

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ  
С ПОМОЩЬЮ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Урман Я. Г.*

**Обзор**

Изложены результаты исследований по экспериментальному обнаружению и количественному измерению разнозвенности полигетероариленов с помощью ЯМР-спектроскопии, в основном ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Экспериментальные данные сравниваются с результатами теоретических квантовохимических расчетов. Обсуждаются проблемы направленного регулирования разнозвенности полигетероариленов и влияния разнозвенности на их свойства.

Развитие физики, химии и технологии полимеров выдвигает на первый план проблемы, связанные с исследованием и характеристикой тонких деталей строения макромолекул. Большое внимание уделяется, в частности, концепции разнозвенности полимеров, выяснению роли структурной изомерии, наличия в цепи звеньев «аномальной» структуры в формировании комплекса физических и химических свойств полимеров [1].

Синтез высокотермостойких органических полимеров — полигетероариленов (ПГА) представляет собой сложный, часто многостадийный процесс. Помимо неполной циклизации возможными причинами разнозвенности ПГА могут служить конкурентные реакции поликонденсации различных функциональных групп, несимметричное строение мономеров, участие в процессе нескольких сомономеров, различные побочные реакции и др. До последнего времени в литературе отсутствовали количественные данные о характере и степени разнозвенности ПГА (за исключением методов оценки суммарной степени циклизации). Возможными подходами к решению этой проблемы являются теоретический квантовохимический расчет изомерного состава ПГА и разработка экспериментальных методов обнаружения и измерения разнозвенности ПГА.

**Теоретический квантовохимический расчет разнозвенности ПГА.** В ряде работ [2–4] были предприняты попытки определить с помощью квантовохимических расчетов предпочтительные направления реакций синтеза ПГА и оценить содержание различных изомеров в цепи путем сопоставления реакционной способности разных функциональных групп основных мономеров, используемых при синтезе ПГА. При этом обычно предполагали, что среди различных конкурирующих реакций с участием амино- и карбонильных групп предпочтительнее те, которые сопровождаются электрофильной атакой по атомам азота групп  $\text{NH}_2$  с наибольшими электронными плотностями и нуклеофильной атакой по атомам углерода карбонильных групп с наибольшими положительными зарядами. Рассчитаны величины электронных плотностей (или зарядов) на атомах азота аминогрупп ряда диаминов, тетрааминов и их моноацилированных производных [2, 4], на атомах углерода карбонильных групп ряда диангидридов тетракарбоновых кислот и их моноаминированных производных [3–6], а также на атомах углерода карбонильных групп ряда *bis*-( $\alpha$ -дикетонов) [7].

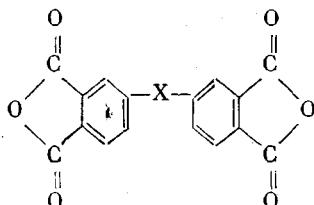
Анализ результатов этих расчетов позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Электрофильности различных карбонильных групп и нуклеофильности различных аминогрупп в изученных мономерах, как правило, очень близки. Следовательно, при синтезе соответствующих ПГА нельзя ожидать ярко выраженной предпочтительности какого-либо одного из направлений

реакции, что приводило бы к преобладанию в цепи одного из структурных изомеров. Образующиеся ПГА должны быть разнозвездными.

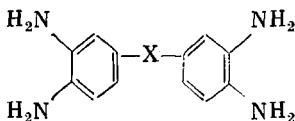
2. Квантовохимический расчет позволяет предсказать преимущественное направление реакции, например, для диангидридов [3–6] и тетрааминов [2, 4], и, следовательно, составить представление об изомерном составе образующихся ПГА.

Для диангидридов типа



с электронодонорной мостиковой группой ( $X=-O-$ ,  $-O-C_6H_4-O-$ ) распределение электронных плотностей на атомах углерода карбонильных групп таково, что при реакции с ди- или тетрааминами предпочтительнее образование амидной связи в *мета*-положении к мостику. Следовательно, можно ожидать, что синтезируемые полiamидокислоты или поли-(*o*-амино)амидокислоты будут обогащены *мета*-изомерами, и вероятность образования разных изомеров будет уменьшаться в ряду:  $m$ ,  $m > m$ ,  $n(n, m) > n, n$ . При электроакцепторной мостиковой группе ( $X=-C(O)-$ ) распределение изомеров должно быть обратным.

Аналогично для тетрааминов типа



при реакции с диангидридами тетракарбоновых кислот наиболее вероятно следующее соотношение изомеров:  $n$ ,  $n > n$ ,  $m(m, n) > m$ ,  $m$  (при электронодонорном мостице) и  $m$ ,  $m > m$ ,  $n(n, m) > n$ ,  $n$  (при электроакцепторном мостице).

3. Квантовохимическое исследование позволяет создать хотя и достоверную, но только качественную картину распределения изомеров в ПГА и их фортополимерах.

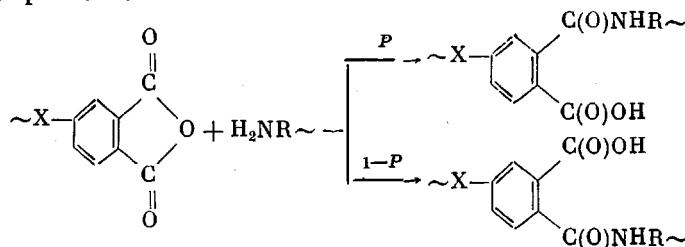
**Экспериментальное обнаружение и количественное измерение разнозвездности ПГА по спектрам ЯМР.** Одним из основных методов исследования строения макромолекул на сегодняшний день является спектроскопия ЯМР высокого разрешения [8–10]. Однако для исследования строения ПГА спектроскопию ЯМР применяли сравнительно мало; в последние несколько лет количество подобных работ существенно увеличилось. Это объясняется тем, что до середины семидесятых годов в большинстве исследований полимеров методом ЯМР использовали резонанс на ядрах  $^1\text{H}$ . Эффективному применению спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  для исследования строения ПГА препятствовал ряд обстоятельств: малое различие в химических сдвигах разных протонов ароматических колец, вследствие чего ПМР-спектры ПГА состоят, как правило, из сложных, перекрывающихся мультиплетов и не поддаются анализу; затруднения при количественных расчетах по сигналам протонов групп  $\text{NH}_-$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ; плохая растворимость ПГА в обычных органических растворителях и др.

Эти трудности в значительной мере преодолены в результате повышения рабочей частоты ЯМР-спектрометров, увеличения чувствительности метода за счет многократного накопления сигналов и благодаря быстрому развитию ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Основными преимуществами ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  являются существенно больший (в ~20 раз) диапазон химических сдвигов, возможность наблюдения сигналов атомов углерода карбонильных групп, групп  $\text{CN}$ , четвертичных атомов углерода.

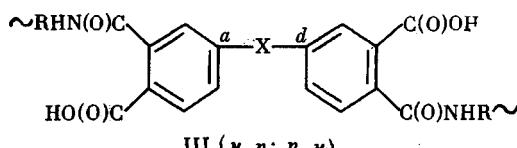
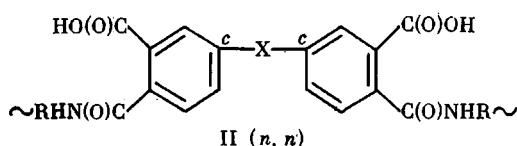
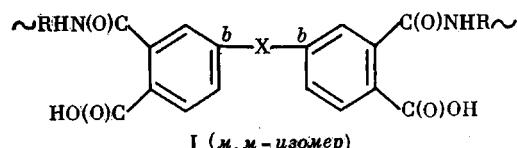
Рассмотрим несколько примеров изучения разнозвездности ПГА с помощью ЯМР-спектроскопии (преимущественно ЯМР  $^{13}\text{C}$ ).

Разновидность полiamидокислот (ПАК) обусловлена неоднозначным протеканием реакции раскрытия ангидридного цикла при синтезе полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Впервые разновидность ПАК была обнаружена в работе [11], а затем подробнее изучена теми же авторами в работе [6].

Раскрытие ангидридного цикла под действием амина может протекать по двум направлениям



Здесь  $P$  и  $(1-P)$  — вероятности раскрытия ангидридного цикла с образованием амидной связи соответственно в *мета*- и *пара*-положении к мостиковой группе  $X$ . В результате в цепи ПАК возможно образование трех изомерных структур



В *m, m*- и *n, n*-изомерах атомы углерода, связанные с мостиковой группой  $X$ , эквивалентны и должны давать по одному пику в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ ; в *m, n* (*n, m*)-изомере эти углеродные атомы неэквивалентны и должны давать два пика с одинаковой интенсивностью. Действительно, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПАК на основе диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилоксида ( $X=0$ ) и 9,9-бис(4'-аминофенил)флуорена сигнал атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным атомом кислорода, расщеплен на четыре хорошо разрешенных пика (рис. 1). Отнесение пиков разным изомерам показано буквами на рис. 1, *a*, и на формулах изомеров I—III и было выполнено следующим образом: во-первых, площади «внешних» пиков *a* и *d* остаются равными друг другу при всех изменениях изомерного состава ПАК, и, следовательно, эти пики отвечают *m, n* (*n, m*)-изомеру; во-вторых, подтверждение этого отнесения и отнесение двух «внутренних» пиков *b* и *c* дает расчет химических сдвигов по аддитивной схеме. Правомочность такого расчета в данном случае основывается на соблюдении для рассматриваемых пиков правила равенства сумм химических сдвигов симметричных и несимметрических фрагментов [12]: сумма химических сдвигов пары внешних пиков равна сумме химических сдвигов двух внутренних пиков. Для модельной амидокислоты на основе того же диангидрида и анилина при использовании дифенилоксида в качестве исходного соединения для отсчета химических сдвигов и ряда его производных для нахождения необходимых при расчете инкрементов заместителей наилучшее согласие меж-

ду рассчитанными и экспериментальными химическими сдвигами достигается при указанном выше отнесении.

Пики в спектре ЯМР $^{13}\text{C}$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Рассчитанные хим. сдвиги, м. д.	159,11	158,65	157,22	156,76
Экспериментальные хим. сдвиги, м. д.	159,26	158,81	157,16	156,70
(раствор $\text{N}$ -метилпирролидоне)				

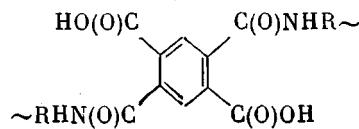
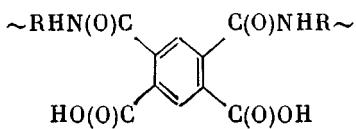
По площадям пиков *a*–*d* (а также, учитывая, что они имеют равную ширину, по их интенсивностям) можно количественно определить содержание разных изомеров в цепи ПАК. Нужно заметить, что при количественных расчетах по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  требуется, как известно, всегда иметь

в виду возможность ошибок из-за различия времен релаксации и усиления сигналов за счет ядерного эффекта Оверхаузера. Здесь и в последующих примерах при расчетах использовали пики только однотипных атомов углерода, что позволяло получать достоверные результаты [13, 14]. Для ПАК, спектр которой представлен на рис. 1, б (синтез в  $\text{N}$ -метилпирролидоне), расчет дает следующее соотношение изомеров:  $[m, m] : [n, n] : [m, n+n, m] = 0,33 : 0,17 : 0,50$ . Следовательно, в данном случае в согласии с результатами квантовохимических расчетов [3–6] раскрытие ангидридного цикла идет таким образом, что нуклеофильной атаке подвергается предпочтительно карбонильный атом углерода, находящийся в *meta*-положении к кислородному мостику. Интересно, что изомерный состав ПАК можно описать с помощью одной величины  $P$  (см. выше). Очевидно, что  $P = [m, m] + \frac{1}{2}[m, n+n, m]$ . Если раскрытие двух ангидридных циклов диангидрида происходит независимо (т. е. величина  $P$  при раскрытии «второго» ангидридного цикла диангидрида такая же, как при раскрытии «первого»), то  $[m, m] = P^2$ ,  $[n, n] = (1 - P)^2$  и  $[m, n+n, m] = 2P(1 - P)$ .

Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена. Показана область сигналов атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным кислородом. Частота 22,63 МГц, температура 323 К. Растворы в  $\text{DMSO}$  (а) и  $\text{N}$ -метилпирролидоне (б) [6]

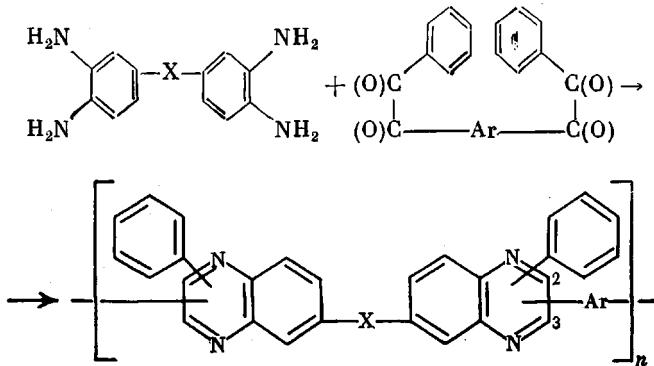
В рассмотренном выше примере  $P = 0,33 + 1/2 \cdot 0,50 = 0,58$  и рассчитанные значения относительных концентраций  $[m, m] = 0,33$ ,  $[n, n] = 0,18$  и  $[m, n+n, m] = 0,49$ . Таким образом, в пределах точности эксперимента ангидридные циклы диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида можно считать независимыми.

Разновенность восьми различных ПАК, получаемых попарной комбинацией диангидридов тетракарбоновых кислот (пиromеллитовой, 3,4,3',4'-дифенилоксид-, 3,4,3',4'-бензофенон- и 3,4,3',4'-дифенилтетракарбоновой) и диаминов (*n*-фенилендиамин и бензидин), изучена методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  в работе [5]. В согласии с данными квантовохимических расчетов соотношение изомеров в ПАК меняется на обратное при переходе от диангидрида с электронодонорной мостиковой группой к диангидриду с электроноакцепторным мостиком. Две изомерные формы обнаружены методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  для ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида [15].

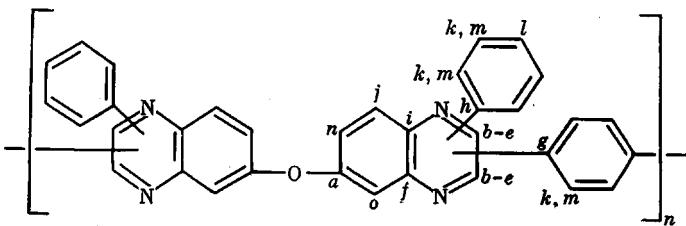


Разнозвенность ПАК с концевыми ацетиленовыми группами установлена (на моделях) в работе [16].

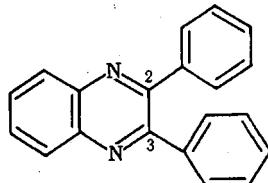
Разнозвенность полифенилхиноксалинов (ПФХ) обусловлена изомерией при образовании хиноксалинового цикла (по положениям 2 и 3)



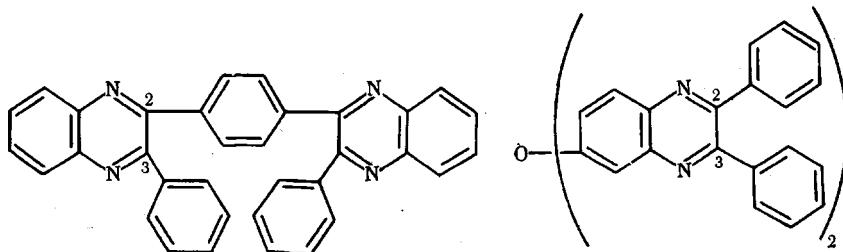
Экспериментально разнозвенность ПФХ обнаружена с помощью ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  в работах [17–19]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПФХ с  $\text{X}=\text{O}$  и  $\text{Ar}=\text{Ph}$  показан на рис. 2. Отнесение сигналов в спектре (рис. 2, a) следующее:



Сигналы ряда четвертичных атомов углерода ( $g, h$ ) расщепляются на несколько пиков; сильнее всего (на шесть пиков) расщеплены сигналы атомов C(2) и C(3) хиноксалинового цикла (рис. 2, б). Детальное отнесение пиков  $b-e$  можно провести путем расчета химических сдвигов по аддитивной схеме. Приняв в качестве исходных значений химические сдвиги атомов C(2) и C(3) в 2,3-дифенилхиноксалине



и определив инкременты замещения по спектрам модельных соединений



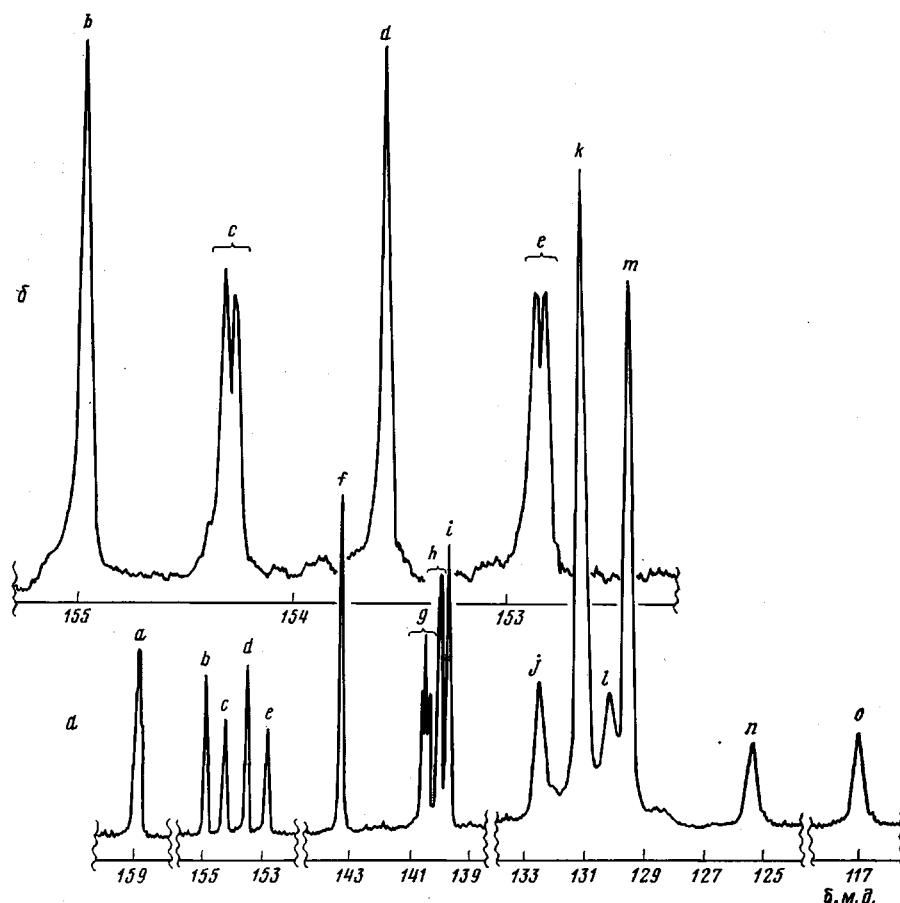
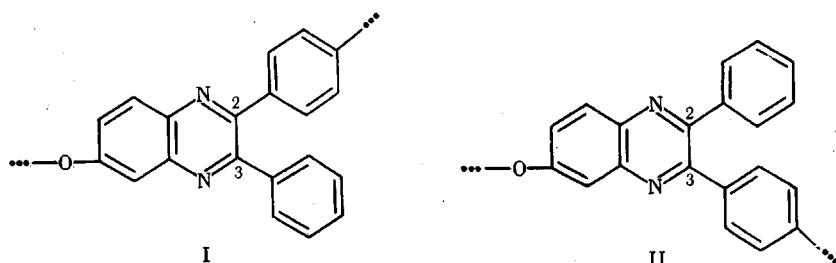


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПФХ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола: а – полный спектр (без сигнала растворителя); б – область сигналов атомов C(2) и C(3) хиноксалинового цикла. Частота 22,63 МГц, раствор в ТХЭ, температура 323 К [18]

можно, попарно комбинируя эти инкременты, рассчитать химические сдвиги сигналов атомов C(2) и C(3) в изомерных структурах



Рассчитанные таким образом химические сдвиги атомов C(2) и C(3) для ПФХ находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными.

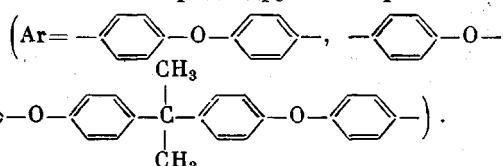
Пики в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$   
(рис. 2)

	b	c	d	e
Рассчитанные хим. сдвиги, м. д.	155,00	154,34	153,57	152,91
Экспериментальные хим. сдвиги, м. д.	154,98	154,32	153,57	152,87
	154,28			152,84

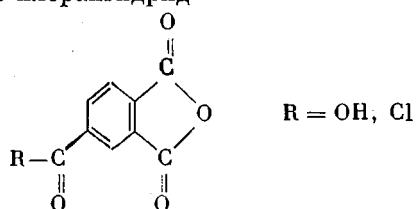
Расчет показывает, что пара пиков *b* и *e* принадлежит одному изомеру, а пара пиков *c* и *d* – другому изомеру. Это подтверждается согласованным изменением площадей пиков каждой из пар при изменениях изомерного состава ПФХ, причем внутри каждой пары равенство площадей пиков сохраняется. Кроме того, согласно расчету, пики *b* и *d* отвечают атомам, связанным с фенильным кольцом C(3) в изомере I и C(2) в изомере II, и для

них не должно наблюдаться дальнейшее расщепление; пики *c* и *e* отвечают атомам углерода, связанным с фениленовым мостиком С(2) в изомере I и С(3) в изомере II, и поскольку следующее звено также может быть связано с этим мостиком двояким образом (соответственно 2,2'- и 2,3'-мостики и 3,3'- и 3,2'-мостики), можно ожидать раздвоения пиков *c* и *e*. Спектр ПФХ полностью согласуется с этими выводами (рис. 2, б).

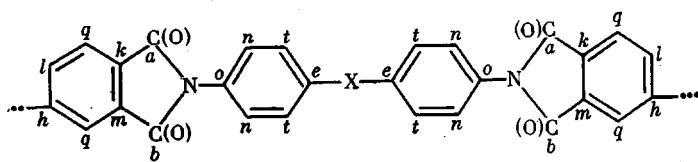
По площадям пиков *b*—*e* можно рассчитать изомерный состав ПФХ. Для ПФХ, спектр которого показан на рис. 2, отношение площадей пиков  $(b+e)/(c+d)$  свидетельствует о том, что изомеры I и II содержатся в равном количестве. Примерно одинаковая интенсивность компонент в пиках *c* и *e* свидетельствует о равном содержании 2,2'-, 2,3'-, 3,3'- и 3,2'-мостики в цепи. Следовательно, полимер характеризуется статистическим набором изомерных структур, что и можно было ожидать, учитывая близкие значения нуклеофильности групп  $\text{NH}_2$  и электрофильности  $\alpha$ -дикарбонильных групп в исходных мономерах 3,3',4,4'-тетрааминодифениловом эфире и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензоле [2, 7]. Примерно равное соотношение изомеров наблюдали также для ПФХ на основе ряда других тетрааминов (**X**==C—) и бис-( $\alpha$ -дикетонов)



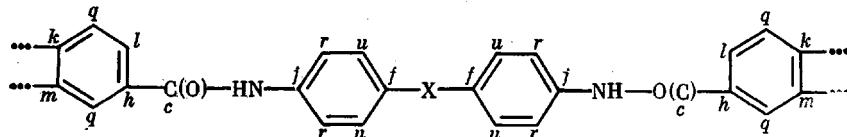
**Разнозвенность полиамидоимидов.** При синтезе полиамидоимидов (ПАИ) в качестве исходного сырья часто используют тримеллитовый ангидрид и его хлорангидрид



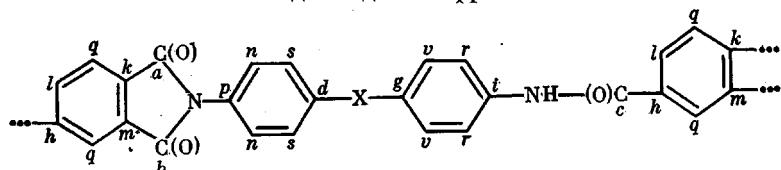
Несимметричное строение этих мономеров обуславливает разнозвенность ПАИ, образующихся при их взаимодействии с диаминами или диизоцианатами. Остатки диамина (или диизоцианата) в цепи ПАИ могут быть расположены в трех различных структурных фрагментах:



«имид-имидный» фрагмент



«амид-амидный» фрагмент



«имид-амидный» («амид-имидный») фрагмент

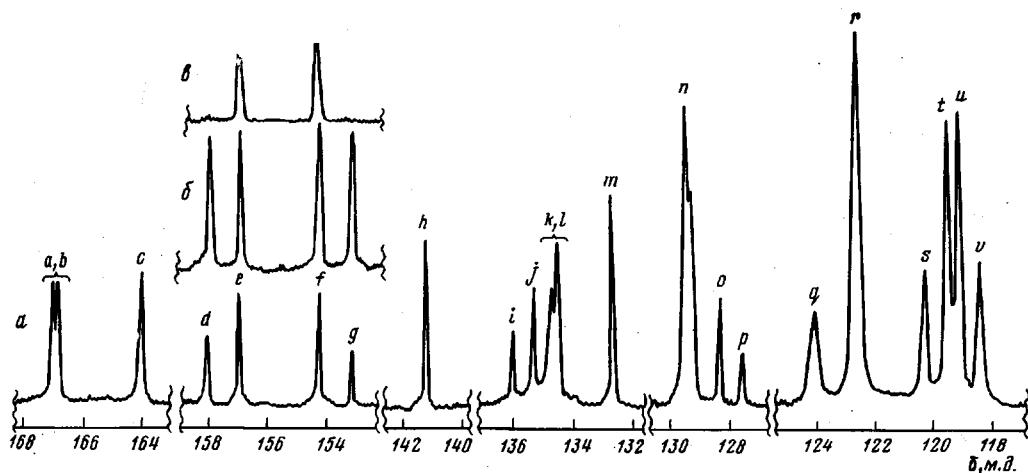
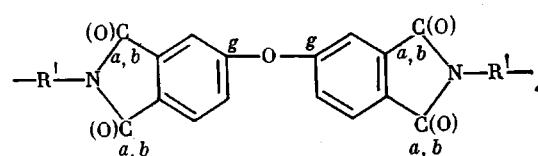
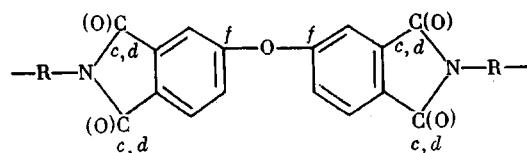
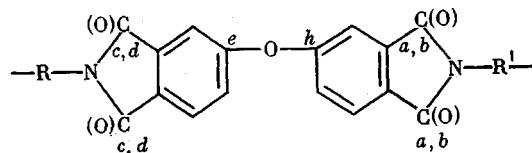


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиамидоимидов на основе trimellитового ангидрида (или его хлорангида) и 4,4'-дифенилоксидизоцианата (или 4,4'-диаминодифенилоксида): *a* — полный спектр (без сигналов растворителя); *b*, *c* — область сигналов атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным кислородом при статистическом распределении (*b*) и регулярном чередовании звеньев (*c*). Частота 22,63 МГц, растворы в N-метилпирролидоне, температура 323 К [20]

Разнозвенность ПАИ с  $\text{X}=-\text{O}-$  приводит, как видно из рис. 3, *a*, к расщеплению сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  каждого из атомов углерода остатков диамина (дизоцианата) на несколько пиков (максимум на четыре пика) [20]. Цепь ПАИ можно рассматривать состоящей из блоков физически тождественных неразличимых имид-амидных и амид-имидных структур, разделенных граничными (имид-имидной и амид-амидной) структурами. По сигналам атомов углерода остатков диамина (дизоцианата) (лучше всего по четко расщепленному на четыре пика *d*, *e*, *f* и *g* сигналу атомов углерода, связанных с мостиковой группой) рассчитывали среднюю длину имид-амидных и амид-имидных блоков *l* и коэффициент нерегулярности цепи *B*. Для ПАИ, спектр которого показан на рис. 3, *a*,  $\bar{l}=1,5$  и  $B=1,3$ , т. е. наблюдается склонность к чередованию имид-имидных и амид-амидных фрагментов.

Разнозвенность сополимидов обусловлена, как известно, чередованием в их цепи звеньев сомономеров. Для арилалифатических сополимидов микроструктура цепи может быть охарактеризована с помощью ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  [21]. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  арилалифатического сополимида на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксidiфенил-оксида и двух диаминов 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (*R*) и гексаметилендиамина (*R'*), фрагмент которого показан на рис. 4, сигналы атомов углерода карбонильных групп и атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным кислородом, расщеплены на четыре пика каждый. Отнесение пиков показано на формулах гомо- и гетеротриад

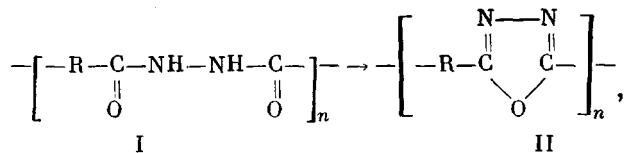




По площадям четырех пиков *a-d* можно определить состав сополимера, а по площадям пиков *e-h* средние длины блоков сомономеров, состав и коэффициент нерегулярности цепи сополимера *B*.

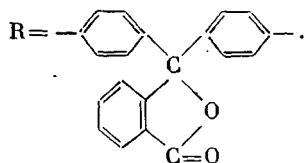
Другие примеры разнозвенности ПГА. Одним из наиболее распространенных видов разнозвенности ПГА является разнозвенность, обусловленная незавершенностью процесса циклизации. Мы не останавливаемся здесь на методах оценки суммарной степени циклизации различных ПГА, а рассмотрим подходы к характеристике с помощью ЯМР-спектроскопии распределения в цепи циклизованных и незациклизованных звеньев. Знание распределения циклов в цепи ПГА позволяет сделать выводы о механизме процесса циклообразования и, естественно, включает в себя оценку суммарной степени циклизации.

Коршак с сотр. [22] сопоставили спектры ПМР поли-*n'*, *n''*-дифениленфтальидгидразида (I), поли-[2,5-(*n'*, *n''*-дифениленфтальид)]-1,3,4-оксадиазола (II), продуктов циклизации I в вакууме до 573 К и механических смесей I и II

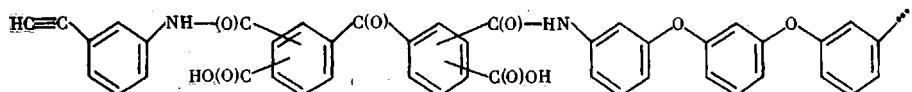


I

II



Сравнение показало, что в спектрах продуктов неполной циклизации I в области сигналов протонов ароматических колец наблюдаются сигналы, отсутствующие в спектрах I, II и их смесей. Эти сигналы приписаны протонам ароматических колец, находящихся на стыке гидразидных и 1,3,4-оксадиазольных звеньев. Интенсивность этих сигналов свидетельствует о значительном содержании в цепи таких граничных звеньев, что указывает, по мнению авторов, на статистический характер термической внутримолекулярной циклизации полигидразидов. Для ПАК с концевыми ацетиленовыми группами типа



по изменению химических сдвигов сигналов ацетиленовых атомов углерода можно судить о циклизации в концевых звеньях, а по сигналам атомов углерода карбонильных групп – об образовании имидных циклов в звеньях, удаленных от концов цепи [16, 23]. Установлено, что имидизация предпочтительнее идет на концах цепи ПАК.

Как известно, ПГА часто плохо растворимы в обычных органических растворителях. В этих случаях целесообразным представляется использование модельных реакций для идентификации различных возможных структурных фрагментов в цепи полимера. Так, в работе [24] в качестве реакции, моделирующей взаимодействие бис-*o*-амионитрилов с дизопицианатами, рассматривали реакцию между фенилизоцианатом и антракарбонитрилом. Проводили сравнение спектра ЯМР <sup>13</sup>C продукта прогревания смеси фенилизоцианата с антракарбонитрилом до 523 К спектрами ряда

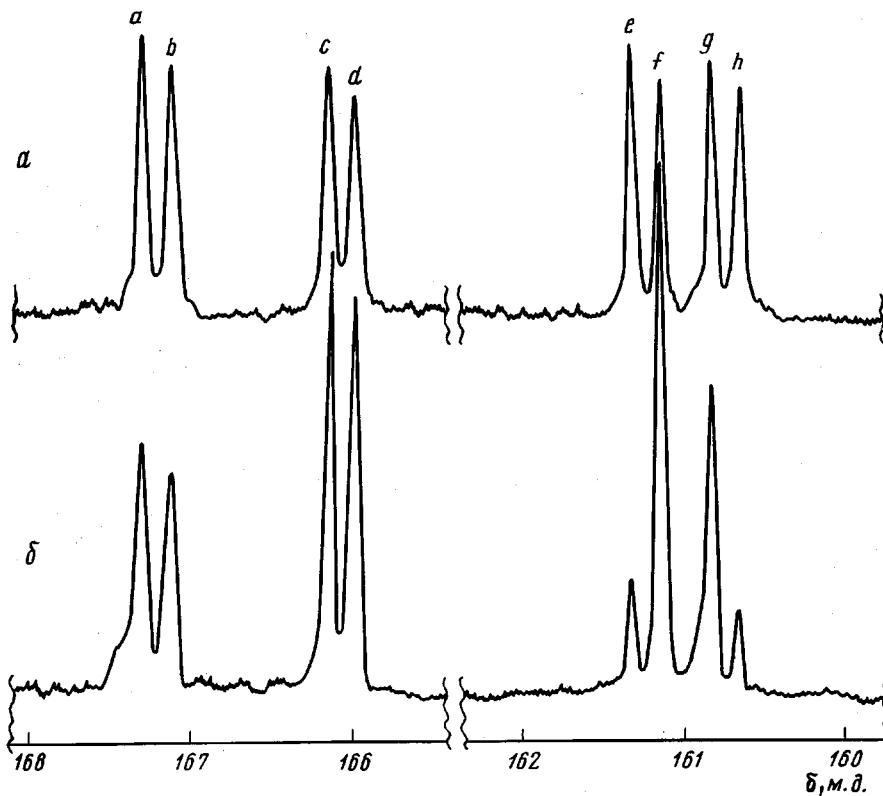
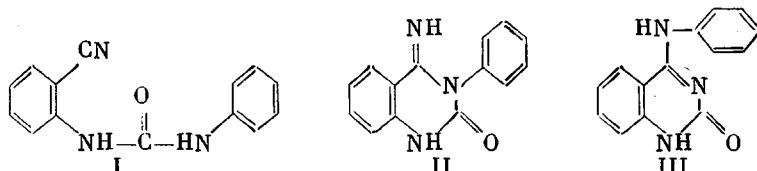


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополиимидов диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил-оксида, 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена и гексаметилендиамина (1:1), полученных в одну стадию в растворе при 463 К (а) и в две стадии с химической циклизацией при 293 К (б). Показана область сигналов атомов углерода карбонильных групп и атомов углерода, связанных с мостиковым эфирным кислородом. Частота 22,63 МГц, растворы в ТХЭ, температура 323 К [21]

соединений, строение которых отражает наиболее вероятные направления реакции: N-о-цианофенил-N'-фенилмочевины (I), 2-оксо-3-фенил-4-имино-1,2,3,4-тетрагидрохиназолина (II) и 2-оксо-4-анилино-1,2-дигидрохиназолина (III)



Установлено, что в этих условиях образуются в основном аминохиназолоновые структуры III. Для полимеров, по мнению авторов, более вероятно разнозвездное строение, представляемое как совокупность структур амино- и иминохиназолонового типа.

**Регулирование разнозвездности ПГА.** Для направленного регулирования разнозвездности ПГА необходимо, естественно, обладать надежными методами количественной оценки степени их разнозвездности. Как следует из приведенных выше примеров, такую возможность для ряда ПГА открывает ЯМР-спектроскопия  $^{13}\text{C}$ .

Исследования влияния строения исходных мономеров на разнозвездность ряда ПАК в согласии с теоретическими расчетами [3, 4] показали, что изомерный состав ПАК определяется главным образом природой диангидрида тетракарбоновой кислоты и практически не зависит от типа диамина [5, 6]. В частности, как мы уже отмечали выше, при переходе от диангидридов с электронодонорной мостиковой группой к диангидридам с

электроноакцепторным мостиком соотношение изомеров в ПАК изменяется на обратное [5].

На селективность процесса раскрытия ангидридного цикла при синтезе ПАК заметное влияние оказывает растворитель, в котором проводится реакция [6, 11]. Для ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилоксида и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена влияние реакционной среды отчетливо видно из рис. 1: при проведении реакции в N-метилпирролидоне соотношение изомеров  $[m, m] : [n, n] : [m, n+n, m] = 0,33 : 0,17 : 0,50$  (рис. 1, б), а в ДМСО  $[m, m] : [n, n] : [m, n+n, m] = 0,14 : 0,37 : 0,49$  (рис. 1, а). Для модельной амидокислоты на основе того же диангидрида и анилина наибольшую селективность процесса удается достичь, когда в качестве растворителя используется N-метилпирролидон (отношение  $[m, m] : [n, n] \approx 4$ ); если же реакция идет в среде гексаметилфосфортриамида, то это отношение уменьшается более чем вдвое.

Незначительное, но вполне определенное влияние оказывает природа растворителя, в котором проводили реакцию поликонденсации, на изомерный состав ПФХ. Так, для ПФХ на основе 3,3',4,4'-тетрааминоdifенилового эфира и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, полученных в различных растворителях, изомерный состав изменяется следующим образом [18]: m-крезол — 0,50 : 0,50; хлороформ+этанол (10 : 1 по объему) — 0,50 : 0,50; хлороформ+уксусная кислота (10 : 1 по объему) — 0,45 : 0,55; хлороформ+benзойная кислота (17 : 1 по массе) — 0,46 : 0,54; N-метилпирролидон — 0,56 : 0,44; пиридин — 0,60 : 0,40. Видно, что при переходе от основных растворителей к кислотным закономерно изменяется изомерный состав ПФХ, но пределы этих изменений невелики и их не удается расширить дальнейшим увеличением кислотности или основности растворителя.

Варьирование природы реагентов и условий синтеза позволяет получать ПАИ различной степени разнозвенности [20]: используя различные исходные мономеры (хлорангидрид trimellитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксид или trimellитовый ангидрид и 4,4'-диfенилоксид-дизоцианат) и изменения порядок их введения в сферу реакции, получали ПАИ как со статистическим распределением звеньев (рис. 3, б; коэффициент нерегулярности цепи  $B=1$ ), так и со строго регулярным чередованием имид-имидных и амид-амидных фрагментов (рис. 3, в;  $B=2$ ).

Способ синтеза существенно влияет на распределение звеньев в цепи сополимеров [21]. Сополимеры, полученные одностадийной высокотемпературной поликлизацией, имеют статистическое распределение звеньев (рис. 4, а;  $B \approx 1$ ), что обусловлено, по-видимому, обменными реакциями между аминогруппами и имидными циклами. Если же синтез сополимеров проводится в две стадии при низких температурах (например, комнатной), указанные обменные реакции не протекают; в результате при циклизации под действием химических агентов, протекающей в мягких условиях, сохраняется распределение звеньев, заложенное на стадии образования ПАК, и образуется блок-сополимер (рис. 4, б;  $B=0,3-0,4$ ). При термической имидизации той же ПАК в растворе или твердой фазе получается статистический сополимер, что, по-видимому, обусловлено протеканием наряду с циклизацией также деструкции ПАК с последующей поликонденсацией.

**Влияние разнозвенности на свойства ПГА.** Разнозвенность, как известно [1], оказывает существенное влияние на химические и физические свойства полимеров. Для рассматриваемого класса полимеров это влияние оказывается как на свойствах собственно ПГА, так и на свойствах их форполимеров (например, ПАК). Число работ, посвященных исследованию связи между разнозвенностью ПГА и их свойствами, пока невелико из-за отсутствия до последнего времени надежных количественных данных о степени разнозвенности ПГА и их форполимеров.

При исследовании зависимости изомерного состава ПАК от растворителя было обнаружено [6], что соотношение изомеров в ПАК, синтезированной в N-метилпирролидоне, не меняется на протяжении полутора лет. В то же время аналогичный полимер, полученный в ДМСО, имеет «аномальный» (для данного исходного диангидрида с электронодонорной мол-

стиковой группой) изомерный состав (рис. 1, а) и нестабилен при хранении: постепенно обогащается *m,m*-изомером, который и должен предпочтительно образовываться, исходя из электронного строения данного диангидрида. По-видимому, наблюдаемое изменение изомерного состава ПАК в растворе в ДМСО обусловлено тем, что деструкция, происходящая при хранении ПАК, затрагивает преимущественно *o*-карбоксиамидные звенья *n,n*-изомера. Приведенные результаты свидетельствуют о важности выбора реакционной среды для синтеза и хранения ПАК.

В работе [25] с целью сопоставления склонности *пара* и *мета*-изомерных звеньев ПАК к циклизации по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  прослежено изменение изомерного состава ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида и бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана в процессе ее термической циклизации в твердой фазе. Установлено, что в ходе имидизации ПАК соотношение *пара*- и *мета*-изомерных звеньев остается неизменным, и, следовательно, эти звенья обладают одинаковой склонностью к термической циклодегидратации.

Разнозвенность ПФХ является, по всей вероятности, причиной того, что эти полимеры полностью аморфны, а температуры их стеклования значительно ниже температур разложения [26]. Для ПАИ, синтезированных с помощью специальных приемов, обеспечивающих регулярное чередование звеньев, найдены значительно более высокие температуры плавления, чем для обычных разнозвенных ПАИ [1].

Таким образом, ЯМР-спектроскопия  $^{13}\text{C}$  позволила обнаружить и количественно измерить разнозвенность ряда ПГА. Появилась возможность на базе надежных количественных данных о степени разнозвенности направлена регулировать изомерный состав ПГА. Исследования в этой важной области находятся еще в самой начальной фазе. Необходимо также уделить больше внимания корреляции степени разнозвенности ПГА с их свойствами. Приложение ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  к исследованию строения ПГА позволит, несомненно, развить методы оценки разнозвенности и распространить их на новые классы ПГА. Не исчерпаны также возможности ПМР-спектроскопии для исследования разнозвенности ПГА; интересных результатов можно ожидать от использования в структурных исследованиях ПГА спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{15}\text{N}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977.
2. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Коршак В. В., Русанов А. Л. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 1, с. 95.
3. Зубков В. А., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Калниньш К. К., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 862.
4. Коршак В. В., Кособуцкий В. А., Русанов А. Л., Беляков В. К., Гусаров А. Н., Болдузев А. И., Батиров И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1931.
5. Денисов В. М., Светличный В. М., Гиндин В. А., Зубков В. А., Кольцов А. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1498.
6. Алексеева С. Г., Виноградова С. В., Воробьев В. Д., Выгодский Я. С., Коршак В. В., Слоним И. Я., Спирина Т. Н., Урман Я. Г., Чудина Л. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2207.
7. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1450.
8. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. / Под ред. Слонима И. Я. М.: Химия, 1977.
9. Платэ Н. А., Строганов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 955.
10. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 116.
11. Алексеева С. Г., Виноградова С. В., Воробьев В. Д., Выгодский Я. С., Коршак В. В., Слоним И. Я., Спирина Т. Н., Урман Я. Г., Чудина Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 803.
12. Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 299.
13. Inoue Y., Nishioka A., Chujo R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2237.
14. Mareci T. H., Scott K. N. Analyt. Chem., 1977, v. 49, № 14, p. 2130.
15. Ярошевская Х. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1978. 15 с.

16. Seshadri K. S., Antonopoulos P. A., Heilman W. J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 8, p. 2649.
17. Reilles H. M., Orlando C. M., Heath D. R., Schluenz R. W., Manello J. S., Hoff S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 10, p. 2441.
18. Урман Я. Г., Забельников Н. С., Алексеева С. Г., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2236.
19. Gründemann E., Raubach H. Acta Polymerica, 1979, B. 30, № 2, S. 83.
20. Урман Я. Г., Чукуров А. М., Алексеева С. Г., Чудина Л. И., Воробьев В. Д., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 554.
21. Алексеева С. Г., Биноградова С. В., Воробьев В. Д., Выгодский Я. С., Ефимова Е. И., Коршак В. В., Слоним И. Я., Танукина П. М., Урман Я. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 883.
22. Коршак В. В., Шашков А. С., Брагина И. П., Берестнева Г. Л., Астафьев А. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1124.
23. Seshadri K. S., Antonopoulos P. A., Heilman W. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 392.
24. Черников А. Я., Яковлев М. Н., Шмагина Н. Н., Богвинник Е. С., Булат А. Х., Носкова М. П. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 4, с. 941.
25. Денисов В. М., Цаповецкий М. И., Бессонов М. И., Кольцов А. И., Когон М. М., Хачатуров А. С., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 702.
26. Norris S. O., Stille J. K. Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 496.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
3.III.1981

## NMR STUDY OF REPEAT-UNIT HETEROGENEITY OF POLYHETEROARYLENES

*Urman Ya. G.*

### Review

### Summary

The results of the experimental detecting and quantitative measuring of repeat-unit heterogeneity of polyheteroarylenes with the aid of NMR spectroscopy (mainly  $^{13}\text{C}$  NMR) are summarized. The experimental data are compared with results of theoretical quantum-chemical calculations. The problems of directed regulation of repeat-unit heterogeneity of polyheteroarylenes and its effect on their properties are discussed.