

Б. А. ЖУБАНОВ, П. Е. МЕССЕРЛЕ, В. А. СОЛОМИН,
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАНГИДРИДОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Диангидриды ароматических и алициклических тетракарбонových кислот находят все более широкое применение для синтеза термостойких полиимидов двухстадийным методом (¹⁻³). Реакция диаминов с диангидридами тетракарбонových кислот является сравнительно быстрой и ее кинетическое исследование связано со значительными экспериментальными трудностями. В литературе имеются лишь ограниченные сведения о количественной характеристике этой реакции (^{6, 7}). О кинетических закономерностях реакции ацилирования ароматических диаминов алициклическими диангидридами в среде полярных апротонных растворителей, приводящей к получению полиамидокислот на первой стадии синтеза полиимидов, опубликована лишь одна работа (³).

Целью настоящего исследования было изучение особенностей кинетики взаимодействия диангидридов трицикло-(4,2,2,0^{2,5})-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой (АБ) и бицикло-((0,2,4)октан)-3,4,7,8-тетракарбоновой (АТГФА) кислот и ангидрида эндо-бицикло-((2,2,2)окт)-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (БЦОА) с 4,4'-диаминодифениловым эфиром (ДАДФЭ). Молекулы указанных диангидридов имеют несимметричное строение, и выяснение кинетическими методами реакционной способности ангидридных циклов, связанных с различными фрагментами молекулы, представляет как научный, так и практический интерес, поскольку здесь можно ожидать различную реакционную способность ангидридных циклов, как это было показано для АБ (⁸).

АБ, АТГФА и БЦОА синтезированы по реакции Дильса — Альдера взаимодействием маленового ангидрида с бензолом, тетрагидрофталевым ангидридом и циклогексадиеном (⁹).

Измерения расхода диангидридов проводили на инфракрасном спектрофотометре UR-20, использовали кювету из CaF₂. Кювету термостатировали при 25°С непосредственно в приборе в специальном боксе и заправляли эквимолекулярной смесью термостатированных растворов реагентов в сухом ДМФА через специальный узел смешения. Кинетическую кривую в координатах пропускание — время получали непосредственно в ходе реакции при фиксации сканирующей системы UR-20 на максимуме полосы поглощения ангидридного цикла 1840 см⁻¹. Самописец прибора начинал стабильную запись кинетической кривой через 5–6 сек. после начала смешения реагентов. Точность термостатирования была ±0,1°. Выполнение закона Бугера — Ламберта — Бэра для выбранной частоты 1840 см⁻¹ в изученных системах было доказано специальными опытами. Используя калибровочные графики, строили кинетические кривые в координатах текущая концентрация ангидрида (A₀ - X) — продолжительность реакции (рис. 1). Линейные анаморфозы кинетических кривых получали согласно уравнению второго порядка в координатах 1/(A₀ - X) — t (рис. 2). В опытах с двойным и тройным мольным избытком ДАДФЭ применяли аналогичную методику.

Ход кинетических кривых (рис. 1) показывает отсутствие каталитического эффекта карбоксильных групп.

На линейных анаморфозах кинетических кривых (рис. 2) можно выделить прямолинейные участки, соответствующие быстрой и медленной стадиям процесса, и переходную область, которая соответствует примерно полупревращению исходных ангидридных групп. Такой тип зависимости $1/(A_0-X)$ от τ характерен как для АБ, так и для АТГФА. Общая полнота

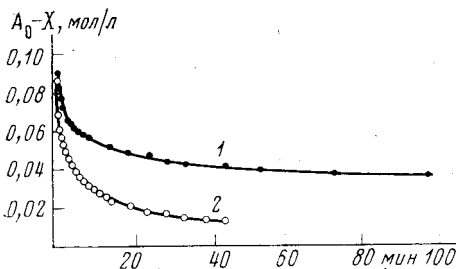


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость A_0-X — время для реакции АТГФА с ДАДФЭ в среде ДМФА при 25°. 1 — АТГФА : ДАДФЭ=1 : 1; 2 — АТГФА : ДАДФЭ=1 : 2

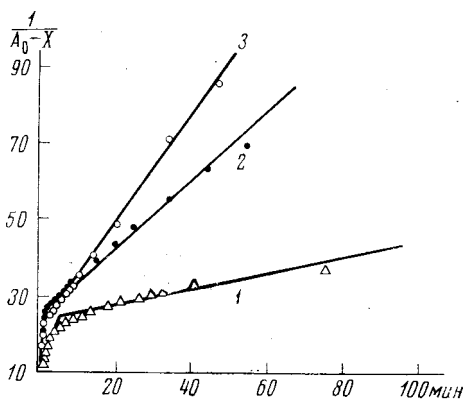


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $1/(A_0-X)$ от времени для реакции АБ с ДАДФЭ в среде ДМФА при 25°: 1 — АБ : ДАДФЭ=1 : 1; 2 — АБ : ДАДФЭ=1 : 2; 3 — АБ : ДАДФЭ=1 : 3

превращения ангидридных групп в наших опытах составляла 70—85%. При более высоких конверсиях опытные точки ложились ниже прямой, определяемой уравнениями реакции второго порядка. Константы скорости быстрой (k_1) и медленной (k_2) стадий реакции АБ, АТГФА и БЦОА с 4,4'-диаминодифениловым эфиром при 25° представлены в табл. 1.

Величины констант скоростей k_1 и k_2 для АБ и АТГФА имеют одинаковый порядок, а их абсолютные значения примерно в сто и тысячу раз меньше константы скорости взаимодействия ДАДФЭ с пиромеллитовым диангидридом в тех же условиях (¹⁰).

Сопоставление констант скорости k_1 и k_2 для АБ, АТГФА и диангирида циклопентантетракарбонной-1-цис-, 2-цис-, 3-цис-, 4-цис-кислоты (³)

Таблица 1

Кинетические параметры реакции ангидридов алициклических кислот с 4,4'-диаминодифениловым эфиром

ДАДФЭ, моль/моль ангидрида	Константы скорости, л/моль·сек				
	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
1	4,1	4,1	4,6	3,4	0,46
2	12,0	17,4	11,3	3,0	—
3	10,9	29,0			

показывает, что у АБ и АТГФА константы k_1 примерно в 40 раз меньше, тогда как величины констант k_2 практически совпадают. Несколько неожиданным является то, что k для БЦОА падают в 100 раз меньше k_1 для диангидридов.

Как отмечено в работе (3), наличие быстрого и медленного участков на кинетических кривых указывает на ступенчатость реакции ацилирования ароматических диаминов диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот, что, по мнению автора, связано с пониженным основности аминогруппы моноацильного производного диамина, которое образуется на первой стадии реакции.

Для исследованных несимметричных диангидридов АБ и АТГФА быстрая и медленная стадия процесса, однако, сохраняются и при проведении реакции с двойным и тройным молярным избытком ДАДФЭ, причем перегиб на линейных анаморфозах кинетических кривых (рис. 2) находится также в области полупревращения ангидридных групп. Абсолютные значения k_1 и k_2 увеличиваются при двойном молярном избытке диамина. С другой стороны, в случае взаимодействия моноангидрида БЦОА с диамином константа скорости остается постоянной.

Наблюдаемый факт однозначно свидетельствует о том, что для АБ и АТГФА ступенчатость реакции ацилирования ароматических диаминов в основном определяется различной реакционной способностью ангидридных циклов.

Различия в реакционной способности ангидридных циклов можно связать с различными донорными свойствами циклобутанового и циклогексанового фрагментов (11), а также с большим экранированием одной из ангидридных групп.

Таким образом, кинетические данные позволяют судить о наличии разной реакционной способности ангидридных групп в несимметричных алициклических диангидридах по отношению к ароматическим диаминам.

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
16 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Адрова, М. И. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968. ² С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов и др., Изв. АН КазССР, сер. химич., т. 6, 51 (1968). ³ В. В. Кудрявцев, Автореф. канд. дисс., ИВБ АН СССР, Л., 1970. ⁴ S. G. Smith, U. S. Pat. 3649596, 1972. ⁵ О. А. Алмабеков, Канд. дисс., ИХН АН КазССР, Алма-Ата, 1970. ⁶ W. Wrasidlo, P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, v. 5, № 1, 144 (1964). ⁷ В. Д. Муссеев, Н. Г. Аветисян и др., Пластические массы, № 3, 12 (1971). ⁸ E. Grovenstein, D. V. Rao, J. W. Taylor, J. Am. Chem. Soc., v. 83, № 7, 1705 (1961). ⁹ Б. И. Западский, Б. И. Леогонский, А. А. Берлин, Усп. хим., т. 42, в. 1, 2037 (1973). ¹⁰ К. К. Кальнини, Е. Ф. Федорова и др., ДАН, т. 195, № 2, 364 (1970). ¹¹ В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, 1967, стр. 134.