

О. КИРРЕТ, Э. ЛИППМАА, Т. ПЕХК

АНАЛИЗ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

O. KIRRET, E. LIPPMÄA, T. PEHK. SÜSINIK-13 TMR SPEKTROSKOPIA KASUTAMINE POLÜ-
AMIDSETE KIUDAINETE ANALÜÜSIKS

O. KIRRET, E. LIPPMÄA, T. PEHK. ANALYSIS OF POLYAMIDE SYNTHETIC FIBRES BY CMR
SPECTROSCOPY

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения ядер ^{13}C должна являться удобным методом идентификации текстильных волокон с их растворов. В данной работе рассматривается возможность использования спектров ЯМР ^{13}C для идентификации синтетических полиамидных волокон.

Синтетические полиамиды достаточно хорошо растворяются в холодной муравьиной кислоте или в феноле. С этих довольно вязких растворов (около 20% полиамида в растворителе) получают обычные спектры ^{13}C высокого разрешения. Сравнительный анализ отдельных синтетических полиамидов проведен в муравьиной кислоте при комнатной температуре.

Спектры ЯМР ^{13}C сняты на универсальном спектрометре [1] при частоте 15,1 МГц с применением шумовой развязки от протонов в импульсном режиме с Фурье-преобразованием и с использованием мини-ЭВМ «Nicolet 1083» для цифрового накопления и преобразования сигнала. Химические сдвиги измерены относительно пика муравьиной кислоты ($\delta_{\text{ТМС}} = 166,5$ м.д.) и переведены в ТМС-шкалу. В использованных условиях спектры с отношением сигнала к шуму >30 могут быть зарегистрированы в течение нескольких минут. Уменьшение концентрации полиамида в муравьиной кислоте не ведет к существенному изменению химических сдвигов. Отнесение линий полиамидов базируется на анализе спектра полиамида 6. Химический сдвиг карбонильной группы легко определяется по ее характерной величине около 178 м.д., что находится в диапазоне резонанса карбонильной группы в амидах карбоновых кислот [2]. Химический сдвиг среднего из пяти метиленовых групп (28,6 м.д.) независимо от характера концевых групп близок к химическому сдвигу средних метиленовых групп *n*-алканов с длинной цепью (около 29 м.д.). Из низкопольных метиленовых групп при 40,7 у 36,0 м.д. последний должен относиться к α -метиленовому углеродному атому от карбонильной группы, так как *N*-алкиламидная группа мало влияет на химический сдвиг метильного углеродного атома в ацетамидах по сравнению с уксусной кислотой [3, 4], а химический сдвиг α -метиленовой группы в капроновой кислоте равняется 34,5 м.д. [4]. Сигнал при 40,7 м.д. соответствует

Химические сдвиги ^{13}C некоторых синтетических полиамидов *

Полиамид	Растворитель	Температура, °C	Химические сдвиги углеродных атомов $\delta_{\text{тмс}}$					
			у атома азота		у карбонильного атома		карбонильная группа	остальные
			α	β	α	β		
Полиамид 6	HCOOH	30	40,7	26,4	36,0	25,9	177,8	28,6 (1)
Полиамид 6	PhOH	180	39,6	24,9	35,8	26,2	174,8	28,6 (1)
Полиамид 6,6	HCOOH	30	40,7	26,3	35,4	25,3	177,5	28,6 (1)
Полиамид 7	HCOOH	30	40,8	26,3	35,8	25,9	177,9	28,6 (2)
Полиамид 6,10	HCOOH	30	40,6	26,2	35,7	25,7	177,9	28,6 (3)
Полиамид 11	HCOOH	30	40,4	26,2	35,4	25,7	177,5	28,6 (6)
Полиамид 11	PhOH	180	39,8	25,1	36,0	26,2	175,1	28,6 (6)

* В м.д. в низкое поле от внешнего тетраметилсилана.

В скобках приведены относительные интенсивности пика (высота пика пропорциональна числу соответствующих углеродных атомов).

α -метиленовому углеродному атому от атома азота. Отнесение остальных двух близко резонирующих метиленовых углеродных атомов базируется на сравнении спектра, снятого при 180°C в феноле, со спектром, снятым при комнатной температуре в муравьиной кислоте. Считая химический сдвиг средней метиленовой группы равным 28,6 м.д., можно получить характерные высокопольные сдвиги на α - и β -положениях к атому азота, если химический сдвиг 26,4 м.д. (при комнатной температуре) приписать к β -метиленовому углеродному атому от атома азота. Эти высокопольные сдвиги объяснимы различием протонирования амидного азота в феноле и в муравьиной кислоте. Отнесение сигналов остальных полиамидов на базе химических сдвигов полиамида 6 очевидное. В первом приближении влияние карбонильной и амидной групп не распространяется дальше β -положения от атома азота или карбонильного углеродного атома. Это определяет пределы применимости спектров ЯМР ^{13}C для идентификации высших изомерных полиамидов. Однако полиамиды 6 и 6,6, которые являются изомерными соединениями, различаются, так как в их спектрах имеются малые, но характерные и вполне измеряемые различия, основными из которых считаются разные химические сдвиги метиленовых углеродных атомов в α - и β -положениях к карбонильной группе и разность в химических сдвигах двух высокопольных β -метиленовых групп, равную в полиамиде 6—0,5 м.д., а в полиамиде 6,6—1,0 м.д.

По спектрам ЯМР ^{13}C можно легко различить полиамиды 6 и 7, поскольку последний имеет пик двойной интенсивности при 28,6 м.д. Предел различимости полиамидов, полученных из высших ω -аминокарбоновых или дикарбоновых кислот и диаминов по интенсивности линии 28,6 м.д., включает все полиамиды, которые находили практическое применение. Этот предел определяется воспроизводимостью интегрирования наиболее интенсивного пика при 28,6 м.д. и возможным различием релаксационных параметров, следовательно, и интенсивностью линий, составляющих этот пик метиленовых углеродных атомов.

Таким образом, спектры ЯМР ^{13}C являются удобным, быстрым и однозначным методом идентификации всех наиболее распространенных полиамидных смол и изготовленных из них волокон и других изделий (при этом технологические особенности получения этих смол не имеют такого значения, как при других методах анализа полиамидов (пиролитная ГЖХ, ИК-спектры)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Eesti NSV TA Toim., Füüs.-Matem., **16**, 345 (1967).
2. Levy G. C., Nelson G. L., Carbon-13 NMR for Organic Chemists, Wiley Interscience, 1972.
3. Levy G. C., Nelson G. L., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 4897 (1972).
4. Lippmaa E., Pehk T., Kemian Teollisuus, **24**, 1001 (1967).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/III 1974

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KOIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974. № 3

УДК 541.141.8 : 547.68

Лиа ПААЛЬМЕ, Одетт ПЕРЭН-РУССЕЛЬ, М. ГУБЕРГРИЦ,
П. ЖАКИНЬОН

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ 3,4-БЕНЗПИРЕНА, РАСТВОРЕННЫХ В *n*-ОКТАНЕ

Lia PAALME, Odette PERIN-ROUSSEL, M. GUBERGRITS, P. JACQUIGNON. MÕNEDE 3,4-BENSO-
PÜREENI METOÜLDERIVAATIDE FOTODEGRADATSIOON *n*-OKTAANIS

Lia PAALME, Odette PERIN-ROUSSEL, M. GOUBERGRITS, P. JACQUIGNON. PHOTODEGRA-
DATION DES CERTAINS DERIVES METHYLES DU BENZO(3,4)PYRENE. SOLUTION EN *n*-OCTANE

В предыдущем сообщении [1] охарактеризована кинетика фотоиницированной деградации некоторых моно- и диметилпроизводных 3,4-бензпирена (БП), растворенных в бензоле. На последующем этапе исследования, результаты которого составляют предмет настоящей краткой публикации, аналогичный эксперимент был поставлен с тем же набором полициклических углеводородов (ПАУ) при неизменных условиях и методике проведения опытов (также в атмосфере аргона и кислорода [2]), но с использованием в качестве растворителя *n*-октана. Перечень производных БП, подавляющая часть которых была синтезирована в лаборатории органического синтеза Института химии природных соединений Национального центра научных исследований Франции, и их структура приведены в табл. 1.

Настоящее сообщение является первым плодом непосредственного научного сотрудничества французских и советских ученых в области изучения структуры и реакционной способности канцерогенных соединений.

Основные результаты исследования в первичной графической обработке приведены на рис. 1. Рассмотрение последнего показывает, что изменение во времени концентрации реагента происходит по линейному