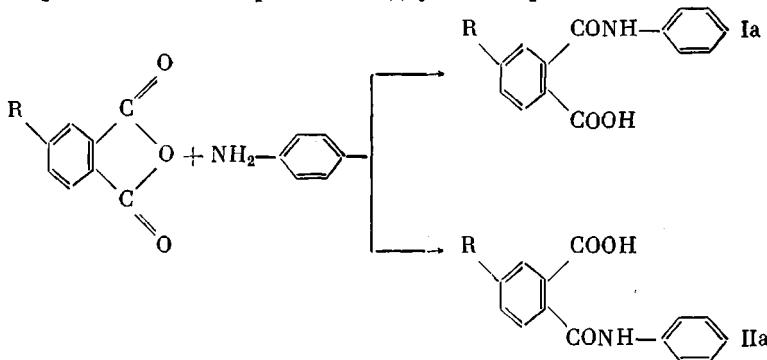
состава ПАК в растворе в ДМСО обусловлено тем, что деструкция затрагивает преимущественно орто-карбоксиамидные звенья структуры II.

Изучение зависимости изомерного состава ПАК и АК от природы амина показало, что все АК, полученные реакцией диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида сmonoамицами (*пара*-замещенными анилинами с заместителем CH_3 , OCH_3 , Cl , COOH), независимо от природы заместителя характеризуются значением $p \approx 0,70$, а все ПАК, полученные реакцией того же диангидрида сдиаминами (анилинфлуореном, 4,4'-диаминодифениловым эфиrom, 4,4'-диаминодифенилметаном), имеют величину $p \approx 0,57$ (в N-метилпирролидоне). Следовательно, на направление рассматриваемой реакции влияет скорее не основность амина, а стерические факторы.

Изомерный состав ПАК на основе анилинфлуорена и диангидрида не отличается от изомерного состава ПАК на основе анилинфлуорена



и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида. Для того чтобы существенно изменить изомерный состав ПАК, необходимо, по-видимому, такое перераспределение электронной плотности в молекуле диангидрида, при котором стало бы значительным различие в электрофильности двух карбонильных атомов углерода ангидридного цикла. Действительно, исследование модельной системы 4-замещенный фталевый ангидрид — анилин, в котором возможно образование двух изомеров



показало, что при заместителях R, сильно отличающихся по электронодонорным (акцепторным) свойствам, различно и соотношение изомеров. Так, при $R=\text{OCH}_3$, отношение $[Ia]:[IIa] \approx 0,80:0,20$, а при $R=\text{NO}_2$ оно меняется на обратное — $[Ia]:[IIa] \approx 0,20:0,80$, что согласуется с механизмом этого процесса, представляющего собой реакцию нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода, которая должна протекать тем легче, чем более электрофильным является указанный реакционный центр.

Таким образом, нами с помощью метода ЯМР ^{13}C установлена и количественно оценена разнозначность ПАК, обусловленная неоднозначностью раскрытия ангидридного цикла и показано, что на предпочтительность образования тех или иных изомерных структур в ПАК влияют главным образом природа исходного диангидрида тетракарбоновой кислоты и растворителя, используемого в реакции.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спирина, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., *B18*, 803, 1976.
2. В. В. Коршак, Разновидность полимеров, «Наука», 1977.
3. Я. Г. Урман, Н. С. Забельников, С. Г. Алексеева, В. Д. Воробьев, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., *A20*, 2236, 1978.
4. H. M. Relles, C. M. Orlando, D. R. Heath, R. W. Schluenz, J. S. Manello, S. Hoff, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *15*, 2441, 1977.
5. C. J. Cartman, Macromolecules, *6*, 725, 1973.
6. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975.
7. Я. Г. Урман, С. Г. Алексеева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., *A19*, 299, 1977.
8. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *11*, 2237, 1973.
9. T. H. Mareci, K. N. Scott, Analyt. Chem., *49*, 2130, 1977.
10. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Г. Е. Заикова, Высокомолек. соед., *A18*, 1667, 1976.

STUDY OF THE UNITS DIFFERENCE IN POLY(AMIC ACIDS) BY NMR ^{13}C METHOD

*Alekseeva S. G., Vinogradova S. V., Vorob'ev V. D., Vygodskii Ya. S.,
Korshak V. V., Slonim I. Ya, Spirina T. N.,
Urman Ya. G., Tchudina L. I.*

Summary

By the NMR ^{13}C spectroscopy the units difference of amic acids obtained by the reaction of 3,3',4,4'-diphenyloxide tetracarboxilic dianhydride with 9,9-bis(4'-aminophenyl) fluorene (amic acid) and aniline (model amic acid) has been determined and quantitatively studied. It was shown, that the anhydride ring opening includes the nucleophilic attack of the carbonyl carbon atom of the ring being in the meta-position to the ester oxygen bridge and that the anhydride rings of the dianhydride can be regarded as independent ones. It was found, that the selectivity of the process depends on the nature of the solvent.
