

УДК 541.64:543.422.23

**СПЕКТРЫ ПМР МНОГОЗВЕННЫХ АНИЛИДОВ,
МОДЕЛЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ**

Субботин В. А., Федотов Ю. А., Гитис С. С.,
Герасимов В. Д., Зотова Н. И., Трошин Г. Е.

Методом ПМР-спектроскопии высокого разрешения исследовано влияние структурных факторов, природы заместителей, количества звеньев на положение сигнала амидного протона ароматических анилидов, являющихся моделями фрагментов цепей сополиамидов. Полученные данные позволяют осуществить отнесение сигналов в спектрах сополиамидов к определенному типу звеньев (триад) и точнее определить состав и строение исследуемых сополиамидов.

Макромолекулы ароматических сополиамидов, как и других сополимеров, получаемых методом интербисополиконденсации, можно представить состоящими из элементарных звеньев (триад), которые в свою очередь состоят из неизменяемых в процессе реакции частей двух сомономеров и интермономера. О микроструктуре таких сополимеров принято судить по содержанию в них каждой из трех возможных триад, для количественного определения которых очень часто используют спектры ПМР [1]. Определение строения ряда ароматических сополиамидов удобно проводить по величинам сигналов NH-протонов амидных групп в спектре ПМР высокого разрешения [2], которые являются более информативными для данного класса сополимеров по сравнению с известным анализом расщепления сигналов протонов замещенных ароматических колец, принадлежащих исходным мономерам. В основном это связано с тем, что сигналы ароматических протонов, накладываясь друг на друга, дают весьма сложные спектры, разрешить которые не всегда представляется возможным.

В этой связи важно исследовать ПМР-спектры высокого разрешения ряда ароматических анилидов, являющихся моделями фрагментов цепи соответствующих сополиамидов с целью получения возможности более аргументированного отнесения сигналов NH-протонов в спектрах высокомолекулярных продуктов к определенному типу звеньев. Особенно важно это исследование с точки зрения определения сигналов гетерозвеньев, так как получение их аналогов, сополимеров со строго чередующимися сомономерами, весьма затруднено и требует разработки специальных способов синтеза.

Исследовали ПМР спектры высокого разрешения ароматических анилидов и сополиамидов на основе дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот (ДХАИК и ДХАТИК) и *m*- и *n*-фенилендиамина (*m*-ФДА и *n*-ФДА).

Сополиамиды получены эмульсионной сополиконденсацией по методике [3]. Спектры ПМР высокого разрешения регистрировали на спектрометре BS-497 фирмы «TESLA» на частоте 100 МГц при 60°.

Исследовали 5%-ные растворы соединений в N,N'-диметилацетамиде квалификации ч. с добавкой 2,5 вес.% LiCl или насыщенного раствора CaCl₂. В этих условиях наблюдалась достаточно узкие сигналы амидных протонов, а их химические сдвиги практически не зависели от концентрации. В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал метильной группы растворителя, затем производился пересчет относительно гексаметилдисилоксана. Погрешность определения хим. сдвигов составляла ±0,03 м.д.

Ароматические анилиды и их высокомолекулярные аналоги (полиамиды) в общем случае можно рассматривать как производные бензанилида. Поэтому вначале необходимо было выяснить влияние природы и положе-

ния заместителя на изменения величины хим. сдвига протона амидной группы бензанилида.

Как следует из результатов таблицы, положение сигнала амидного протона в нитрозамещенных бензанилидах зависит как от того, содержит ли заместитель в аминной или кислотной компоненте, так и от положения его относительно амидной группы бензанилида. В аминной компоненте акцепторные свойства нитрогруппы проявляются сильнее (соединения 2, 3) по сравнению с ее действием в кислотной компоненте (соединения 4, 5), что и приводит к большему сдвигу сигнала протона в первом случае в сторону слабых полей вследствие уменьшения на нем электронной плотности. Это можно объяснить тем, что влияние заместителя в кислотной компоненте на электронную плотность NH-протона ослаблено карбонильной группой. При этом влияние нитрогруппы по индукционному механизму (соединение 5), проявляется сильнее эффекта сопряжения (соединение 4). Это несоответствие с известными закономерностями (обычно $\pi \rightarrow I$ -эффекта) может быть обусловлено ослаблением акцепторного влияния карбонильного кислорода в амидной группе, когда нитрогруппа действует по эффекту сопряжения. При индукционном механизме взаимодействия нитрогруппы с амидным протоном, свойства карбонильного кислорода не изменяются. Поэтому суммарный эффект влияния нитрогруппы в *m*-положении к амидной группе оказывается сильнее эффекта сопряжения. То же самое наблюдается и в динитрозамещенных бензанилидах (соединения 6, 7).

Симметричные анилиды, состоящие из трех фенильных ядер имеют эквивалентные протоны в обеих амидных связях. Однако если их рассматривать как производные бензанилида со сложными заместителями в амидной и кислотной компоненте ($\text{Ar}-\text{COHN}$ — бензамидный фрагмент, $\text{Ar}-\text{NHOC}$ — анилидинный фрагмент), то это позволяет объяснить изменения хим. сдвига амидного протона в ряду этих соединений. Данные, полученные в настоящей работе, показывают, что бензамидный фрагмент проявляет электронодонорные свойства, о чем свидетельствует сдвиг сигнала амидного протона в сторону сильных полей в соединениях 8, 9 по сравнению с бензанилидом. Для анилидинного фрагмента характерен электроноакцепторный эффект воздействия (соединения 10, 11); но более слабый, чем у нитрогруппы. При этом его акцепторное влияние также проявляется в большей степени в *m*-положении по отношению к амидной группе, как и в случае *m*-нитрозамещенному бензанилиде.

Нитрозамещенный в *m*- и *n*-положения анилидинный фрагмент проявляет свои акцепторные свойства в меньшей степени, чем «чистая» нитрогруппа, как это видно при сравнении хим. сдвигов соединений 12–17 с соответствующими динитрозамещенными бензанилидами (соединения 6, 7). Отсюда следует, что фрагмент $\text{Ar}-\text{NHOC}$ уменьшает влияние заместителя на электронную плотность протона амидной группы. При нарушении структурной симметрии молекулы, т. е. когда нитрогруппы в анилидином фрагменте и бензанилиде находятся в различных положениях по отношению к соседним амидным группам (соединения 14, 17), в спектре ПМР наблюдается появление двух сигналов от протонов амидных групп. Это, очевидно, связано с появлением различия в электронном окружении каждого протона и, как следствие этого, в нарушении их эквивалентности.

Аналогично действуют и другие электроноакцепторные заместители. Они сдвигают сигнал NH-протонов в область слабых полей, причем чем сильнее акцепторные свойства заместителя ($\text{NO}_2 > \text{COOH}$), тем больше сдвиг сигнала.

Наличие карбоксильной группы в бензамидном фрагменте (соединения 20–22) влияет на его донорные свойства, они снижаются в большей степени, когда COOH -группа находится в *n*-положении. По причинам, изложенным выше, в спектре ПМР несимметричной молекулы (соединение 22) появляются два сигнала от неэквивалентных амидных протонов.

Электронодонорные заместители оказывают противоположное действие, увеличивая электронную плотность на протоне, что и вызывает сдвиг его сигнала в спектре ПМР в область сильных полей. Из всех представлений

Химические сдвиги амидных протонов ряда анилидов и полiamидов в ДМАА,
содержащем 2,5 вес.% LiCl (раствор I) и насыщенном CaCl растворе ДМАА
(раствор II)

Соединение, №	Название анилида	Формула	δ , м. д. в растворе	
			I	II
1	Бензанилид		11,33	11,30
2	4-Нитроанилид бензойной кислоты		12,24	-
3	3-Нитроанилид бензойной кислоты		12,16	-
4	Анилид 4-нитробензойной кислоты		11,93	-
5	Анилид 3-нитробензойной кислоты		12,08	-
6	4,4'-динитробензанилид		12,73	12,33
7	3,3'-динитробензанилин		12,82	11,72
8	N,N'-дibenзоил- <i>n</i> -фенилендиамин		11,11	10,40
9	N,N'-дibenзоил- <i>m</i> -фенилендиамин		11,16	10,80
10	Дианилид терефталевой кислоты		11,52	11,16
11	Дианилид изофталевой кислоты		11,57	11,56
12	3,3'-динитроанилид терефталевой кислоты		12,48	12,00
13	4,4'-динитроанилид терефталевой кислоты		12,56	12,10
14	3,4'-динитроанилид терефталевой кислоты		12,54 12,50	12,08 12,03
15	3,3'-динитроанилид изофталевой кислоты		12,03	11,93
16	4,4'-динитроанилид изофталевой кислоты		12,12	12,02
17	4,3'-динитроанилид изофталевой кислоты		12,10 12,07	12,00 11,96

Соединение, №	Название анилида	Формула	δ, м. д. в растворе	
			I	II
18	3,3'-дикарбоксианилид терефталевой кислоты		12,06	11,70
19	3,3'-дикарбоксианилид изофталевой кислоты		11,74	11,66
20	N,N'-диметакарбоксибензоил- <i>m</i> -фенилендиамин		11,30	10,90
21	N,N'-дипаракарбоксибензоил- <i>m</i> -фенилендиамин		11,05	10,83
22	N,N'- <i>n</i> - <i>m</i> -карбоксибензоил- <i>m</i> -фенилендиамин		11,33 11,00	10,95 10,80
23	4,4'-диаминобензанилид		10,84	9,83
24	4,4'-диаминоанилид терефталевой кислоты		10,08	10,64
25	N,N'-дипарааминобензоил- <i>n</i> -фенилендиамин		10,42	10,09
26	3,3'-диаминоанилид терефталевой кислоты		10,82	10,54
27	3,3'-диаминоанилид изофталевой кислоты		11,26	11,20
28	3,4'-диаминоанилид изофталевой кислоты		11,22	11,18
29	4,4'-диаминоанилид изофталевой кислоты		11,18	11,11
30	«Пятизвенная» молекула		11,47 11,36	11,31 11,33
31	Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид		11,47	11,30

Соединение, №	Название анилида	Формула	δ, м. д. в растворе	
			I	II
32	Поли- <i>n</i> -фениленизофталамид	$-\left[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\right]_n-$	11,56	11,48
33	Поли- <i>m</i> -фенилентерефталамид	$-\left[-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OOC})_2-\text{CO}-\right]_n-$	11,18	10,94

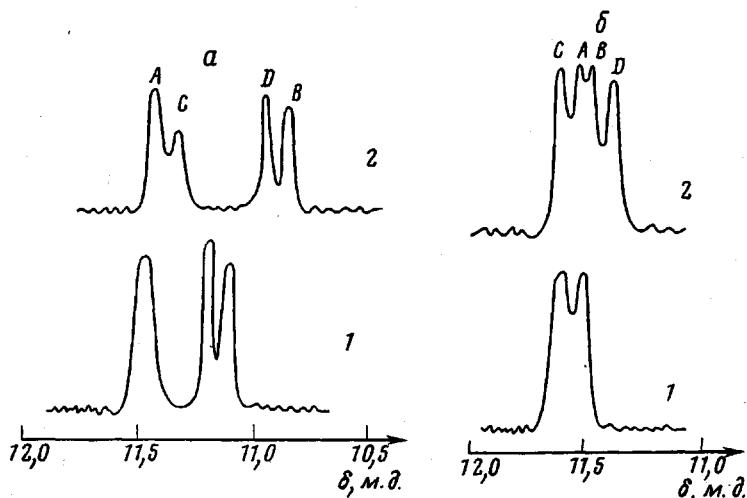
ных в таблице соединений наибольшее экранирование протона наблюдается в 4,4'-диаминобензанилиде (соединение 23). Аминогруппа в бензамидном фрагменте больше влияет на изменение электронной плотности у протона амидной группы по сравнению с ее действием в анилидином фрагменте. Из сравнения хим. сдвигов диаминозамещенных трехзвенных молекул (соединения 24, 25) с 4,4'-диаминобензанилидом (соединение 23) можно сделать вывод, что бензамидный фрагмент в меньшей степени снижает влияние заместителя на протон амидной группы бензанилида, по сравнению с анилидиным фрагментом. Нарушение структурной симметрии молекулы (соединение 28) приводит (как и в предыдущих случаях) к появлению в спектре сигналов от неэквивалентных протонов амидных групп.

Таким образом, анализ хим. сдвига сигнала амидного протона бензанилида показывает, что положение его существенно зависит от донорных и акцепторных свойств заместителей и их положения по отношению к амидной группе. Бензамидный фрагмент в меньшей степени снижает влияние заместителя на электронную плотность у протона амидной группы бензанилида, чем анилидиный фрагмент.

Поскольку электронная плотность на амидном протоне находится в прямой зависимости от электронных свойств заместителей, а некоторые из них могут быть реакционными центрами в реакции поликонденсации, то по величине хим. сдвига в ряду однотипных соединений можно судить об их реакционной способности.

Данные таблицы позволяют сравнить влияние природы соли на хим. сдвиг протона амидной группы. При переходе от LiCl к CaCl_2 во всех последованных соединениях сигнал сдвигается в область сильных полей, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на протоне амидной группы. Сдвиг сигнала объясняется в ряде работ [4, 5] образованием комплексов за счет возникновения водородной связи между протоном амидной группы и анионом соли. Величина этого сдвига зависит от электроотрицательности аниона. Поскольку в нашем случае анионы в обеих солях одинаковы, наблюдаемая разница в хим. сдвигах, очевидно, обусловлена влиянием природы катиона в результате различной энергии взаимодействия сольватированных катионов с анионами, связанными с NH -протоном, либо из-за различного взаимодействия с кислородом амидной группы. Важно отметить, что в присутствии CaCl_2 увеличивается различие в хим. сдвигах амидных протонов гомополимеров. Как будет показано ниже, что позволяет различить в спектре ПМР амидной области сополимеров сигналы амидных протонов всех трех элементарных звеньев, входящих в его состав.

Сложным оказалось влияние количества бензольных колец в исследуемых анилидах на положение сигнала амидного протона. При переходе от димера (соединение 1) к тримеру (соединение 11) сигнал NH -протонов смещается в область слабых полей. В пентамере (соединение 30) имеются два сигнала, по-видимому, соответствующие двум типам амидных связей. Хим. сдвиг сигнала протона амидных групп, связанных с центральным бензольным кольцом, принимает промежуточное значение между сигналами протонов в димере и тримере. Протоны крайних амидных связей дают сигнал, близкий по хим. сдвигу к сигналу протона амидной группы димера. В полиметафениленизофталамиде (ПМПИА)

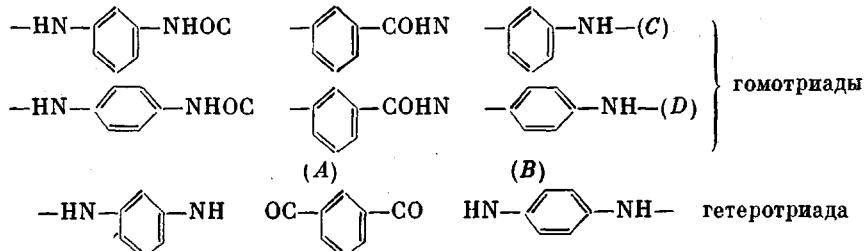


Спектры протонного магнитного резонанса ПМПИА (а) и ПМИТА (б) в «амидной» области при 60°. 1 – 2,5% LiCl в ДМАА, 2 – насыщенный раствор CaCl_2 в ДММА. Пояснения в тексте

(соединение 31), являющимся высокомолекулярным аналогом рассмотренных соединений, хим. сдвиг амидных протонов сохраняет значение, равное сдвигу протонов средних амидных связей пентамиера. Это свидетельствует о том, что изменение хим. сдвига, связанное с перераспределением электронной плотности по атомам в этом ряду, завершается на «пятизвездной» молекуле, т. е. передача электронных эффектов от концевых бензольных колец на протоны средних амидных связей в пентамере и высокомолекулярном ароматическом амиде практически одинаковы.

Несмотря на то, что абсолютное совпадение в положении сигналов амидных протонов в спектрах ПМР гомополиамида и модельных соединений обнаружено нами только начиная с пентамиера, анализ спектров трехзвенных анилидов дает полезную информацию при отнесении сигналов в спектре сополимера. Так как в случае сополиконденсации трех мономеров макромолекулярные цепи сополимера формируются из простейших мономерных звеньев – триад, важно было определить значения хим. сдвигов амидных протонов в соединениях, моделирующих эти звенья, тем самым выяснить возможность обнаружения сигналов, принадлежащих отдельным звеньям в общем спектре ПМР сополимера для описания микроструктуры его цепи.

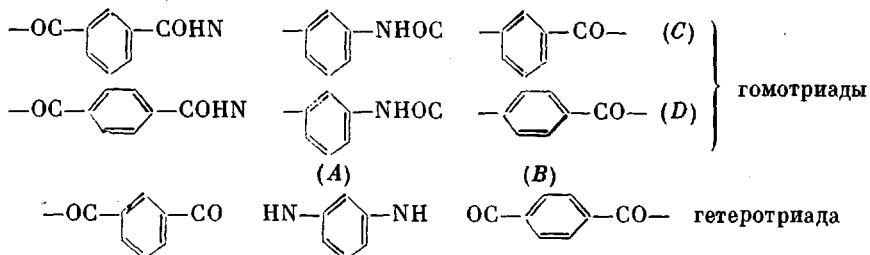
Макромолекулярные цепи ПМПИА, продукта сополиконденсации *m*-ФДА, *n*-ФДА с ДХАИН, состоят из двух гомотриад и гетеротриады



Анализ спектра ПМР механической смеси модельных молекул (соединения 27–29) в присутствии CaCl_2 показал, что в нем удается идентифицировать сигналы всех исходных компонентов. Это позволяло надеяться на обнаружение всех типов триадных звеньев и в спектре соответствующего сополиамида. Действительно, в присутствии CaCl_2 в спектре ПМПИА (рисунок) наблюдается четыре синглета, из которых два крайних (*C* и *D*) совпадают с сигналами гомополимеров (соединения 31, 32) и значит принадлежат гомотриадным звеньям, тогда как средние (*A* и *B*)

с $\delta = 11,40$ м.д. и $\delta = 11,37$ м.д., по аналогии с сигналами модельной гетеромолекулы (соединение 28), можно отнести к двум амидным протонам гетерозвену. В присутствии LiCl добиться такого разделения сигналов не удается из-за меньшей разницы в хим. сдвигах сигналов гомополимеров.

Полиметафениленизосотерефталамид — продукт, образующийся при поликонденсации *m*-ФДА с ДХАИК и ДХАТК, можно представить состоящим из следующих триад:



Модельными молекулами для них являются соединения 20, 21. Анализ их спектров позволяет предположить, что крайними пиками в сополиамиде будут являться сигналы, принадлежащие гетерозвену (рисунок, *A* и *B*), поскольку сигналы молекул (соединения 20, 21), моделирующих гомозвеня, находятся между сигналами неэквивалентных амидных протонов соединения 22, моделирующего гетерозвено. Средние сигналы (*C* и *D*) совпадают по хим. сдвигам с сигналами гомополимеров (соединения 31, 33), а значит принадлежат гомотриадным звеньям.

Таким образом, анализ спектров ПМР модельных ароматических анилидов позволяет идентифицировать сигналы в спектрах соответствующих сополиамидов, а также облегчает выбор оптимальных условий регистрации этих спектров. Установленная возможность идентификации сигналов тримеров сополиамидов в спектрах ПМР дает возможность гораздо точнее определять состав сополимеров данного ряда, так как эти олигомерные соединения вследствие ММР могут присутствовать в продуктах сополиконденсации.

Авторы выражают благодарность Л. А. Терехиной за некоторые любезно предоставленные объекты исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 299.
2. Curnick P. A., Jones M. E. B. Brit. Polymer J., 1973, v. 5, № 4, p. 21.
3. Соколов Л. Б., Федотов Ю. А., Зотова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 105.
4. Федоров А. А., Соколов Л. Б., Златогорский Л. М., Гречишник В. С., Прошутинский В. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 205.
5. Громов В. Ф., Завьялова Е. Н., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 44.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
25.I.1985

Тульский государственный педагогический
институт им. Л. Н. Толстого

PMR SPECTRA OF MULTIUNIT ANILIDES-MODELS OF AROMATIC COPOLYAMIDES

Subbotin V. A., Fedetov Yu. A., Gitis S. S., Gerasimov V. D.,
Zotova N. I., Troshin G. Ye.

Summary

Influence of structural factors, substituent nature, amount of units on the position of the signal of amide proton of aromatic anilides being models of chain fragments of copolyamides has been studied by high resolution PMR spectroscopy method. The obtained data permit to refer signals in spectra to definite types of units (triads) and to define the composition and structure of copolyamides under study more precisely.