

N-取代苯基马来酰亚胺合成的¹H NMR 研究

刘祥萱¹, 王焯军¹, 杨绪杰², 汪 信², 陆路德²

(1. 西安高技术研究所, 陕西 西安 710025; 2. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用核磁共振氢谱对合成的 N-取代苯基马来酰亚胺系列产物和反应过程的跟踪表征. 通过研究产物和反应过程混合物的碳碳双键上质子、苯环上质子的化学位移和强度变化, 判断反应进行程度. 同时还研究了取代基对反应产物和中间产物的碳碳双键质子和苯环质子偶合常数的影响.

关键词: N-苯基马来酰亚胺; 氢谱的核磁共振; 合成; 表征

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2004)01-0053-04

N-取代苯基马来酰亚胺是用于提高聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等高分子材料耐热性的共聚改性单体^[1]. 其中 N-苯基马来酰亚胺在国外已经商品化, 但由于单体合成过程容易发生分解、聚合反应和脱水不完全等问题^[2], 目前该类单体的合成在国内还处于研制阶段. 本文通过对原料、中间体、单体、聚合物以及反应过程混合物的¹H-NMR 测定, 根据对谱图进行分析, 为这类单体合成方法的确立, 提供¹H-NMR 辅助谱峰变化规律检测方法.

1 实验部分

1.1 仪器测试条件

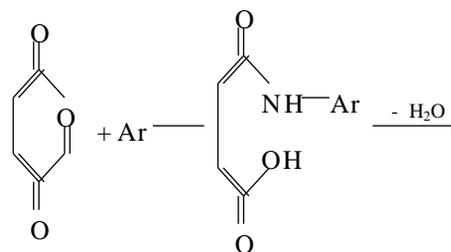
¹H-NMR: Varian FT-80A 核磁共振仪, DMSO-d₆, TMS 为内标; TGDTA: PCT-1 差热天平, 静态空气, 升温速率 10 /min.

1.2 单体合成方法

在装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口烧瓶中加入 0.2 mol 马来酸酐和 60 mL 丙酮, 搅拌溶解, 室温下滴加等物质质量的一元芳胺的丙酮溶液, 0.5 h 滴加完后反应 1 h 得到马来酰胺酸 (PhMA). 将 5 g 三乙胺、0.5 g 醋酸锰及 60 mL 醋酸酐依次加入到三口烧瓶中, 加热至 50 ~ 60, 反应 2 ~ 4 h, 冷却, 大量水洗涤, 沉淀, 干燥, 得到粗产物, 在乙醇中重结晶, 获得针状结晶 N-苯基马来酰亚胺. 分别取不同反应阶段的固体物进行分析.

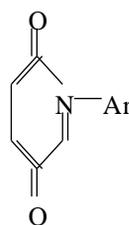
2 结果与讨论

N-苯基马来酰亚胺的合成过程如下:

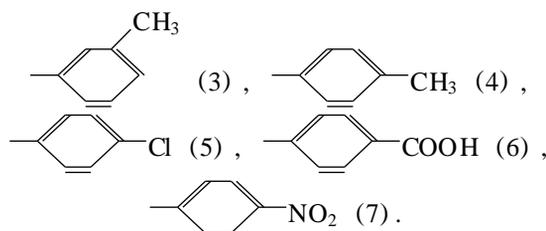
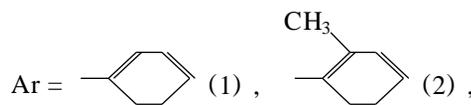


MA

PhMA



PhMI



收稿日期: 2003-07-03; 修订日期: 2003-12-26.

作者简介: 刘祥萱 (1964 -), 男, 博士, 教授, 从事应用化学方面的产品开发研究.

所制得的中间产物 *N*-取代苯基马来酰胺酸分别用 PhMA(1) ~ PhMA(7) 表示;7 个 *N*-取代苯基马来酰亚胺单体分别用 PhMI(1) ~ PhMI(7) 表示.

2.1 PhMA 合成过程的¹H NMR 特征

原料马来酸酐与邻甲苯胺溶液混合后立刻产生白色沉淀物,当反应在室温继续进行 1~2 h 后逐步转化为淡黄色沉淀物.用 TGDTA 分析白色沉淀物熔点略高于淡黄色沉淀物.白色沉淀物在下一步的脱水过程中很快发生分解,而淡黄色沉淀物在脱水剂中可以稳定存在,且其外观和熔点与 PhMA(2) 文献报道相一致,初步确定黄色沉淀物是所需合成的中间产物马来酰胺酸 PhMA(2).邻甲苯胺、白色样品和 PhMA(2) 样品的¹H-NMR 测定结果见图 1.

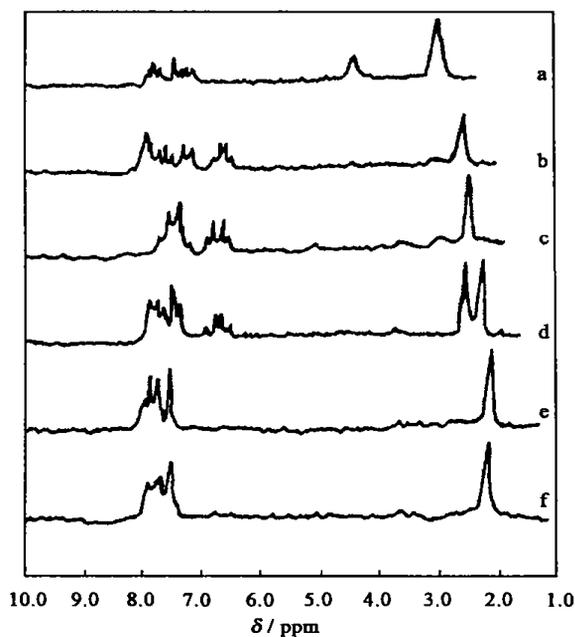


图 1 PhMA(2) 合成过程样品¹H NMR 图

Fig. 1 ¹H NMR spectra of samples in synthesis of PhMI(2)

- (a) 邻甲苯胺;(b) 初生白色沉淀;
(c) PhMA(2);(d) PhMA(2)脱水 1 h;
(e) PhMA(2)脱水 2 h;(f) PhMA(2)脱水 5 h.

谱图(a)中邻苯甲胺的 -CH₃ 的共振吸收峰位于 2.46 ppm, NH₂ 峰位于 3.91 ppm, 苯环质子峰位于 6.75~7.35 ppm, 为两组多重峰.白色沉淀物与黄色产物均在 9.86 ppm 处出现 -COOH 质子峰, 6.5 ppm 处出现 HC=CH 上的质子峰,且 -CH₃ 的共振吸收峰移至 2.18 ppm,所不同的是白色沉淀物的苯环共振吸收峰较多,而黄色产物的苯环与 HC=CH 峰间距大.合成对氯苯基马来酰胺酸 PhMA(5) 时两者的区别更明显,初生沉淀物的苯环质

子峰为多重峰,而进一步反应得到样品的¹H-NMR 谱为双二重峰.其余对位取代苯基马来酰胺酸均有类似现象,因此可以认为苯环质子峰呈双二重峰时,为预期产品对位取代苯基马来酰胺酸,并由此判定取代苯基马来酰胺酸的合成需要反应 1~2 h,白色产物可能是 *N*-取代苯基马来酰胺酸分子内氢键过渡化合物.

2.2 PhMA 脱水合成 PhMI 过程的¹H NMR 特征

马来酰胺酸脱水制备 *N*-苯基马来酰亚胺过程可能发生脱水不完全,而当脱水过程温度大于 80 或加料顺序不当时,又可能引发刚产生的马来酰亚胺发生聚合.当完全反应获得的 *N*-苯基马来酰亚胺¹H-NMR 谱图中,表征马来酰胺酸结构 -COOH 的 10 ppm 附近质子峰和在 6.5 ppm 附近的 HC=CH 双二重峰消失.由于 *N*-苯基马来酰亚胺中的酰亚胺为环状结构, HC=CH 上的质子为等价质子,而且增强了对质子上电子的吸引力,因而 HC=CH 的质子峰为单峰且向低频移动,出现在 7 ppm 附近(见图 1e 和图 2c).

对氯苯基马来酰胺酸脱水环化过程 2 个样品的¹H-NMR 谱见图 2(b~d).图 2b 谱中出现了表征

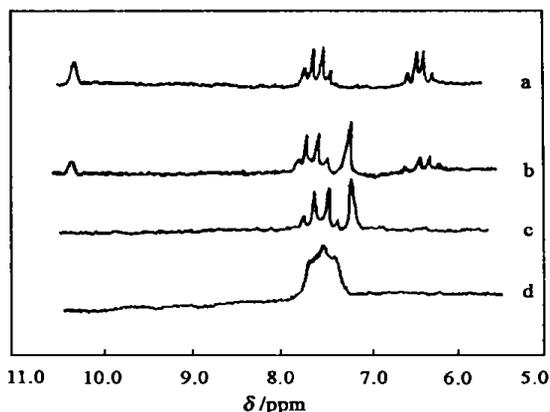


图 2 PhMA(5) 合成过程样品¹H NMR 图

Fig. 2 ¹H NMR spectra of samples in synthesis and polymerization of PhMI(5)

- (a) PhMA(5);(b) PhMA(5)脱水不完全;
(c) PhMI(5);(d) PPhMI(5).

环状结构中 HC=CH 的质子峰(7.19 ppm),但羧酸和碳碳双键上的质子峰没有消失,说明脱水反应尚不完全,两种 HC=CH 的质子峰强度的比值可以看出未脱水部分约占 30%;图 2c 谱中 PhMA(5) 的羧酸和碳碳双键上的质子峰完全消失,说明脱水完全.对位取代的 *N*-苯基马来酰亚胺如 PhMI(6)、PhMI(7) 合成转化过程也有类似现象.

图 1 中邻苯基马来酰胺脱水环化情况与氯苯基马来酰胺相似,图 1 d 为脱水不完全产物,由于 PhMI(2) 的 HC=CH 质子峰与 PhMA(2) 的苯环质子峰重合,因而不能用上述方法计算脱水转化率,但在图 1d 中在 2.03 ppm 和 2.19 ppm 分别出现表征马来酰胺和马来酰胺酸的苯环上的 CH₃ 质子峰,由这两峰强度的比值确定,该条件下的脱水率约为 50%。PhMI(3) 和 PhMI(4) 都有甲基基团,可以采用 PhMI(2) 的分析方法测定它们的脱水转化率。

图 1e 和图 1f 没有明显差别,只是峰底的宽度

不同.当发生完全聚合时,苯环质子吸收峰变宽,精细结构消失,HC=CH 双键峰完全消失(见图 2d),但发生部分聚合时,HC=CH 双键峰不消失,仅苯环质子峰的峰底的宽度加大,经判定图 1f 为样品中少量 PhMI 发生聚合的混合样品。

2.3 PhMA 和 PhMI 的¹H-NMR 表征

对 PhMA 和 PhMI 共 14 个样品进行核磁共振分析,¹H-NMR 标识见表 1,由于 PhMA 的 HC=CH 双键上的质子属于 AB 系统,即这两个质子为不等价的核,且两组质子间的偶合作用强,因

表 1 PhMA and PhMI 的核磁氢谱数据

Table 1 ¹H-NMR spectral data of PhMA and PhMI

PhMA	COOH	Ar	CH=CH	CH ₃	PhMI	Ar	CH=CH	CH ₃
(1)	10.39s	7.06~7.21m	6.20~6.58dd	—	(1)	7.36~7.57m	7.14s	—
(2)	9.86s	7.00~7.506m	6.16~6.64dd	2.18s	(2)	7.15~7.45m	7.21s	2.03s
(3)	10.10s	6.75~7.40m	6.17~6.53dd	2.25s	(3)	7.10~7.05m	7.11s	2.30s
(4)	10.37s	7.17~7.64dd	6.23~6.78dd	2.32s	(4)	7.25s	7.00s	2.36s
(5)	10.46s	7.30~7.71dd	6.20~6.57dd	—	(5)	7.35~7.59dd	7.04s	—
(6)	10.62s	7.58~7.95dd	6.20~6.58dd	—	(6)	7.41~8.07dd	7.17s	—
(7)	10.88s	7.79~8.30dd	6.25~6.62dd	—	(7)	7.5~8.36dd	7.21s	—

注:s—单峰;dd—双二重峰;m—多重峰

而在核磁共振谱中表现为双二重峰.当形成马来酰胺亚胺环时,两质子为等价质子,而变为单共振峰并向低场移动.核磁共振分析结果与样品结构相符。

由于羧酸的吸电子能力比酰胺基团强,因而 *N*-苯基马来酰胺酸 HC=CH 双键上的质子中与羧酸相邻的质子处于¹H-NMR 的低场用 a 标记,而与酰胺基团相邻的 HC=CH 双键上的质子处于¹H-NMR 的高场用 b 标记,a、b 质子的化学位移和偶合系数 *J* 的数据列于表 2.由表 2 可知,虽然 *N*-苯基马来酰胺酸苯基上的取代基不同或取代位置不同,但 HC=CH 双键上的质子化学位移和偶合常数都非常接近,说明苯环上取代基对 HC=CH 双键上的质子没有影响。

N-对位苯基马来酰胺酸和 *N*-对位苯基马来酰胺亚胺苯环上的质子也属于 AB 系统,因而呈现双二重峰.由于电子对质子核磁共振具有屏蔽作用,因而对位是吸电子取代基(NO₂、Cl、COOH)时,减弱屏蔽作用,苯环上与吸电子取代基相邻的质子化学位移大记作 a,与推电子作用的酰胺亚胺环相邻的质子化学位移小记作 b(见表 2).PhMI(4) 的¹H-NMR 谱中苯环质子峰为单峰,这可能是由于酰胺亚胺环的推电

子作用大小与甲基接近所致。

表 2 *N*-苯基马来酰胺酸 HC=CH 上质子的化学位移和偶合常数

Table 2 Chemical shifts and coupling constant *J* of olefinic protons in PhMA

PhMA	a/ppm	b/ppm	<i>J</i> /Hz
(1)	6.58,6.43	6.35,6.20	12.0
(2)	6.64,6.49	6.31,6.16	12.0
(3)	6.53,6.39	6.31,6.17	12.8
(4)	6.78,6.63	6.38,6.23	11.8
(5)	6.58,6.42	6.35,6.20	12.4
(6)	6.58,6.45	6.37,6.20	12.0
(7)	6.62,6.47	6.40,6.25	12.0

由表 3 可知,随着对位取代基吸电子能力的增强,PhMA(4) 到 PhMA(7) 以及 PhMI(4) 到 PhMI(7),苯环质子化学位移向低场移动,苯环质子偶合常数比碳碳双键质子偶合常数小。

3 结论

(1) 中间体马来酰胺酸完全转化的特征是在

表 3 对位取代苯环上质子的化学位移和偶合常数

Table 2 Chemical shifts and coupling constant J of aromatic protons in substitution

PhMA	a/ ppm	b/ ppm	J/ Hz	PhMI	a/ ppm	b/ ppm	J/ Hz
(4)	7.17, 7.26	7.54, 7.65	8.8	(4)	7.25	7.25	-
(5)	7.71, 7.60	7.39, 7.30	8.8	(5)	7.59, 7.49	7.46, 7.35	8.4
(6)	7.95, 7.86	7.68, 7.58	7.6	(6)	8.07, 7.97	7.52, 7.41	8.4
(7)	8.30, 8.20	7.79, 7.91	8.8	(7)	8.36, 8.24	7.68, 7.56	9.6

10 ppm 附近出现 COOH 质子吸收峰,在 6.5 ppm 附近的碳碳双键上质子为双二重峰,对位取代马来酰胺苯环的质子峰为双二重峰,若核磁谱图上苯环质子峰为多重峰时,表示反应尚不完全。

(2) 生成 *N*-取代苯基马来酰亚胺时,原马来酰胺酸的 COOH 质子吸收峰和碳碳双键上质子的双二重峰消失,否则表示脱水尚不完全。生成的马来酰亚胺碳碳双键上质子峰向低场移动,在 7 ppm 附近

出现单峰,苯环质子峰位变化不大,当苯环质子峰加宽重合时,表示已经发生聚合。

参考文献:

- [1] 邹盛. 烯炔/马来酰亚胺共聚体的开发[J]. 化工新型材料, 1998, (2): 14.
- [2] 刘祥萱, 杨绪杰, 陆路德, 等. *N*-苯基马来酰亚胺的合成与表征[J]. 化学试剂, 1999, 2(5): 257.

Study of *N*-Substituted Phenylmaleimide Synthesis with ^1H NMR

LIU Xiang-xuan¹, WANG Xuan-jun¹, YANG Xu-jie², WANG Xin², LU Lu-de²

(1. Xi 'an Research Institute of Hi-Tech, Xi 'an 710025, China;

2. Chemical Engineering School, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China)

Abstract: The preparation and cyclodehydration of *N*-Substituted phenylmaleamic acids were studied. The raw material, *N*-Substituted phenylmaleamic acids, *N*-Substituted phenylmaleimides and their mixture have been characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy. From the appearance, decrease or change of COOH proton resonance (~ 10 ppm), $\text{HC}=\text{CH}$ proton resonance peak, conversion characterization of maleamic acids and maleimides were determined. The chemical shifts related to draw electron of substituting group and coupling constant were investigated.

Key words: *N*-substituted phenylmaleimide; proton nuclear magnetic resonance spectroscopy; characterization; synthesis

Classifying number: O657.33