

10. Соколовский А. А., Борисова Н. Н., Ангерт Л. Г. Термическая и термоокислительная деструкция этилен-пропиленовых каучуков. – Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1107.
11. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурина В. А., Кузьминский А. А. Масс-спектрометрическое исследование механически активированного распада окисленных структур в полибутадиенах. – Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 142.
12. Bolland J. L., Hughes H. J. Chem. Soc., 1949, p. 492.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
24.VI.1980

УДК 541.64:547.313

## ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И СТРУКТУРА АМИДОКИСЛОТНОГО ЗВЕНА

*Кардаш И. Е., Лавров С. В., Богачев Ю. С.,  
Янкелевич А. З., Праведников А. Н.*

Для ароматических полиамидокислот (ПАК) предполагают существование различных типов внутримолекулярных водородных связей [1] и конформеров, обусловленных поворотной изомерией карбоксильной группы [2, 3] или амидной связи. Представления о наличии конформеров, отличающихся реакционной способностью, используют для объяснения кинетической остановки процесса циклизации ПАК в полиимиды. В связи с тем, что в литературе практически отсутствуют данные о реальной структуре амидокислотного звена ПАК, нами было проведено исследование модельного соединения – N-фенилфталамидной кислоты (ФАК) методом ПМР.

ПМР-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Bruker» HX-90ER с рабочей частотой 90 МГц. Химические сдвиги измеряли относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего эталона. Точность определения химического сдвига составляла  $\pm 0,02$  м. д., точность установки температуры  $\pm 2^\circ$ . Концентрация исследованных растворов составляла 4 мол. %. Растворителями служили ДМФ и ТГФ, которые предварительно осушали и перегоняли. Получение и очистку ФАК, бензанилида и бензойной кислоты проводили по методике работы [1].

ПМР-спектр ФАК в ДМФ при 303К характеризуется широким общим сигналом О–Н протонов с химическим сдвигом 12,36 м. д., что свидетельствует об обмене протонов ОН-групп кислоты с протонами присутствующей в системе воды. При охлаждении до 223К наблюдается сужение сигнала и сдвиг его в область слабых полей (таблица). В спектре ФАК в ТГФ сигнал ОН-протонов при комнатной температуре не обнаруживается из-за сильного уширения в результате обмена протонов; только при охлаждении до 203К сигнал обнаруживается в виде широкой линии с химическим сдвигом 120, 13 м. д.

Аналогичную картину наблюдали в случае бензойной кислоты в ДМФ: широкий сигнал OH-протонов при 302К в области 12,48 м. д. сужается и сдвигается при охлаждении до 13,88 м. д. (223К).

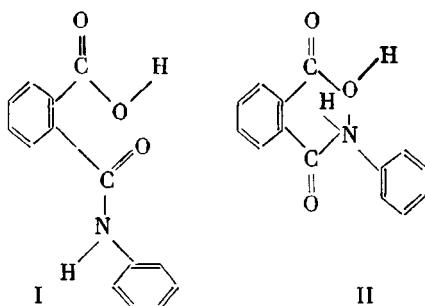
Таким образом, наблюдается существенное различие в химических сдвигах OH-протонов в растворе в ДМФ и ТГФ (~2 м. д.) (таблица). Следует отметить, что в отличие от раствора в ТГФ сигнал OH-протонов в ДМФ находится в области более слабого поля по сравнению с областью, характерной для самоассоциатов (димеров) кислот (11–13 м. д.) [4].

Сигнал N–H протонов ФАК в ДМФ и ТГФ характеризуется одиночной линией (таблица). Форма сигнала не меняется в пределах концентраций 0,5 – 4,0 мол. %. Химический сдвиг линейно меняется с температурой от 10,22 до 10,49 (ДМФ, 302–223К) и от 9,45 до 9,94 м. д. (ТГФ, 302–203К).

Наличие конформационного равновесия предполагает следующие изменения спектра с температурой. При понижении температуры из-за уменьшения скорости обмена между конформерами сигналы протонов групп NH и OH должны усиливаться и в пределе приводить к двум сигналам, отвечающим различным конформерам. В то же время при всех исследованных температурах в спектре ФАК наблюдается только один сигнал NH-протонов. Это возможно только в том случае, если в этих условиях обмен протекает достаточно быстро в ПМР-шкале времени. Тогда химический сдвиг протонов групп NH и OH должен быть усредненной величиной химических сдвигов протонов этих групп в конформерах. Однако сопоставление найденных значений химических сдвигов в ФАК и соответственно в бензойной кислоте и бензанилиде (таблица) показывает, что во всем интервале температур они достаточно близки (максимальное отличие наблюдается в растворе ТГФ для NH-протонов и составляет 0,25 м. д.). Эти данные позволяют сделать вывод об отсутствии конформационного равновесия в ФАК.

Кроме того, поведение ФАК в растворе характеризуется отсутствием внутримолекулярных водородных связей (химические сдвиги протонов NH бензанилида и ФАК практически совпадают); наличием водородных связей амидной группы с растворителем (изменение природы растворителя приводит к смещению сигнала NH-протонов), при этом в пределах концентраций 0,5 – 4,0 мол. % группы NH полностью ассоциированы (отсутствует концентрационная зависимость); наличием водородных связей COOH-группы с сильноосновным растворителем (слабопольный сдвиг сигнала); димеризацией COOH-групп в слабоосновном растворителе (ТГФ) (характерная область сигнала OH-протонов).

Следует отметить, что данные ПМР-спектров относительно отсутствия внутримолекулярных H-связей в ФАК в растворе согласуются с ИК-спектроскопическими исследованиями [1]. Кроме того, вывод об отсутствии конформеров подтверждается тем, что характер спектра ароматических протонов в растворе ДМФ и ТГФ не меняется с понижением температуры соответственно до 223 и 203К. На основании полученных данных наиболее вероятной структурой ФАК в растворе представляется структура I, в которой амидная связь и карбоксильная группа свободны для ассоциации с сильноосновным растворителем для димеризации (по COOH-группам) в слабоосновных растворителях. Ниже приведены возможные структуры амидокислотного звена.



Следует отметить, что такая структура амидокислотных звеньев находится в согласии с направлением реакции химической циклизации ПАК и модельных амидокислот, приводящим к образованию изоимидов [5]. Альтернативная структура II маловероятна, поскольку она должна характеризоваться наличием внутримолекулярной H-связи между протоном амидной группы и кислородом карбонильной группы. Кроме того, при ее реализации стерическое взаимодействие между амидной и карбоксильной группами должно приводить к их выведению из плоскости бензольного кольца, что не выгодно с энергетической точки зрения.

Полученные в работе данные по структуре амидокислотного звена в растворе показывают, что кинетическая остановка процесса циклизации ПАК в полииимида не может быть объяснена наличием различающихся по реакционной способности конформеров. Реакционная способность амидокислотных звеньев ПАК в твердой фазе может быть неодинакова, но только вследствие неоднородного характера межмолекулярного взаимодействия, в частности по COOH-группам, поскольку реакция циклизации чувствительна к кислотному катализу. Однако основная причина кинетической остановки реакции состоит, по-видимому, в возникновении внутренних напряжений в полимере из-за отклонения от равновесной конформации

#### Химические сдвиги протонов карбоксильной и амидной групп

Соединение	T, K	Растворитель	
		ДМФ	ТГФ
Карбоксильная группа			
ФАК	302	12,36	—
	268	13,53	—
	223	14,08	—
	203	—	12,13
Бензойная кислота	302	12,48	10,40
	223	13,88	11,44
	203	—	11,86
Амидная группа			
ФАК	302	10,22	9,45
	268	10,26	—
	263	—	9,65
	253	10,33	—
	243	—	9,75
	223	10,49	9,85
	223 *	10,47	—
	203	—	9,94
Бензанилид	302	10,17	9,21
	253	10,40	9,52

\* Концентрация 0,5 мол.%.

макромолекул при циклизации, а также удаления растворителя. Возникающие внутренние напряжения препятствуют перемещению звеньев цепи для достижения переходного состояния реакции. Как показано в работе [6], именно в области температур 170–250°, где в основном протекает процесс циклизации, внутренние напряжения достигают максимального значения, а их релаксация наблюдается в значительно более высокотемпературной области (вплоть до 380–400°). Переотливка или кратковременная термическая обработка пленки после остановки реакции циклизации должны приводить к уменьшению внутренних напряжений и, следовательно, как было показано в работе [7], к возрастанию скорости циклизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Равновесный характер реакции ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами и его роль в синтезе полииимидов.– Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
2. Нечаев П. П., Мухина О. А., Кособуцкий В. А., Беляков В. К., Выгодский Я. С., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Сопоставление кинетических данных и квантовохимических расчетов внутримолекулярного распада  $\alpha$ -карбоксиамидной связи.– Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 8, с. 1750.
3. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В., Оприц З. Г., Кудрявцев Г. И. Изучение особенностей реакции циклодегидратации бензамидокислотных систем.– Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1137.

4. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Мир, 1968, т. 1, с. 503.
5. Dine-Hart R. A., Wright W. W. Preparation and Fabrication of aromatic polyimides.— J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, N 5, p. 609.
6. Емельянова Л. Н., Лурье Е. Г., Гоморева З. И., Воробьев В. Д., Доброготова М. Л. Исследование внутренних напряжений пленки при превращении полиамиドокислоты в полипиромеллитимид.— Пласт. массы, 1975, № 3, с. 45.
7. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. О влиянии физических факторов на циклизацию полиамидокислот в конденсированном состоянии.— Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1503.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
24.VI.1980