

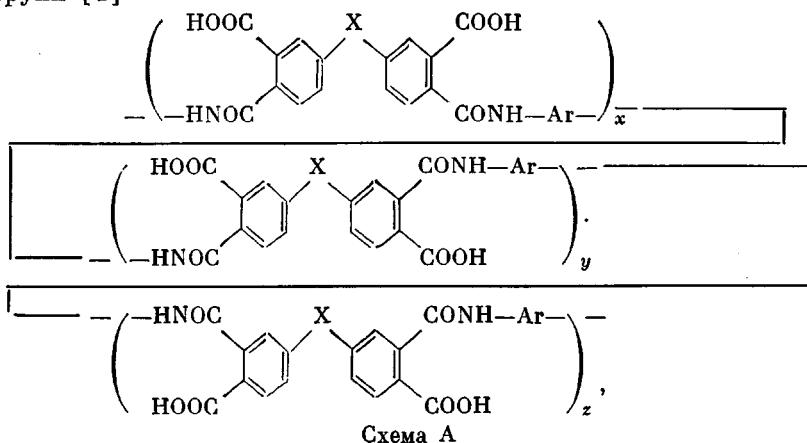
УДК 541.64:543.422.23

**ПМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНОГО
СОСТАВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ**

Эльмесов А. Н., Богачев Ю. С., Журавлева И. Л., Кардаш И. Е.

Исследован изомерный состав ароматических полиамидокислот (ПАК) на основе диангидридов 3,3', 4,4'-дифенилсульфотетракарбоновой, 3,3', 4,4'-бензофенонететракарбоновой, 3,3', 4,4'-дифенилтетракарбоновой, 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,3', 4,4'-дифенилсульфидтетракарбоновой кислот и *n*-фенилендиамина, *n*-бензидина, 4,4'-диаминодифенилметана, 4,4'-диаминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилсульфона. ПАК на основе диангидридов с электроноакцепторными мостиковыми звеньями обогащены *m*-изомерной структурой, тогда как диангидриды с электронодонорными мостиковыми звеньями приводят к образованию ПАК с преимущественным содержанием *p*-изомерных структур. Строение диаминов практически не влияет на изомерный состав исследованных ПАК.

При поликонденсации диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с диаминами следует ожидать образования полиамидокислот (ПАК) с разнозвенной структурой из-за неэквивалентности карбонильных групп [1]



где x , y , z — доли *пара*-*пара*-, *пара*-*мета*- и *мета*-*мета*-изомерных звеньев относительно мостикового звена X в остатке диангидрида, Ar — остаток диамина.

Изомерный состав ПАК определяет гибкость полимерных цепей, что имеет существенное значение для реологических свойств растворов и процессов образования пленок и покрытий [2]; возможно также, что изомерный состав влияет на протекание процесса термической твердофазной циклизации в полиимиды [3]. В работах [4–6] изомерный состав ароматических ПАК различного строения был исследован методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии. Полученные результаты в ряде случаев не могут быть объяснены одной концепцией электронного влияния природы мостикового звена (заместителя) на реакционные центры. Так, согласно работе [7], изомерный состав ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 9,9'-бис-(4-аминофенил)флуорена принципиально различен в растворах ДМСО и N-метилпирролидоне (*пара*:*мета*=0,7:0,3 и 0,4:0,6 соответственно). В то же время для модельной амидокислоты на основе того же

диангидрида и анилина в широком ряду растворителей, включая перечисленные, состав меняется незначительно [5]. Кроме того, данные по изомерному составу ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и модельной амидокислоты на основе 4-метоксифталевого ангидрида также весьма различны (соответственно 0,4 : 0,6 и 0,2 : 0,8) [5]. Обращает также на себя внимание то, что несмотря на близкие значения констант Гамметта (σ_p и σ_m соответственно 0,78 и 0,71) соотношение *пара* : *мета*-изомерных звеньев амидокислоты на основе 4-нитрофталевого ангидрида и анилина составляет 0,8 : 0,2 [5].

В работе [8] для анализа изомерного состава использовали метод ПМР-спектроскопии, основанный на сравнении интегральных интенсивностей NH-протонов изомеров, и было показано, что ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксид и 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновых кислот заметно обогащены соответственно *пара*- и *мета*-изомерными звеньями. Это находится в противоречии с распределением изомерных структур, ожидаемым в соответствии с влиянием мостиковых звеньев на электронную плотность карбонильных атомов углерода в ангидридных циклах [1]. Такое расхождение было объяснено тем, что реакция ацилирования протекает через образование промежуточного σ -комплекса, и лимитирующей стадией является его превращение в конечный продукт. При этом происходит распад связи C—O ангидридного цикла, прочность которой зависит от величины заряда на карбонильном атоме углерода. В результате доминирующее направление реакции соответствует образованию изомерной формы амидокислотного звена, характеризующегося большей COOH-кислотностью (эффект уходящей группы) [8]. С целью более полной проверки этого положения в настоящей работе проведено ПМР-спектроскопическое исследование большого числа ПАК и низкомолекулярных амидокислот (АК), синтезированных на основе различных диангидридов и диаминов (моноамина).

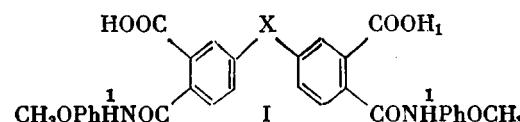
Изомерный состав АК и ПАК изучали в растворе в ДМАА. АК и ПАК получали добавлением растворов ангидрида к раствору амина. Концентрация растворов составляла 5–10 вес.%. Спектры снимали на ЯМР-спектрометре «Tesla BS-497» с рабочей частотой 100 МГц. Хим. сдвиги сигналов в ПМР-спектре измеряли относительно сигналов протонов метильной группы при карбонильном атоме ДМАА и пересчитывали в шкалу по отношению к тетраметилсилану $\delta = \delta' + 2,08$, где δ' – хим. сдвиг сигнала относительно растворителя.

Расчет значений x , y , z (схема А) проводили по формулам [5]: $x = (1 - P)^2$, $y = 2P(1 - P)$, $z = P^2$, где P – вероятность протекания реакции по карбонильной группе ангидридного цикла, находящейся в *мета*-положении относительно мостикового звена X. Значения P находили из отношения интенсивностей сигналов NH-протонов *пара*- и *мета*-изомеров. Отнесение проводили исходя из влияния заместителя X на значение хим. сдвига NH-протонов в *пара*-замещенных амивах, значение хим. сдвигов коррелирует с константами Гамметта заместителей σ_p [8].

В ряде случаев для отнесения сигналов NH-протонов изомеров использовали характер влияния хлорида лития на хим. сдвиги этих протонов. Было показано, что сдвиг $\Delta\delta$ слабопольного сигнала выражен в большей степени, чем сильнопольного. Это указывает на соответствие слабопольного сигнала более кислому NH-протону. Необходимо отметить, что величина эффекта влияния хлорида лития на значения хим. сдвигов (0,6–1,5 м. д.) в нашем случае дает основание предположить, что хлорид лития взаимодействует именно с NH-протонами амидных связей. Следует также подчеркнуть, что COOH-группа в *ортого*-положении к амидной связи в ароматических амивах незначительно влияет на величину хим. сдвига сигнала NH-протонов: так при переходе от бензанилида к N-фенилфталамидокислоте в растворе ДМФА хим. сдвиг NH-протонов смещается в слабые поля лишь на 0,05 м. д. [9].

Использованные в работе соединения очищали известными методами и их температуры плавления соответствовали литературным данным.

При реакции диангидридов тетракарбоновых кислот с *пара*-анизидином возможно образование трех изомеров, которым должны отвечать четыре сигнала NH-протонов



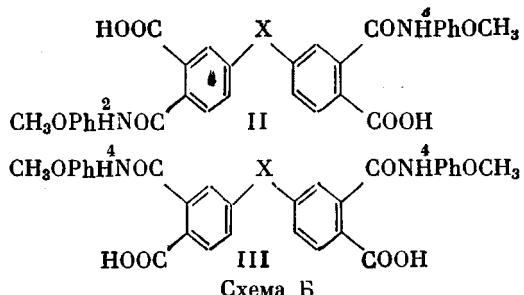


Схема Б

В ПМР-спектре АК, полученной на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты и *пара*-анизидина наблюдается три сигнала амидных протонов с хим. сдвигами 10,69, 10,64 и 10,50 м. д. и соотношением интенсивностей 0,23 : 0,14 : 0,63. Наиболее слабопольный сигнал с δ =10,69 м. д. следует отнести к амидной связи 2 структуры II, в которой электроноакцепторные свойства мостиковой группы SO_2 усиливаются *n*-COOH-группой соседнего амидокислотного звена. Тогда сигналы со значениями δ =10,64 и 10,50 м. д. должны принадлежать амидным протонам соответственно структур I и III. Отсутствие сигнала амидных протонов 3 структуры II, по-видимому, связано с его наложением с сигналом NH-протонов амидной связи 4 в структуре III. Исходя из соотношения интенсивностей и приведенного выше отнесения сигналов, можно сделать вывод, что в данной АК соотношение изомерных форм I, II, III (схема Б) составляет 0,14 : 0,46 : 0,40, а соотношение продуктов присоединения в *пара*- и *мета*-положениях относительно мостикового звена SO_2 — 0,37 : 0,63; P =0,63.

В ПМР-спектре продукта реакции диангидрида 3,3'-4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты с *n*-анизидином амидные NH-протоны дают два сигнала с хим. сдвигами 10,58 и 10,50 м. д., которые по аналогии с ранее рассмотренными системами могут быть отнесены к структурам I и III. Можно предположить, что сигналы протонов амидных связей, отвечающих *пара*- и *мета*-положениям относительно мостикового звена в диангидридном остатке структуры II (схема Б, амидные связи 2 и 3), перекрываются с сигналами амидных протонов соответственно структур I и III. Соотношение интенсивностей сигналов NH-протонов, соответствующих *пара*- и *мета*-изомерам, равно 0,37 : 0,63. В то же время по данным ЯМР ^{13}C -спектроскопии, полученным в работе [6], соотношение изомерных форм в ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты носит обратный характер и равно 0,55 : 0,45.

Таким образом, данные ПМР-спектроскопии показывают, что АК на основе диангидридов с электроноакцепторными и мостиковыми группами $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$ существенно обогащены *мета*-изомерами.

В ПМР-спектре АК на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *n*-анизидина амидным протонам отвечают два сигнала с хим. сдвигами 10,48 и 10,40 м. д. и соотношением интенсивностей 0,45 : 0,55. Отличительной особенностью этой АК является то, что положение сигналов протонов амидных связей, отвечающих различным изомерным структурам, определяется не мостиковым звеном, а взаимным влиянием групп COOH и CONH, присоединенных к различным бензольным кольцам ангидридного остатка. Исходя из большей электроноакцепторной способности группы COOH по сравнению с группой CONHPhOCH₃ можно отнести сигналы NH-протонов амидных связей: слабопольный δ =10,48 м. д. — к протонам амидных связей структур II (2) и III, а сильнопольный δ =10,40 м. д. — к протонам амидных связей I и II (3) (схема Б). Следовательно, и в случае диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты происходит обогащение получаемой АК *мета*-изомерными структурами.

Полученное нами соотношение *пара*- и *мета*-изомерных структур для этой АК близко к данным ЯМР ^{13}C -спектроскопии [6], а также соответствует данным ПМР-спектроскопии [10] по изомерному составу АК на

основе пиromеллитового диангидрида, для которой следует ожидать аналогичного характера влияния групп COOH и CONHPh на формирование изомерного состава (анализ проводился по ароматическим протонам остатка пиromеллитового диангидрида).

В отличие от ранее рассмотренных случаев для АК на основе диангидридов с электронодонорными мостиковыми звеньями $-O-$, $-S-$ характерно наличие одного сигнала в ПМР-спектрах соответственно с $\delta = 10,34$ и $10,38$ м. д. В связи с этим возникает вопрос об образовании или одного изомера, или наложения сигналов NH-протонов амидных связей, принадлежащих различным изомерным структурам. Данный вопрос может быть решен с использованием сдвигающих реагентов, оказывающих дифференцирующее действие на сигналы, в частности хлорида лития [8]. Однако в случае АК возможно влияние хлорида лития на изомерный состав, поскольку известно, что в его присутствии скорость некоторых реакций ацилирования может возрастать [11]. Поэтому было проверено влияние хлорида лития на систему 4-нитрофталевый ангидрид – *n*-анизидин при его введении как до начала реакции, так и к конечному продукту реакции. В табл. 1 приведены значения хим. сдвигов NH-протонов и соотношение изомеров, полученное в присутствии различных количеств хлорида лития. Видно, что введение хлорида лития существенно влияет на значения хим. сдвигов, смешая сигналы в слабые поля (повышает кислотный характер амидной связи); при этом изомерный состав меняется лишь незначительно. На изомерный состав не влияет и порядок добавления (до или после получения АК). Различие в хим. сдвигах *пара*- и *мета*-изомеров ($\delta_p - \delta_m$) линейно возрастает с увеличением количества хлорида лития в системе, т. е. хлорид лития оказывает дифференцирующее действие на NH-кислотность амидов. Следует отметить, что хлорид лития не расщепляет сигналы NH-протонов бензанилида и N-фенилфталамидокислоты, что исключает осложняющие эффекты, связанные с конформационными равновесиями. Таким образом, хлорид лития может использоваться в качестве сдвигающего реагента для расщепления сигналов NH-протонов амидных связей, принадлежащих различным изомерам АК.

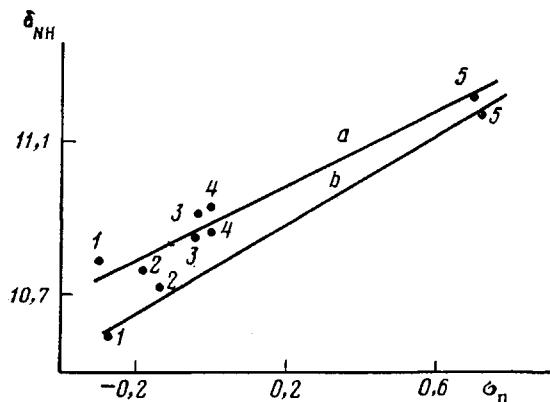
Опыты с АК, полученными на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксид- и 3,3',4,4'-дифенилсульфидтетракарбоновых кислот (табл. 1) показали, что в присутствии хлорида лития в ПМР-спектрах наблюдается два сигнала NH-протонов, отвечающих *пара*- и *мета*-изомерным структурам. Хим. сдвиги сигналов претерпевают слабопольный сдвиг с повышением концентрации хлорида лития; при этом возрастает и разница хим. сдвигов сигналов амидных протонов *пара*- и *мета*-структур ($\delta_p - \delta_m$). В то же время соотношение их интенсивностей остается постоянным и соответствует *пара*-*мета*-изомерному составу 0,70 : 0,30. Следовательно, элек-

Таблица 1

Влияние хлорида лития на хим. сдвиги NH-протонов и изомерный состав АК на основе *n*-анизидина и ангидридов 4-нитрофталевой (НФ) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФОТК) кислот

Ангидрид кислоты	Количество LiCl *	Хим. сдвиги (м. д.) NH-протонов изомеров			Соотношение изомеров <i>пара</i> : <i>мета</i>
		δ_p	δ_m	$\delta_p - \delta_m$	
НФ	–	10,64	10,54	0,10	0,33/0,67
НФ	0,58	11,16	11,00	0,16	0,38/0,62
НФ	1,17	11,49	11,29	0,22	0,40/0,60
НФ	2,34	11,86	11,59	0,27	0,40/0,60
НФ	4,65	12,10	11,79	0,31	0,37/0,63
ДФОТК	–		10,34		–
ДФОТК	0,56	10,57	10,89	0,32	0,82/0,18
ДФОТК	1,06	10,66	11,11	0,45	0,82/0,18
ДФОТК	3,90	10,94	11,39	0,45	0,81/0,19

* Моль LiCl/моль АК.



Зависимость хим. сдвигов NH-протонов амидных связей *пара*-изомерных структур ПАК на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилсульфоны тетракарбоновой (а) и 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой (б) кислот от констант Гамметта заместителей Y в диаминном остатке: 1 – OCH_3 , 2 – CH_2CH_3 , 3 – C_6H_5 , 4 – NHCOCH_3 , 5 – SO_2CH_3

tronodonорные мостиковые звенья в диангидриде приводят к обогащению полученных на их основе АК *пара*-изомерными структурами, т. е. оказывают противоположное влияние на изомерный состав АК по сравнению с электроноакцепторными звеньями.

Таким образом, природа мостикового звена в диангидридах существенно влияет на изомерный состав образующихся на их основе АК.

Исходя из полученных результатов на модельных АК, нами был определен изомерный состав ряда ПАК (табл. 2–4). В ПМР-спектрах ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилсульфоны тетракарбоновой кислоты и различных диаминов наблюдается три сигнала NH-протонов, как и в соответствующей АК, за исключением ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона. Соотношение интенсивностей сигналов близко к данным для модельной АК. На рисунке (прямая а) приведена зависимость хим. сдвигов NH-протонов *пара*-изомерной структуры от констант σ Гамметта заместителей YCH_3 в диаминном остатке, где Y – мостиковое звено в диамине (ПАК 2–5 в табл. 2), C_6H_5 (ПАК 2) и NHCOCH_3 (ПАК 1). Видно, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя в диаминном остатке повышается кислотность амидных связей ПАК.

Для ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты и различных диаминов (табл. 3) наблюдается практически такой же изомерный состав, что и для модельной АК на основе *n*-анизидина. Как видно, из рисунка (прямая б), имеется удовлетворительная линейная зависимость между значениями хим. сдвигов NH-протонов *пара*-изомерной структуры и константами Гамметта заместителей YCH_3 в диаминном остатке. При переходе от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным наблюдается сдвиг сигнала в слабопольную область. Сравнение хим. сдвигов NH-протонов *пара*-изомеров ПАК на основе *n*-фенилендиамина и бензидина позволяет сделать вывод о незначительном электронодонорном эффекте группы PhCONH . В случае дифенильной системы взаимодействие между амидными группами уменьшается, и это приводит к небольшому слабопольному 0,01 м. д. сдвигу сигнала по сравнению с фениленовой системой. Для *мета*-изомерных структур эффект более значителен 0,07 м. д., что находится в соответствии с характером влияния электронодонорных заместителей на *пара*- и *мета*-положения.

ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и различных диаминов, как и в случае модельной АК содержит приблизительно одинаковое количество изомерных звеньев. Изменение хим. сдвигов NH-протонов для различных ПАК находится в узких пределах (табл. 3).

Таблица 2

**Изомерный состав ПАК на основе диангидрида
3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты и различных диаминов**

Диамин	Хим. сдвиги NH-протонов (м. д.) изомеров I—III *			Изомерный состав **		
	1	2	3	x	y	z
<i>n</i> -Фенилендиамин	10,88	10,82	10,68	0,16	0,48	0,36
<i>n</i> -Бензидин	10,92	10,88	10,75	0,13	0,58	0,29
4,4'-Диаминодифенилметан	10,76	10,73	10,59	0,16	0,46	0,39
4,4'-Диаминодифенилоксид	10,87	10,83	10,68	0,13	0,48	0,39
4,4'-Диаминодифенилсульфон	11,26	11,10	—	0,16	0,43	0,36

* По схеме 2 и ** 1.

Таблица 3

**Изомерный состав ПАК на основе диангидридов
3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой (БФ), 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой (ДФ)
кислот и различных диаминов**

Диангидрид кислоты	Диамин	Хим. сдвиги NH-протонов (м. д.) изомеров *		Изомерный состав		
		$\delta_{\text{П}}$	$\delta_{\text{М}}$	x	y	z
БФ	<i>n</i> -Фенилендиамин	10,58 (0,38)	10,71 (0,62)	0,14	0,47	0,39
БФ	<i>n</i> -Бензидин	10,86 (0,39)	10,78 (0,61)	0,15	0,48	0,37
БФ	4,4'-Диаминодифенилметан	10,67 (0,38)	10,60 (0,62)	0,14	0,47	0,39
БФ	4,4'-Диаминодифенилоксид	10,58 (0,37)	10,50 (0,63)	0,14	0,47	0,39
БФ	4,4'-Диаминодифенилсульфон	11,19 (0,38)	11,12 (0,62)	0,14	0,47	0,39
ДФ	<i>n</i> -Фенилендиамин	10,52 (0,47)	10,58 (0,53)	0,22	0,50	0,28
ДФ	<i>n</i> -Бензидин	10,48 (0,44)	10,54 (0,56)	0,19	0,50	0,31
ДФ	4,4'-Диаминодифенилметан	10,44 (0,45)	10,52 (0,55)	0,22	0,50	0,28
ДФ	4,4'-Диаминодифенилоксид	10,55 (0,44)	10,63 (0,56)	0,19	0,50	0,31

* В скобках приведены относительные интегральные интенсивности сигналов NH-протонов.

Таблица 4

**Изомерный состав ПАК на основе диангидрида
3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и различных диаминов**

Диамин	Хим. сдвиги (м. д.) NH-протонов изомеров *		Изомерный состав		
	$\delta_{\text{П}}$	$\delta_{\text{М}}$	x	y	z
<i>n</i> -Фенилендиамин	10,48 **		0,52	0,40	0,08
	10,99 (0,72) 11,29 (0,28)				
<i>n</i> -Бензидин	10,62 **		0,53	0,40	0,07
	11,22 (0,73) 11,65 (0,27)				
4,4'-Диаминодифенилметан	10,46 **		0,49	0,42	0,09
	10,93 (0,70) 11,34 (0,30)				
4,4'-Диаминодифенилоксид	10,54 **		0,49	0,46	0,05
	11,02 (0,77) 11,44 (0,23)				

* Значения хим. сдвигов и относительных интегральных интенсивностей (в скобках) сигналов получены в присутствии 2—4 вес. % LiCl.

** В отсутствие LiCl.

Для ПМР-спектров ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и различных диаминов характерным является наличие лишь одного сигнала амидных протонов (табл. 4). Однако при добавлении хлорида лития происходит его расщепление и смещение в слабые поля. Как и в случае модельной АК, наблюдается существенное

различие в содержании *пара*- и *мета*-изомерных звеньев с преобладанием первых.

Таким образом, проведенное ПМР-спектроскопическое исследование большого числа модельных амидокислот и полиамидокислот позволило установить, что изомерный состав продукта определяется природой мостикового звена в диангириде — электроноакцепторные звенья приводят к обогащению *m*-изомерными структурами, а электронодонорные — *p*-изомерными структурами. При отсутствии мостикового звена образующиеся полиамидокислоты содержат приблизительно равное количество *пара*- и *мета*-изомерных звеньев. Причиной такого характера влияния мостикового звена является изменение прочности разрываемых связей С—О ангидридного цикла (эффект уходящей группы). Химическое строение диаминов практически не влияет на изомерный состав полиамидокислот. Хлорид лития оказывает дифференцирующее действие на NH-кислотность амидных связей полиамидокислот и модельных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Лавров С. В., Таланкина О. Б., Воробьев В. Д., Июнников А. Л., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1886.
3. Милевская И. С., Лукашевич Н. В., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1302.
4. 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.
5. 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.
6. Денисов В. М., Кольцов А. И., Светличный В. М., Гиндин В. А., Зубков В. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1498.
7. Урман Я. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1795.
8. Эльмесов А. Н., Богачев Ю. С., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1453.
9. Кардаш И. Е., Лавров С. В., Богачев Ю. С., Янкелевич А. З., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 395.
10. Денисов В. И., Кольцов А. И. // Журн. орган. химии. 1983. № 6. С. 1277.
11. Наумов В. С., Соколов Л. Б. // Кинетика и катализа. 1971. Т. 12. № 3. С. 762.

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

Поступила в редакцию
22.V.1986

PMR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE ISOMERIC COMPOSITION OF AROMATIC POLYAMIDE ACIDS

El'mesov A. N., Bogachev Yu. S., Zhuravleva I. L., Kardash I. Ye.

Summary

The isomeric composition of aromatic PAA on the basis of dianhydrides of 3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic; 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic; 3,3',4,4'- diphenyl tetracarboxylic; 3,3',4,4'-diphenuloxide tetracarboxylic; 3,3',4,4'-diphenylsulfide tetracarboxylic acids and *p*-phenylene diamine; *p*-benzydine; 4,4'-diaminodiphenyl methane; 4,4'-diaminodiphenyl oxide; 4,4'-diaminodiphenyl sulfone has been studied. PAA obtained from dianhydrides having the electron-acceptor bridge units are enriched with *m*-isomeric structure, while dianhydrides having the electron-donor bridge units result in formation of PAA having mainly *p*-isomeric structures. Diamines structure practically does not affect the isomeric composition of PAA under study.