

УДК 541.11

ХИМИЯ

И. Б. РАБИНОВИЧ, Н. В. КАРЯКИН, Н. Г. БАЖАН, Г. И. БУСЫГИНА, Б. М. АРОН.
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ
С. Н. ЛЕОНТЬЕВА, Ф. Ф. НИЯЗИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАНГИДРИДОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИНАМИ

Реакции взаимодействия диангидридов тетракарбонových кислот с полиаминами, осуществляемые в среде полярных органических растворителей, получили в последнее время широкое распространение, поскольку продукты этих реакций являются форполимерами при синтезе ряда термостойких полигетероариленов. Так, при взаимодействии ароматических диаминов с диангидридами тетракарбонových кислот получают поли-(*o*-карбоксо)-амиды, являющиеся преполимерами полиимидов (¹); при взаимодействии бис-(*o*-фенилендиаминов) с диангидридами тетракарбонových кислот образуются поли-(*o*-амино-*o*-карбоксо)-амиды — преполимеры полибензоилбензимидазолов (²); при взаимодействии бисамидразонов дикарбонových кислот с диангидридами образуются поли-(*o*-карбоксо)-бензоиламидразоны — преполимеры полибензоил-*s*-триазолов (³).

В литературе имеется значительное количество данных, посвященных влиянию различных факторов — времени, температуры реакции, порядка прибавления реагентов, концентрации и соотношения исходных веществ, природы растворителя и т. д. — на молекулярные веса полимеров, однако практически полностью отсутствуют данные о термодинамике этих процессов.

В связи с этим нам представлялось весьма интересным изучение термодинамических характеристик реакций поликонденсации и, в частности, определение энтальпий процессов.

Энтальпии всех изученных реакций были определены в адиабатическом калориметре (⁴) при температуре 25°С и концентрации исходных веществ 0,15 мол на 1000 г растворителя.

Энтальпии реакций синтеза поли-(*o*-карбоксо)-амидов были изучены на примере взаимодействия диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДАДОТК) с 4,4'-диаминодифенилметаном (ДАДМ), 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДАДО), 4',4''-диаминодифениловым эфиром гидрохинона (ДАДЭФ), бензидином (БД), 4,4'-диаминобензофеноном (ДАБФ) и 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДС) в растворе диметилформамида (ДМФА). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Полученный ряд величин энтальпий реакций находится в соответствии с относительными величинами основности аминов, а также с величинами электронных плотностей на атомах азота амино-групп, рассчитанных по методу ЛКАО МО в π -электронном приближении Хюккеля (⁵). Следует отметить, что наименее основной из рассмотренных диаминов — ДАДС реагировал с ДАДОТК настолько медленно, что в течение калориметрического опыта (5–6 час.) реакция не проходила до конца и определить полную величину энтальпии процесса не удалось.

Величины энтальпий взаимодействия ДАДОТК с бис-(*o*-фенилендиаминами) — 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксидом (ТАДО), 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилметаном (ТАДМ) 3',3'', 4',4''-тетрааминодифениловым эфи-

ром гидрохинона (ТАДЭГ), 3,3'-диаминобензидином (ДАБ), 3,3',4,4'-тетрааминбензофеноном (ТАБФ) и 3,3',4,4'-тетрааминдифенилсульфоном (ТАДС) в растворе ДМФА приведены в табл. 2.

Наблюдаемый ряд величин энтальпий реакций в целом находится в соответствии с рядом, полученным для структурноподобных ароматических диаминов, а также согласуется с величинами электронных плотностей на атомах азота аминогрупп, рассчитанных методом ЛКАО МО (6).

Таблица 1

Энтальпии реакций (ΔH_{298}^0) взаимодействия ароматических диаминов с ДАДОТК, ккал/повтор. группу полимера

Диамин	$-\Delta H_{298}^0$	Диамин	$-\Delta H_{298}^0$
ДАДМ	31,1±0,4	БД	29,4±0,3
ДАДО	30,8±0,3	ДАБФ	22,5±0,3
АДДЭГ	30,5±0,5	ДАДС	14,4±0,3

Таблица 2

Энтальпии реакций (ΔH_{298}^0) взаимодействия бис-(*o*-фенилендиаминов) с ДАДОТК, ккал/повтор. группу полимера

Тетраамин	$-\Delta H_{298}^0$	Тетраамин	$-\Delta H_{298}^0$
ТАДО	35,8±0,4	ДАБ	32,6±0,5
ТАДМ	34,5±0,1	ТАБФ	29,8±0,1
ТАДЭГ	33,7±0,1	ТАДС	27,1±0,1

Таблица 3

Энтальпии реакций (ΔH_{298}^0) взаимодействия бис-(*N*-фенил-*o*-фенилендиаминов) с ДАДОТК и бисамидразонов дикарбоновых кислот с ДАДОТК (ккал/повт. группу полимера)

Амин	$-\Delta H_{298}^0$	Бисамидразон	$-\Delta H_{298}^0$
ДАДАБ	38,2±0,7	БАТК	30,6±0,4
ДАДАФ	26,3±0,2	БАИК	27,8±0,5
ДАДАС	20,6±0,2	БАЩК	20,6±0,2

Таблица 4

Энтальпия (ΔH_{298}^0), энтропия (ΔS_{298}^0) и свободная энергия Гиббса (ΔG_{298}^0) реакций взаимодействия ТАДО с диангидридами тетракарбоновых кислот при 298° К

H	$-\Delta H_{298}^0$, ккал	$-\Delta S_{298}^0$, кал	$-\Delta G_{298}^0$, ккал
	повт. гр.	повт. гр.	повт. гр.
ДАДСТК	13,2	13,0	39,5
ДАДОТК	33,5	19,0	30,0
ДАБФТК	35,8	11,0	30,5

Наряду с изучением энтальпий реакций незамещенных бис-(*o*-фенилендиаминов) с ДАДОТК были определены энтальпии реакций взаимодействия ДАДОТК с бис-(*N*-фенил-*o*-фенилендиаминами) (7) — 1,3-дианилино-4,6-диаминобензолом (ДАДАБ): 3,3'-диамино-4,4'-дианилинодифенилом (ДАДАФ) и 3,3'-диамино-4,4'-дианилинодифенилсульфоном (ДАДАС) в растворе ДМФА (табл. 3).

Сравнение энтальпий реакций взаимодействия бис-(*o*-фенилендиаминов) и бис-(*N*-фенил-*o*-фенилендиаминов) с ДАДОТК показывает, что в последнем случае величины ΔH_{298}^0 примерно на 6 ккал ниже соответствующих значений энтальпий реакций с участием бис-(*o*-фенилендиаминов), что, вероятно, связано с уменьшением основности аминов вследствие введения в их молекулы электрооакценторных фенильных групп.

Энтальпии реакций синтеза поли-(*o*-карбоксп)-бензоиламидразолов были изучены на примере взаимодействия ДАДОТК с бисамидразонами терефталевой (БАТК), изофталевой (БАИК) и щавелевой (БАЩК) кислот в среде диметилсульфоксида. Эти данные приведены также в табл. 3.

Для выяснения влияния природы диангидридного компонента на величину энтальпии реакции поликонденсации были определены энтальпии реакций взаимодействия ТАДО с диангидридами 3,3',4,4'-дифенилсульфонотетракарбоновой (ДАДСТК), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот (ДАБФТК) и ДАДОТК в среде ДМФА. Наряду с этим для данных реакций рассчитаны изменения энтропии. С этой целью в адиабатическом

вакуумном калориметре (⁸) измерена теплоемкость растворов указанных веществ и получающихся полимеров в интервале 60–300° К. При этом концентрация амина и соответствующего диангирида были 0,15 мол на 1000 г растворителя, а полимера — 0,15 мол на 2000 г растворителя. По полученным данным рассчитаны энтропия и свободная энергия Гиббса указанных реакций, отнесенные к повторяющейся группе полимера (табл. 4).

По абсолютному значению ΔG_{298}^0 все изученные диангириды можно расположить в следующий ряд: ДАДСТК > ДАБФТК > ДАДОТК. Константы равновесия изменяются от $7 \cdot 10^{21}$ для реакции ТАДО с ДАДОТК до $5 \cdot 10^{28}$ л·моль для реакции взаимодействия ТАДО с ДАДСТК. Следовательно, равновесие данных процессов практически полностью сдвинуто в сторону образования полимеров, что указывает на принципиальную возможность получения высокомолекулярных продуктов.

Анализ данных, приведенных в табл. 4, указывает на то, что энтропии всех рассматриваемых реакций несоизмеримо меньше их энтальпий; как следствие, энтропийным членом уравнения Гиббса в большинстве случаев можно пренебречь и считать, что величины свободных энергий процессов и связанных с ними констант равновесия (K_p) реакций определяются в первую очередь величинами энтальпий процессов.

Наблюдаемое соотношение энтальпии и константы равновесия процессов позволяет полагать, что и в случае всех выше рассмотренных реакций K_p процессов намного превосходит величину 10^3 , что позволяет отнести их к неравновесной поликонденсации (⁹).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Адрова, М. И. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968. ² V. L. Bell, Encycl. Polymer Sci. and Technology, v. 11, 240 (1969). ³ В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2661. ⁴ П. Н. Николаев, И. Б. Рабинович, Тр. по химии и хим. техн., Горький, в. 2, 432 (1961). ⁵ В. В. Коршак, А. Л. Русанов и др., ДАН, т. 181, 885 (1968). ⁶ Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и др., ДАН, т. 184, 95 (1969). ⁷ В. В. Коршак, А. Л. Русанов и др., Высокомолек. соед., т. А 14, 686 (1972). ⁸ П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Тр. по хим. и хим. технол., Горький, в. 2, 332 (1966). ⁹ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.