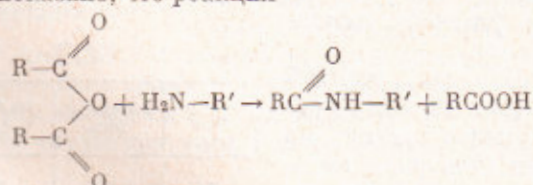


К. К. КАЛЬНИНЬШ, Е. Ф. ФЕДОРОВА, И. В. НОВОЖИЛОВА,
Б. Г. БЕЛЕНЬКИЙ, член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ С ПИРОМЕЛЛИТОВЫМ ДИАНГИДРИДОМ

Создание полиимидов с полезными для практического применения свойствами тесно связано с изучением закономерностей образования полиамидокислот (ПАК), которые получаются при конденсации диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. Несмотря на обширный материал, накопленный в этой области⁽¹⁾, механизм и кинетические характеристики реакции образования ПАК изучены недостаточно.

Цель настоящей работы состояла в изучении методом и.-к. спектроскопии начальной, быстрой стадии реакции между пиромеллитовым диангидридом (ПМА) и ароматическими диаминами, в установлении констант скоростей реакции и сопоставлении их с основностью диаминов. Ранее в работе⁽²⁾ методом и.-к. спектроскопии изучался механизм взаимодействия ПМА с *m*-фенилендиамином. Конденсация диамина с диангидридом в общих чертах должна протекать так же, как и в случае моноамина и моноангидрида. Последняя реакция детально изучена в работах Литвиненко^(3, 4), где показано, что реакция



имеет второй порядок и проходит через некоторое промежуточное состояние (комплекс). Образующаяся карбоновая кислота обладает каталитическим действием, в результате чего кинетические кривые приобретают S-образную форму.

Работа проводилась на спектрофотометре UR-20, использовалась кювета из CaF₂ толщиной 230 м, которая в течение 2—3 сек. заполнялась реагентами в эквимольных количествах через специальное приспособление, обеспечивающее их надежное перемешивание. Эксперименты проводились при комнатной температуре в сухом диметилформамиде (ДМФ), содержащем менее 0,2% воды.

Кинетические кривые строились по изменению интенсивности полосы поглощения ангидридных групп у 1857 см⁻¹ (рис. 1).

Константы кислотности диаминов определялись потенциометрическим титрованием в нитрометане и в смеси хлороформ — метилэтилкетон (4 : 1) на автоматическом титрографе «ТТ-1» фирмы «Радиометр» (Дания). Концентрация диаминов составляла 5 · 10⁻⁴ мол/л, в качестве титранта использовался 0,03 *M* раствор HClO₄ в соответствующем растворителе.

На рис. 2 приведен и.-к. спектр ПМА в растворе с добавкой эквимольного количества наиболее медленно реагирующего диамина, записанный в последовательные моменты времени. Из двух полос поглощения ангидридной группы только полоса у 1857 см⁻¹ может быть использована для изучения аминоацилирования. Вторая полоса у 1800 см⁻¹ находится в области поглощения растворителя — ДМФ и кроме того ее форма существенно меняется по мере протекания реакции.

Как видно из рис. 1 кинетические кривые имеют плавный характер и не содержат перегибов. Ход кривых показывает, что каталитический эффект карбоксильных групп в данной системе незначителен или совсем отсутствует. Последнее, по-видимому, связано с относительно малой подвижностью карбоксильных групп в ПАК и с тем, что растворитель блокирует СООН-группы в результате образования с ними прочной Н-связи.

Как и во всех реакциях аминокислотирования, порядок реакции

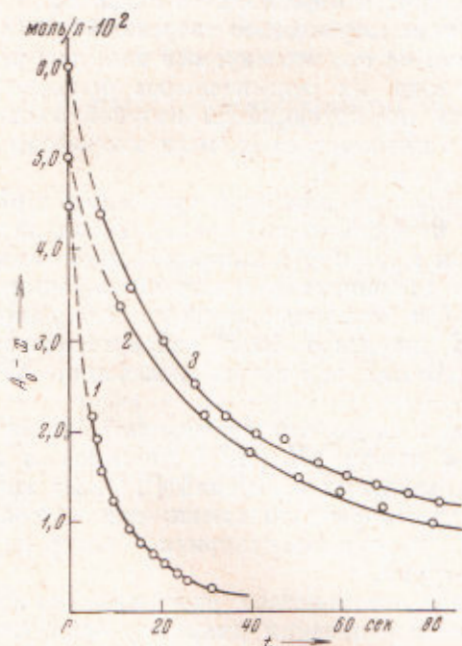


Рис. 1. Кинетические кривые реакции пиромеллитового диаангирида с диамином: 1 — 4,4-диаминодифениловым эфиром, 2 — *m*-фенилендиаминном, 3 — бензидином

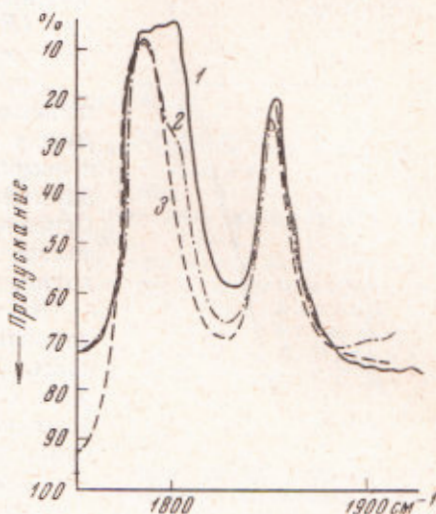


Рис. 2. И.-к. спектры пиромеллитового диаангирида в начале опыта (1) и после смешения с 4,4-диаминодифенилсульфонатом: через 14 мин. (2) и 22 мин. (3)

ПМА с ароматическими диаминами оказался близок к двум. В области малых скоростей, когда уже израсходована значительная часть ПМА, порядок реакции становится отличным от двух, по-видимому, из-за протекания побочных реакций.

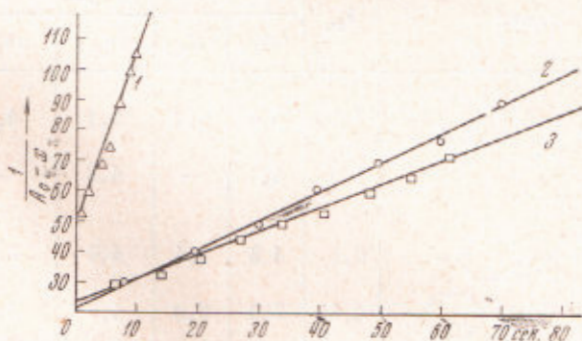


Рис. 3. Зависимость $1/(A_0 - x)$ от времени для реакции пиромеллитового диаангирида с диаминами 1—3. Обозначения те же, что на рис. 1

На рис. 3 показана зависимость $1/(A_0 - x)$ от времени, из которой получали константу скорости реакции ($k_{ск}$). Здесь A_0 — начальная концентрация, x — количество вещества, вступившего в реакцию за время t .

Прямолинейный характер зависимости свидетельствует о близкой реакционной способности аминных и ангидридных групп. При этом для пары *m*-фенилендиамин — ПМА нами получена такая же константа скорости ($1,0 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$), как и в работе (2).

Различие в константах скоростей различных диаминов прежде всего следует связывать с различием в их основности, которая характеризуется величинами pK_a и определялась нами при помощи потенциометрического титрования. В связи с тем, что не все исследуемые диамины растворимы в воде, их относительные основности оценивались по потенциалам полунейтрализации ($E_{1/2}$) в нитрометане и смеси хлороформ — метилэтилкетон (5, 6).

Последние величины пересчитывались в pK_a , используя коэффициенты пропорциональности между $E_{1/2}$ и $pK_a(\text{H}_2\text{O})$, которые определялись с помощью эталонных соединений: *n*-фенилендиамин, *m*-фенилендиамин, бензидин. Основность диаминов была охарактеризована также частотами валентных колебаний NH_2 -групп.

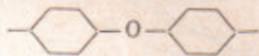


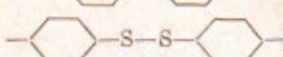
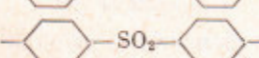
Из табл. 1 видно, что существует линейная корреляция между $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ диаминов и их частотами валентных колебаний (7, 8). Из этого ряда выпадает *o*-фенилендиамин, для которого возможна внутримолекулярная водородная связь NH_2 -групп.

Сопоставление констант скоростей реакции с константами ионизации диаминов обнаруживает отчетливую зависимость между ними (табл. 1, рис. 4). По-видимому, реакционная способность диаминов характеризуется первой константой ионизации. В пользу этого свидетельствует тот факт, что константы скоростей

Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции пиромеллитового диаангирида с диаминами от pK_a диаминов. Цифры у точек соответствуют номерам диаминов в табл. 1

реакции ПМА с анилином (pK_a 4,58) и *m*-фенилендиамин (pK_a 4,88) близки между собой ($2,2$ и $1,0 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$).

Таблица 1

| № | Диамин | $k_{\text{СК}}$ | Нитрометан | | Хлороформ : метил- этилкетон (4 : 1) | | ν_s | ν_{as} |
|-----|---|-----------------|------------|-----------|---|-----------|---------|------------|
| | | | pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a1} | pK_{a2} | | |
| I |  | 7,0 | 5,4 | 4,2 | 5,2 | 4,1 | 3393 | 3473 |
| II |  | 1,0 | 4,9 | — | 4,8 | — | 3400 | 3483 |
| III |  | 0,8 | 4,8 | 3,4 | 4,6 | 3,7 | 3400 | 3481 |
| IV |  | 0,4 | 3,9 | 3,0 | 4,0 | 3,2 | 3407 | 3495 |
| V |  | 0,004 | 2,5 | — | 2,2 | — | 3418 | 3510 |

Ряд диаминов, расположенный по их основности, совпадает с рядом, установленным расчетным путем в работе (9), за исключением $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$, который поставлен среди диаминов с наибольшей основностью. По-видимому, этот результат является ошибочным.

Полнота превращения ПМА за время наших опытов (1—30 мин.) составляет более 90%. В этих условиях, согласно данным работы (10), в системе образуются лишь низкомолекулярные продукты. Существенный интерес представляет взаимодействие образующихся в ходе реакции карбоксильных групп ПАК с непрореагировавшим диамином. Изучение взаимодействия пиромеллитовой тетракарбоновой кислоты с диамином, позволяет считать, что между карбоксильными группами ПАК и диамином не происходит солеобразования. Противоположный вывод, сделанный в работе (2), по нашему мнению, не вполне обоснованным.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
18 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Адрова, М. И. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968. ² W. Wrasidlo, P. Hergenrother, H. Levine, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 5, № 1, 141 (1964). ³ Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, А. А. Жилинская, *Укр. хим. журн.*, 26, 476 (1960). ⁴ Л. М. Литвиненко, *Укр. хим. журн.*, 30, 317 (1964). ⁵ Carl A. Streuli, *Anal. Chem.*, 31 (10), 1652 (1959). ⁶ Л. Н. Быкова, А. П. Крешков, И. Д. Певзнер, Тр. I конфер. по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, ч. 1, М., 1968, стр. 28. ⁷ Е. В. Титов, Л. М. Литвиненко, Н. А. Измайлов, *Укр. хим. журн.*, 27 (1), 87 (1961). ⁸ Л. М. Литвиненко, Е. В. Титов и др., *Журн. орг. хим.*, 2, 1857 (1966). ⁹ В. В. Коршак, А. Л. Русанов и др., *ДАН*, 181, 885 (1968). ¹⁰ С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, *Высокомолек. соед.*, 8, № 5, 809 (1966).