

УДК 541.64 : 546.12.

© 1990 г. Н. Г. Антонов, В. М. Денисов, А. И. Кольцов

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *o*-КАРБОКСИАМИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ С ГАЛОГЕНИДАМИ  
В АПРОТОННЫХ АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Характер изменения хим. сдвигов групп  $-\text{NHCO}-$  в спектрах ПМР по мере увеличения количества соли в растворе у систем, содержащих кроме *o*-амидокислотных *o*-карбометоксиамидные фрагменты и амидные группы, свидетельствует о существовании внутримолекулярных водородных связей, в разной степени препятствующих образованию межмолекулярной связи с галоген-анионом. Зависимость расщепления сигналов амидных групп различных изомеров в спектрах ПМР *o*-амидокислот от соотношения соль:  $-\text{NHCO}-$  имеет максимум. В некоторых системах происходит инверсия сигналов. Это подтверждает то, что взаимодействие *o*-карбоксиамидных фрагментов полипамидокислот с галогенид-ионами в аprotонных амидных растворителях не описывается одним уравнением равновесия. Изменения хим. сдвигов протонов, близких к амидной и карбоксильной группам, благодаря магнитной анизотропии последних отражают конформационные изменения проходящие при взаимодействии *o*-карбоксиамидного фрагмента с солью или с третичным амином. Приведены предполагаемые структуры комплексов.

Присутствие галогенидов в аprotонных амидных растворителях увеличивает растворимость амидов, способствует образованию высокомолекулярных полипамидов [1], увеличению скорости полимеризации акриламида [2]. Взаимодействие галогенидов с группами  $-\text{NHCO}-$  проявляется в спектрах ПМР и может быть использовано при определении конфигурационной разновидности в сополиамидах [3, 4], так как сигналы протонов квазивалентных амидных групп, в отсутствие солей часто совпадающие по частоте, в аprotонных амидных растворителях, содержащих галогениды, значительно различаются. На основе измерений и сопоставления электропроводности и скоростей полимеризации установили, что увеличение скорости обусловлено диссоциированными молекулами соли [2]. Данные работ [1, 2], а также [5] свидетельствуют о составе комплекса  $\text{Hal}^- \cdot \text{HNCO}$ . В работе [5] предпочтение отдано гипотезе о комплексе с ионной парой, однако этот вывод основан на предположении, что в ряду  $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2 - (\text{Et})_2\text{H}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$  равновесие между ионными парами и свободными ионами сдвигается в последним, что в растворителях типа DMAA маловероятно (скорее — наоборот). В наших опытах изменения в спектре ПМР *o*-амидокислот, вызываемые  $(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{Hal}^-$ , были значительно, чем в случае  $\text{LiHal}$  [6], при примерно равном соотношении соль:  $-\text{NHCO}-$ , что согласуется с моделью взаимодействия свободных ионов.

В работах [7, 8] добавки хлорида лития к растворам полипамидокислот в DMAA использовали для определения изомерного состава звеньев по спектрам ПМР. Однако проведенное в работах отнесение разделившихся в присутствии соли сигналов амидных групп привело к количественным оценкам изомерного состава, которые противоречат сделанным ранее на основе данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  [9, 10]. В работе [7] на этой основе был предложен механизм реакции ацилирования аминов ангидридами кислот, не согласующийся с использованным в квантово-химических расчетах индексом реакционной способности реагентов и изомерного состава продуктов [11]. В настоящей работе для решения возникшего противоречия иссле-

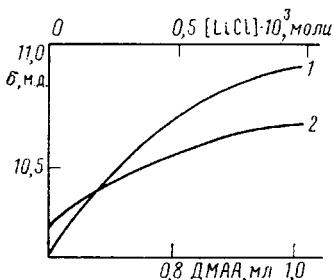


Рис. 1

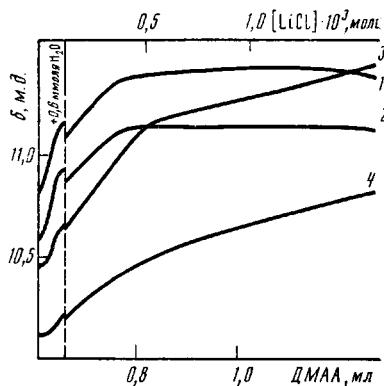
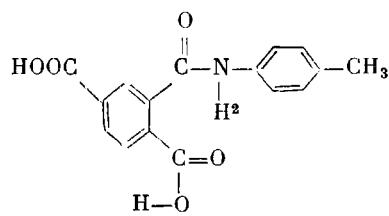
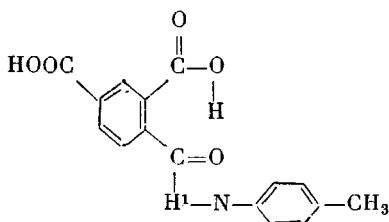


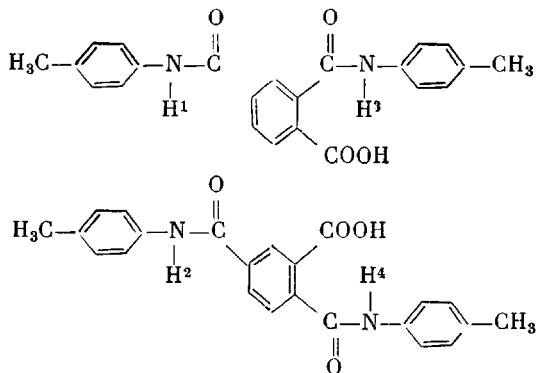
Рис. 2

Рис. 1. Хим. сдвиги амидных протонов в спектре ПМР раствора двух изомерных форм толуидида тримеллитовой кислоты. Номера кривых на рисунке соответствуют индексации протонов в структурах



(Растворы по 0,12 ммоля каждого изомера, комнатная температура)

Рис. 2. Зависимость хим. сдвигов амидных протонов разных групп и изомеров дитолуидида тримеллитовой кислоты от состава среды. Номера кривых на рисунке соответствуют индексации протонов в структурах



(Растворы по 0,1 ммоля каждого изомера, комнатная температура)

дованы изменения в спектрах ПМР, сопровождающие добавление к растворам ароматических амидов, *o*-карбоксиамидов и *o*-карбометоксиамидов в аprotонных амидных растворителях галогенидов и третичных аминов, и на основе полученных данных сделано предположение о структуре комплексов.

Хлорид лития прокаливали в термостате при 200° и, заливая свежеперегнанным DMAA, готовили концентрированный раствор, который затем порциями добавляли к растворам исследуемых соединений, контролируя соотношение соль:  $-NHCO-$ . Для получения низкомолекулярных моделей использовали исходные в синтезе их высокомолекулярных аналогов вещества. В случае дианилидов пиромеллитовой и тримеллитовой кислот благодаří различной растворимости изомерных форм в смеси DMAA : бензол = 1 : 10 удается высадить чистый *пара*-изомер. Структуру веществ и состав исходных растворов контролировали по спектрам ПМР. Присутствие влаги в количествах, которые не могли бы быть обнаружены при анализе спектров ПМР (а все исходные компоненты тщательно осушали), как было показано в специальных опытах (см., например, рис. 2), не способно изменить выявленные закономер-

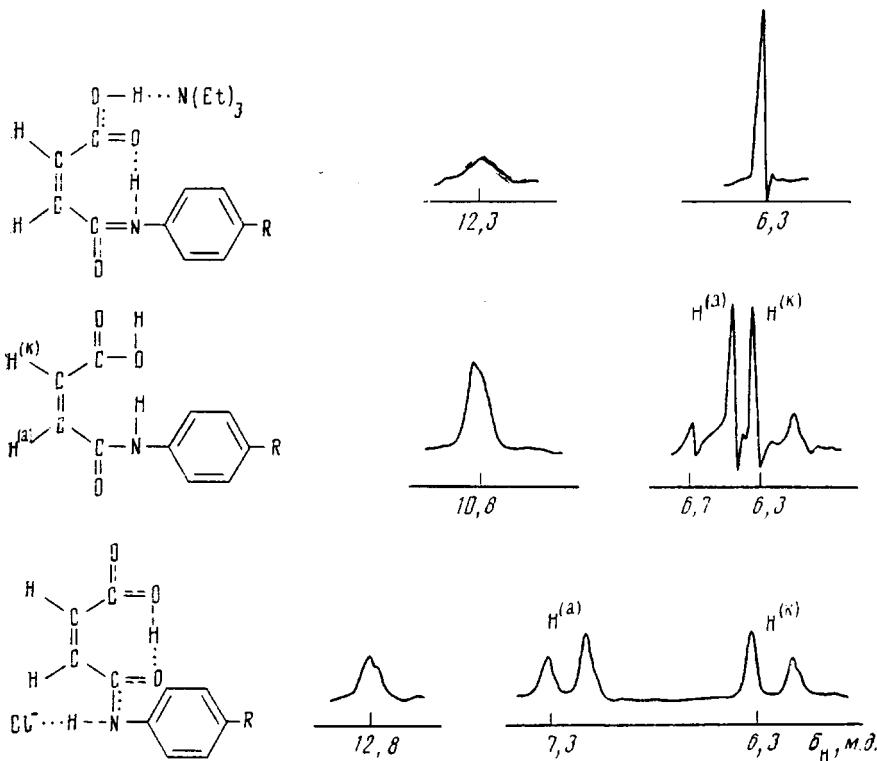


Рис. 3. Спектр ПМР раствора амида малениновой кислоты в ДМАА и те изменения в нем, которые происходят при добавлении в раствор триэтиламина или хлорида лития. Даны предполагаемые структуры комплексов

ности. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Jeol C-60HL», рабочая частота 60 МГц. Хим. сдвиги измерены относительно сателлитного сигнала  $(^{13}\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$  (4,0 м. д.) растворителя и пересчитаны в шкалу  $\delta$ .

Авторы работы [7] при отнесении разделившихся ПМР-сигналов неэквивалентных амидных групп в *o*-амидокислотах исходили из того, что чем выше кислотность амидного протона, оцененная по константам заместителей Гамметта, тем сильнее смещение к малым полям его сигнала в присутствии соли. При этом не учитывалось, что изменение хим. сдвигов обусловлено не только образованием водородной связи между хлорид-ионом и амидной группой, но и необходимым для этого разрывом части существующих внутримолекулярных связей данной группы с нейтральной и ионизированной карбоксильной группой в *ортого*-положении и водородных связей с молекулами растворителя.

В ПМР-спектрах сополипамидов с участками цепи  $-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}^{(\alpha)}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}^{(\alpha)}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-$  может проявиться неэквивалентность группы (α) как следствие различий в X при соотношениях LiCl:  $-\text{NHCO}-$ , когда, вероятно, группы (x) закомплексованы еще не полностью. Сигналу в слабых полях соответствует последовательность звеньев с заместителем X, имеющим меньшую величину константы Гамметта, или с группой (x), менее склонной к комплексообразованию. Это противоречит подходу авторов работы [7], как и существование систем, у которых порядок сигналов амидных групп зависит от состава среды (рис. 1, 2).

Из наших опытов следует, что практически вне зависимости от исходных химических сдвигов амидных, *o*-карбометоксиамидных и *o*-карбоксиамидных групп, присутствующих в исследуемом растворе, очередность изменения величин  $\delta$  в связи с появлением соли соответствует порядку их перечисления (рис. 2). По-видимому, группа в *ортого*-положении к амидной влияет на характеристики последней не столько через распределение электронной плотности в ароматическом кольце, сколько через непосредственное взаимодействие. Прямой контакт подтверждает и то, что отнесе-

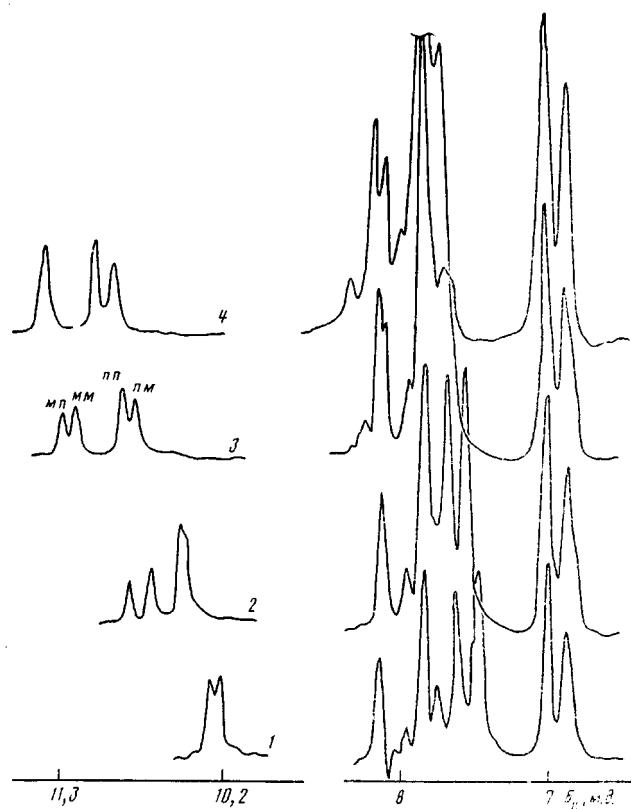
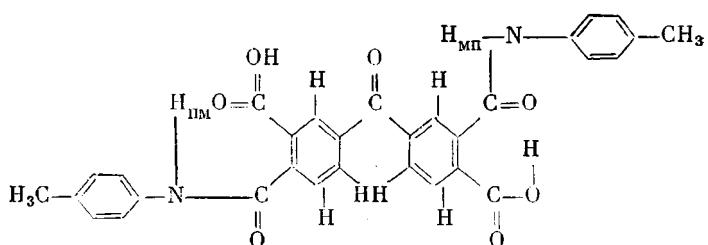


Рис. 4. Изменения в спектре смеси изомеров дитолуидида 3,3', 4,4'-бензофеноитетракарбоновой кислоты по мере увеличения количества хлорида лития в растворе при комнатной температуре. Концентрации *o*-амидокислоты и соли составляют 0,2 и 0,0 (1); 0,19 и 0,17 (2); 0,16 и 0,5 (3); 0,13 и 0,89 моль/л (4). Индексация сигналов на кривой 3 отражает положение (*n* – *пара*, *m* – *мета*) соответствующей им (первая буква) и оставшейся (вторая) амидных групп относительно мостика в производной бензофеноона, как в следующем примере



ние сигналов амидных групп в спектре ПМР дитолуидида тримеллитовой кислоты, основанное на аддитивной схеме влияния заместителей, не согласуется с изменениями спектра ПМР хлорангидрида тримеллитового ангидрида в процессе его титрования толуидином, а также со спектром менее растворимого *пара*-изомера данного соединения.

Сигналы ароматических протонов или протонов при двойной связи у производных пиromеллитовой и малеиновой кислот в спектрах ПМР информативны для определения конформационных изменений, сопровождающих комплексообразование, благодаря магнитной анизотропии амидных, карбоксильных и карбометоксильных групп. Показательно, что при отсутствии амидных групп добавки галогенидов не вызывают значительных изменений в этой области спектра у производных пиромеллитовой и малеиновой кислот. В совокупности с данными по влиянию добавок аминов на ПМР-спектры тех же соединений это позволяет сделать предположения о структуре комплексов (рис. 3), которые подкрепляют соображения, высказанные ниже.

Особенностью апротонных амидных растворителей является их хорошая сольватирующая способность в отношении катионов и плохая — анионов [12]. Стабилизация отрицательного заряда водородными связями или делокализация его благодаря электронакцепторным заместителям в ароматическом цикле увеличивает растворимость соединений. В этом плане примечателен факт взаимного повышения растворимости амидов и хлорида лития в присутствии друг друга [1]. Поскольку коэффициенты активности хлорид- и ацетат-ионов в данных средах сравнимы [13], конкуренция между ними за водородную связь с  $-\text{NHCO}-$  будет жесткой. Поэтому чем выше отрицательный заряд на кислородах группы в орто-положении к амидной у *o*-амидокислот (чем выше активность ее и ее ионизованной формы, чем меньше кислотность протона карбоксильной группы и выше амидного протона у изомерных звеньев полiamидокислот), тем меньше вероятность аниона соли вступить во взаимодействие с соответствующей группой  $-\text{NHCO}-$  и повлиять на ее хим. сдвиг.

Положения, изложенные выше, опровергают отнесение разделившихся под действием добавок соли сигналов ПМР амидных групп, данное в работах [7, 8], и учитывают влияние карбоксильной группы. Если коэффициент активности аниона соли много больше, чем у карбоксилат-иона, как, например, в случае  $(\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$  при комнатной температуре [6], то кроме водородной связи с амидной группой вероятно подобное взаимодействие и с карбоксильной группой в орто-положении, при этом разделения сигналов не происходит, наблюдается лишь смещение в слабые поля.

Расщепление сигналов амидных групп изомеров в растворах полiamидокислот экстремально зависит от соотношения  $\text{LiCl} : -\text{NHCO}-$  [6], что также подтверждает наличие более чем одного вида взаимодействия, определяющего хим. сдвиг амидного протона в среде апротонный амидный растворитель — соль. Для получения максимальной информации о наличии неэквивалентных амидных групп в растворенных веществах нужно изучать изменения в спектрах ПМР, постепенно увеличивая соотношение соль:  $-\text{NHCO}-$  (рис. 4). В области малых соотношений изменения определяются ближайшим окружением. Первыми сдвигаются сигналы амидных, затем *o*-карбометоксиамидных и, наконец, *o*-карбоксиамидных групп. Различия в положения и характере заместителей в ароматическом цикле приводят к тому, что у амидных групп в более слабых полях оказываются сигналы, принадлежащие группам  $-\text{NHCO}-$ , имеющим наибольший  $\delta$  и в отсутствие соли. У *o*-карбометоксиамидных и *o*-карбоксиамидных фрагментов первыми смещаются в слабые поля сигналы изомеров, у которых в орто-положении находится группа, менее склонная к взаимодействию с  $-\text{NHCO}-$ , благодаря расположению иных заместителей имеющая возможность стабилизировать отрицательный заряд частичной передачей электронной плотности в ароматический радикал.

При дальнейшем росте количества соли в растворе в ПМР-спектре может проявиться неэквивалентность амидных групп, связанная с их последовательностью в цепи полимера (рис. 4). Это происходит в тех случаях, когда ангидридный фрагмент звена цепи полимера (продукта поликонденсации) не содержит мостиковых групп-доноров электронной плотности. В этом случае активность в комплексообразовании данной амидной группы будет тем выше, чем меньше вероятность образовать комплекс у группы по другую сторону ангидридного фрагмента в этой области соотношений  $\text{LiCl} : -\text{NHCO}-$ . Расщепление сигналов, обусловленное неэквивалентностью соседних по цепи амидных групп, происходит поэтому в обратной зависимости от характеристик последних по сравнению с описанной выше (т. е. первыми увеличиваются свой хим. сдвиг группы  $-\text{NHCO}-$ , которые соседствуют с *o*-карбоксиамидными группами, затем те, которые сопряжены с *o*-карбометоксиамидными, и т. д.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А. А., Соколов Л. Б., Златогорский М. Л., Гречишкун В. С., Прошугинский В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 3. С. 205.
2. Громов В. Ф., Завьялова Е. Н., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 44.

3. Curnick P. A., Jones M. E. B. // Brit. Polymer J. 1973. V. 5. № 1. P. 21.
4. Субботин В. А., Федотов Ю. А., Гитис С. С., Герасимов В. Д., Зотонова Н. И., Трошин Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1934.
5. Митченко Ю. И., Лебедева Т. И., Циперман Р. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2542.
6. Антонов Н. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1987. 94 с; Антонов Н. Г., Денисов В. М., Кольцов А. И., Сафантьевский А. А., Шустров А. Б. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 3. С. 679.
7. Эльмесов А. Н., Богачев Ю. С., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1453.
8. Эльмесов А. Н., Богачев Ю. С., Журавлева И. Л., Кардаш И. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2333.
9. Алексеева С. Г., Виноградова С. Б., 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.
10. 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.
11. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полнимиды — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 30.
12. Днепровский А. С., Темникова Т. Н. Теоретические основы органической химии. Л., 1979. С. 243.
13. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. 712 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.08.88

N. G. Antonov, V. M. Denisov, A. I. Kol'tsov

**INTERACTION OF *o*-CARBOXYAMIDE FRAGMENTS OF AROMATIC  
POLYAMIDE ACIDS WITH HALIDES IN APROTONIC  
AMIDE SOLVENTS**

**S u m m a r y**

The character of the change of chemical shifts of  $-\text{NHCO}-$  groups in PMR spectra with increase of the salt amount in solution of systems containing besides *o*-amide acid also *o*-carboxymethoxyamide fragments and amide groups points out the existence of intramolecular hydrogen bonds preventing the formation of the intermolecular bond with the halogen anion. The dependence of splitting of signals of amide groups of various isomers in PMR spectra of *o*-amide acids on the salt:  $-\text{NHCO}-$  ratio has a maximum. In some systems the inversion of signals is observed. This fact confirms that interaction of *o*-carboxyamide fragments of polyamide acids with halide ions in aprotic amide solvents is not described by the single equilibrium equation. The changes of chemical shifts of protons close to the amide and carboxyl groups because of their magnetic anisotropy reflect the conformational changes proceeding as a result of the interaction of the *o*-carboxyamide fragment with a salt or tertiary amine. The assumed structures of complexes are presented.