

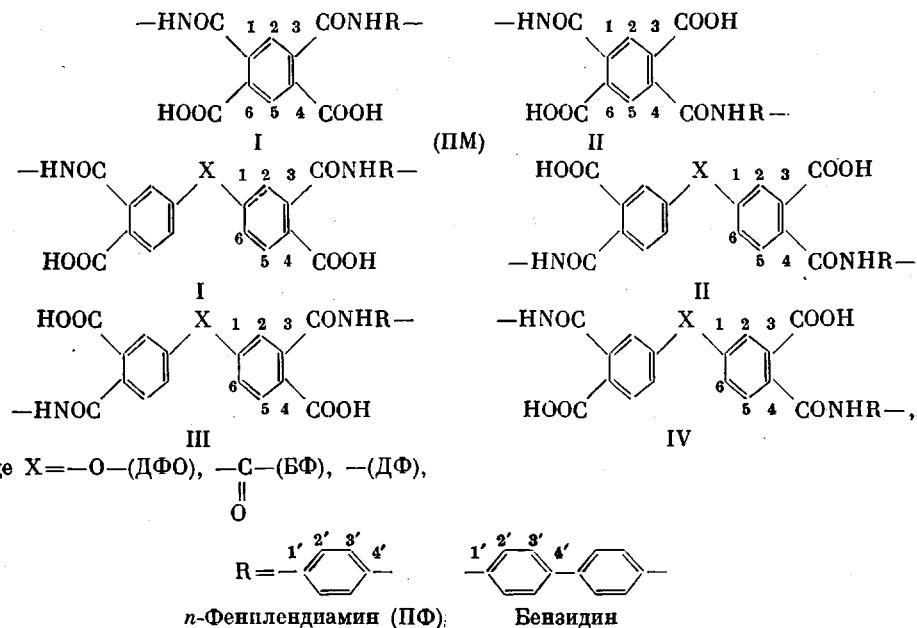
УДК 541.64:543.422.23:

ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ
ПО ДАННЫМ СПЕКТРОВ ЯМР ^{13}C

*Денисов В. М., Светличный В. М., Гиндин В. А.,
Зубков В. А., Кольцов А. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В.*

На основании полной расшифровки спектров магнитного резонанса ^{13}C полиамидокислот, полученных поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот — пиromеллитовой, 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,4,3',4'-бензофенонтетракарбоновой и 3,4,3',4'-дифенилтетракарбоновой с *n*-фенилендиамином и бензидином, определено содержание *мета*- и *пара*-изомерных звеньев в цепях полиамидокислот. Найдено, что изомерный состав этих соединений не зависит от диамина и обусловлен только диангидридной компонентой. Наблюдается корреляция между экспериментально определенным содержанием изомеров и рассчитанными квантовохимически индексами реакционной способности.

В результате раскрытия ангидридного цикла в реакции ацилирования диаминов при синтезе полиамидокислот (ПАК) образуются изомерные звенья с *мета*- и *пара*-расположением связей основной цепи в ароматическом цикле диангидридной компоненты



Указанная разнозвездность ПАК может повлиять на надмолекулярную структуру этого форполимера в блоке и на протекание процесса имидизации — второй стадии получения полиимидов [1, 2]. Данные об изомерии в цепях ПАК представляют значительный интерес, но до последнего вре-

мени не было видно путем экспериментального получения такой информации. В сообщении [3] показана возможность применения для этой цели спектроскопии магнитного резонанса на ядрах ^{13}C .

Целью настоящей работы было установление изомерного состава ПАК, полученных поликонденсацией в ДМФ диангидридов тетракарбоновых кислот — пиromеллитовой (ПМ), 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО), 3,4,3',4'-бензофенонтетракарбоновой (БФ) и 3,4,3',4'-дифенилтетракарбоновой (ДФ) с *n*-фенилендиамином и бензидином. Всего таким образом исследовано восемь полиамиокислот.

Спектры ЯМР ^{13}C получены на спектрометре «Вариан» CFT-20 для ~5%-ных растворов ПАК в смеси ДМФ + ДМФ-D₇ (3 : 1) при комнатной температуре. Количественные расчеты содержания изомеров проведены по сигналам диангидридных компонент ПАК, наиболее чувствительных к изомерии.

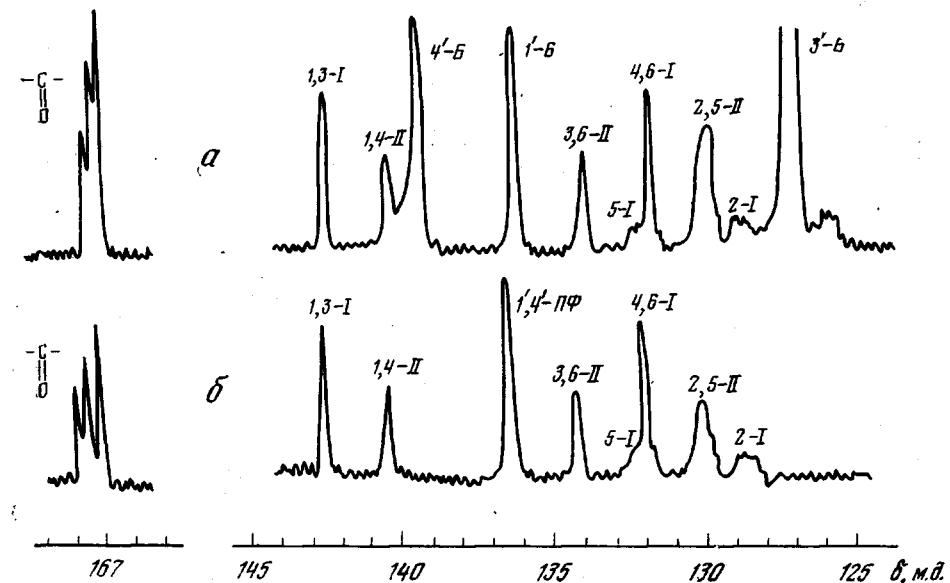


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C ПАК ПМ – бензидин (а) и ПАК ПМ – *n*-фенилендиамин (б)

Для отнесения сигналов в спектрах ПАК (рис. 1–4) использованы спектры модельных соединений (бензойная кислота, бензанилид, соответствующие тетракарбоновые кислоты), таблицы влияния заместителей на химические сдвиги ^{13}C замещенных бензолов [4] и результаты частичной расшифровки спектра ЯМР ^{13}C одной из ПАК в работе [3]. Кроме того, в некоторых случаях записывали спектры при неполном подавлении спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. Дополнительную информацию дает анализ относительных интенсивностей сигналов ЯМР.

Сигналы диаминных компонент полииамидокислот легко идентифицировать при сравнении спектров различных ПАК. Углеродные атомы 1' дают сигнал в области 136,4–136,6 м.д. Сигнал в области 120,8–121,0 м.д. принадлежит атомам С-2'. Для бензидинового фрагмента имеются еще два сигнала — в области 125,5–125,7 м.д. (С-3') и при 139,8–140,0 м.д. — сигнал двух атомов С-4'.

Спектр пиromеллитовой кислоты содержит три сигнала. Сигнал атомов углерода, связанных с карбоксильными группами, имеет химический сдвиг 135,8 м.д., а группы СН дают слегка уширенный сигнал (что характерно для связанных с протонами углеродов и помогает в расшифровке) при 129,5 м.д. Атомы углерода в карбоксильных группах поглощают при 168,2 м.д. Сравнивая спектры бензойной кислоты и бензанилида, мы нашли, что при замене карбоксильной группы на $-\text{CONHPh}$ сигнал α -углеродного атома смещается на 9,2 м.д. к малым полям (к большим

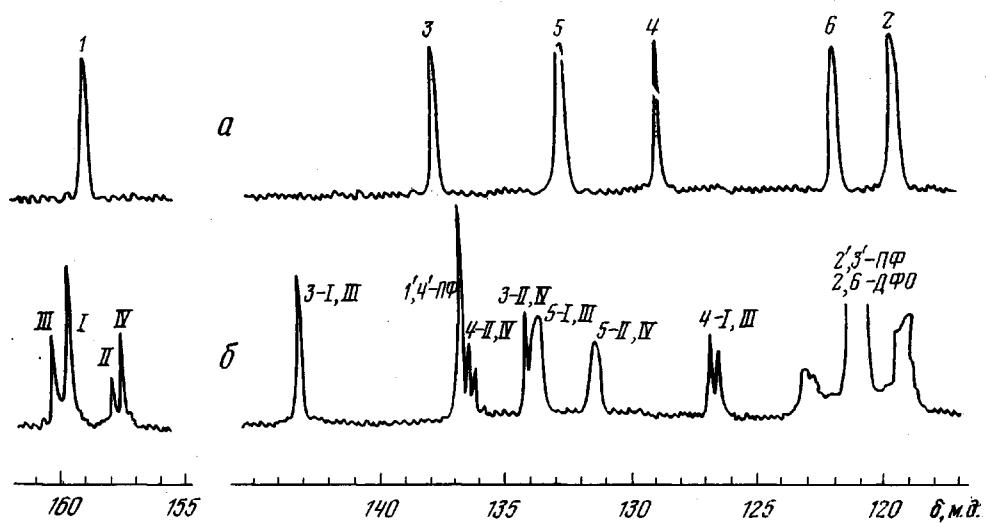


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C ДФО-тетракарбоновой кислоты (а) и полиамидокислоты ДФО – *n*-фенилендиамин (б)

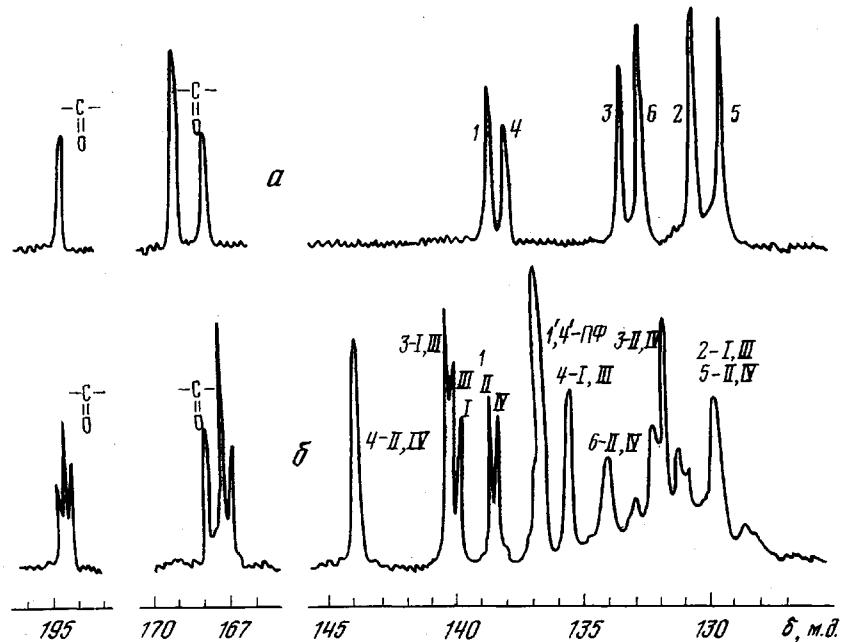


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C БФ-тетракарбоновой кислоты (а) и ПАК БФ – *n*-фенилендиамин (б). Триплетный сигнал вблизи 195 м.д. принадлежит атому углерода кетогруппы

значениям δ). Сигнал углерода в *пара*-положении при этом смещается приблизительно на 0,6 м.д. к большим полям (химический сдвиг сигнала в *мета*-положении не изменяется). Поэтому сигнал атомов С-1 и С-4 структуры II полиамидокислот ПМ – *n*-фенилендиамин и ПМ – бензидин (рис. 1) располагается в больших полях (140,6 м.д.), чем С-1 и С-3 структуры I (142,7 м.д.). Такое отнесение согласуется с данными работы [3] для ПАК на основе ДФО, где атом С-1 изомера II расположен на ~2 м.д. в больших полях, чем изомера I. Аналогично перестановка карбоксильной и амидной групп, соответствующая переходу I → II, приводит к смещению сигнала атомов углерода при карбоксильных группах к меньшим полям.

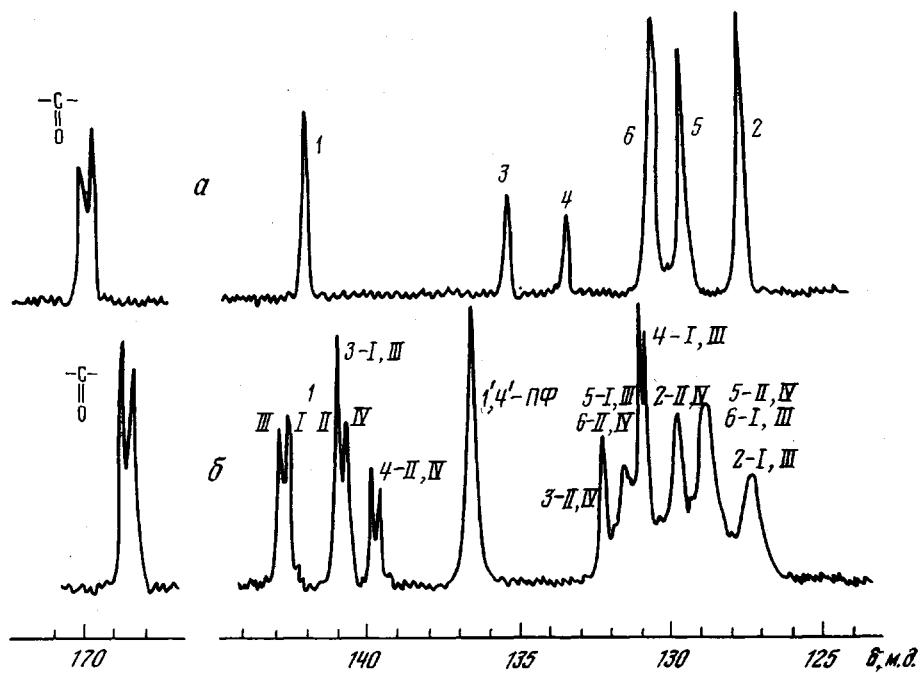


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C ДФ-тетракарбоновой кислоты (а) и ПАК ДФ – *n*-фенилендиамин (б)

(от 131,9 до 133,8 м.д.). Атомы C-2 и C-5 дают один сигнал в случае структуры II и два – в случае структуры I. Это несколько уширенные сигналы при 130,0 м.д. (для II), ~128 и ~132 м.д. (соответственно для C-2 и C-5 в структуре I). Судя по мультиплетности сигнала карбонильных атомов углерода (не менее трех компонент), изомерия ПАК проявляется в экранировании ядер углерода карбоксильных и (или) амидных групп.

Сравнение интенсивностей сигналов атомов углерода с одинаковыми ближайшими соседями (и, видимо, близкими временами релаксации), принадлежащих структурам I и II, позволяет оценить содержание последних. Измерения интенсивностей различных пар сигналов ароматического цикла согласуются между собой и показывают, что независимо от диамина в ПАК на основе ПМ заметно преобладает мета-изомер I. Доля звеньев I равна $0,60 \pm 0,03$, а звеньев II – $0,40 \pm 0,03$.

Спектр ДФО содержит восемь сигналов, из которых два (168,4 и 169,1 м.д.) принадлежат неэквивалентным карбоксильным группам. Сигналы углеродных атомов цикла идентифицированы (рис. 2) с учетом известных эффектов заместителей: группа $-\text{OR}$ снижает экранирование α -углеродного атома и повышает экранирование атомов в *ортого*- и *пара*-положениях, а группа $-\text{COOH}$ снижает экранирование всех атомов углерода в цикле. Расшифровка спектров ПАК на основе ДФО проведена с помощью данных, полученных для 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, причем отнесение сигналов в области поглощения C-1 взято из работы [3]. Влияние изомерии на положение других сигналов мы полагали таким же, как в случае ПАК на основе ПМ. Сигналы C-2 и C-6 скрыты в области поглощения диаминного фрагмента (~121 м.д.). Сигналы карбонильных групп (не показаны на рис. 2) расположены при 167,5–167,7 м.д.

Судя по относительным интенсивностям сигналов различных атомов (C-1, C-3, C-4 и C-5) в разных изомерах, доли звеньев I, II и эквивалент-

ных друг другу звеньев III и IV равны $0,40 \pm 0,03$, $0,15 \pm 0,03$ и $0,45 \pm 0,03$ (в хорошем согласии с данными работы [3] для ПАК ДФО – анилинфлуорен).

На рис. 3 дана расшифровка спектров БФ-тетракарбоновой кислоты и полиамидокислоты БФ – *n*-фенилендиамин. Часть сигналов ЯМР взаимно перекрываеться, что затрудняет оценку их интенсивностей. Сравнение сигналов C-4 в структурах I+III и II+IV приводит к выводу о некотором преобладании последних (т. е. *пара*-изомеров), доля которых близка к 0,55 в отличие от рассмотренных выше ПАК на основе ПМ и ДФО. Если расщепление сигнала C-1 аналогично таковому в ПАК на основе ДФО (рис. 3), то частично перекрыта (сигналом C-3) линия структуры III, равная по интенсивности линии C-1 структуры IV. В таком случае доли звеньев I, II, и III+IV равны приблизительно 0,20; 0,34 и 0,46 соответственно, что согласуется с интенсивностями линий C-4 (см. выше). Сигнал углерода кетогруппы расщеплен на три линии (по числу неэквивалентных изомеров) с приблизительно тем же соотношением интенсивностей.

Сопоставление результатов квантовохимического расчета и экспериментальных данных спектроскопии ЯМР ^{13}C

Диангидрид	Квантовохимический расчет		ЯМР ^{13}C		
	$f_{\text{пара}} - f_{\text{мета}}$		$r_{\text{пара}}$	$r_{\text{мета}}$	$\Delta\delta_{\text{пара}}$, м. д.
	диангидрид	моноацильное производное			
ПМ	0,000	-0,018	0,40	0,60	0
ДФО	-0,043	-0,053	0,37	0,63	-8,9
ДФ	-0,008	+0,067 *	0,5	0,5	-2,0
БФ	+0,037	+0,067	0,55	0,45	+5,0

* Резкое возрастание $f_{\text{пара}} - f_{\text{мета}}$ при переходе к моноацильному производному трудно объяснить.

В спектре полиамидокислоты ДФ – *n*-фенилендиамин (рис. 4) большинство сигналов, отвечающих разным изомерам, взаимно перекрываються. Тем не менее почти одинаковые интенсивности компонент сигнала C-1, из которых одна принадлежит звеньям типа I, а другая – III, свидетельствуют о приблизительно равных вероятностях *мета*- и *пара*-изомеров в цепях ПАК на основе ДФ (в согласии с результатами анализа других сигналов спектра).

Таким образом, в разных ПАК доля изомеров не зависит от диаминной части и определяется только диангидридной компонентой.

Проведенный нами квантовохимический расчет показал, что изомерный состав исследованных ПАК качественно коррелирует с граничной электронной плотностью f [5] на карбонильных углеродных атомах диангидридов, которая зависит от химической структуры мостиковой группы $-\text{X}-$. В процессе образования ПАК участвуют как диангидриды, так и их моноацильные производные. Ангидридный цикл в реакции нуклеофильного замещения при ацилировании аминов выступает в роли акцептора электронов, и его граничными орбиталими являются: в случае моноацильных производных – нижняя вакантная молекулярная орбиталь, в случае диангидрида – две нижние вакантные молекулярные орбитали. Методом ППДП/2 были вычислены величины $f_{\text{пара}} - f_{\text{мета}}$, показывающие сравнительную способность карбонилов, расположенных в *пара*- и *мета*-положении относительно мостиковой группы, участвовать в ацилировании аминов. В таблице представлены значения $f_{\text{пара}} - f_{\text{мета}}$, вычисленные для диангидридов и моноацильных производных, и данные, полученные из спектров ЯМР ^{13}C . В последнем столбце приведены расстояния между сигналами

атомов С-4 и С-3 в тетракарбоновых кислотах ДФО, ДФ и БФ (для атомов углерода соседних карбоксильных групп отнесение сигналов затруднительно). Наблюдается хорошая количественная корреляция между величинами $\Delta\delta_{\text{пара}}$, отражающими различие электронной плотности на соответствующих атомах, и значениями $f_{\text{пара}} - f_{\text{мета}}$ для диангидридов. Содержание *пара*- и *мета*-изомеров в цепях ПАК, определенное из анализа спектров ЯМР, также меняется симбатно с величиной $f_{\text{пара}} - f_{\text{мета}}$ при переходе от одного диангидрида к другому, и ее можно рассматривать как разность индексов реакционной способности. Из двух карбонильных групп ангидридного цикла более активна в реакции ацилирования аминов группа с большим значением f для атома углерода; в спектре соответствующей кислоты сигнал соседнего с этой группой углеродного атома расположен в меньших полях.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
2. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A16, 1199, 1974.
3. С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спирин, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., B18, 803, 1976.
4. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ЯМР ^{13}C для химиков-органиков, «Мир», 1975, стр. 107.
5. К. Фукуи, Современная квантовая химия, т. 1, «Мир», 1968, стр. 59.

ISOMERIC COMPOSITION OF POLYAMIDOACIDS ACCORDING TO THE DATA OF NMR ^{13}C SPECTRA

Denitsov V. M., Svetlichny V. M., Gindin V. A., Zubkov V. A.,
Koltsov A. I., Koton M. M., Kudryavtsev V. V.

Summary

On the basis of the complete description of NMR ^{13}C spectra of polyamidoacids obtained by polycondensation of dianhydrides of tetracarboxylic acids — pyromellite, 3,4,3',4'-diphenyloxidetetracarboxylic, 3,4,3',4'-benzophenontetracarboxylic and 3,4,3',4'-diphenyltetracarboxylic with paraphenylene diamine and benzidine, the content of *meta*- and *para*-isomeric units in the polyamidoacidic chains is determined. It has been found that the isomeric composition of these compounds does not depend on diamine and is caused by dianhydride component only. A correlation is observed between the content of isomers determined experimentally and the quantum-chemically calculated indices of reactivity.
