

УДК 678.675

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ, Р. С. АЛЕЕВ, М. Е. ШУМАНСКИЙ,
Р. И. ГАЛЕЕВА, В. Н. ОДИНОВ, В. Т. ДАНИЛОВ

ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ ДИАНГИДРИДОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ИЗОМЕРИЮ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИИМИДОВ

В литературе имеются сведения ⁽¹⁾ о различной реакционной способности мезо- и рацемической форм 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты. Целью настоящей работы было выяснение более общих закономерностей влияния стереоизомерии на реакционную способность диангидридов тетракарбоновых кислот в реакциях миграционной сополимеризации с образованием полиамидокислот (ПАК), а также на циклодегидратацию последних.

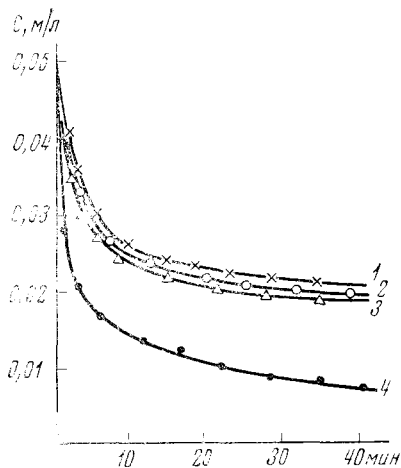


Рис. 1

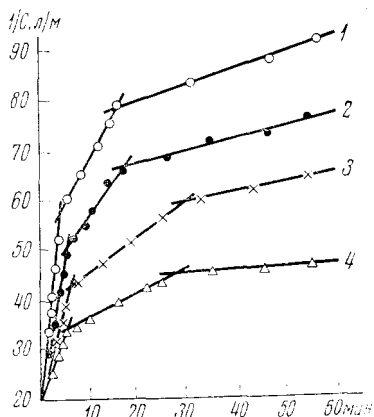


Рис. 2

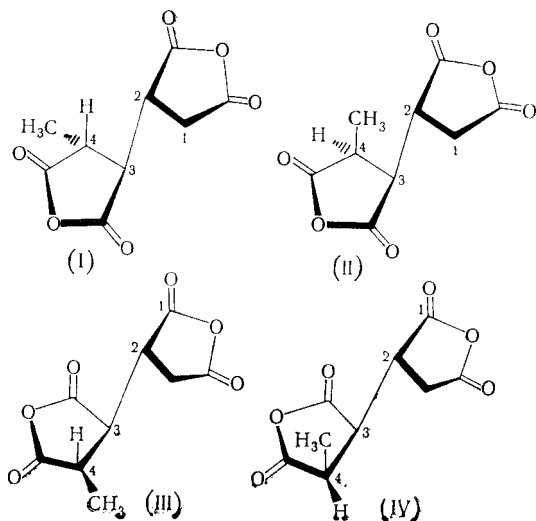
Рис. 1. Кинетические кривые убыли концентрации ангидридных групп от времени в зависимости от стереоизомерии диангидридов 1,2,3,4-пентатетракарбоновой кислоты. 1 — трео, эритро, 2 — эритро, эритро-, 3 — эритро, трео, 4 — трео, трео-. Температура реакционного раствора 20° С. Диаминовая компонента (здесь и на рис. 2.) — ДАДФО

Рис. 2. Зависимость уменьшения концентрации ангидридных групп $[1/C \text{ (л/моль)}]$ стереоизомерного диангидрида трео, трео-(III) 1,2,3,4-пентатетракарбоновой кислоты от времени при различных температурах: 1 — 20; 2 — 10; 3 — 0; 4 — -10° С

Кинетику низкотемпературной миграционной сополимеризации диангидридов с диаминодифенилоксидом (ДАДФО) снимали в растворе сухого диметилформамида (ДМФА) на UR-20 в термостатированных кюветах по изменению интенсивности полосы 1780 см^{-1} . Спектры п.м.р. получены на спектрометре Tesla BS-478B, с рабочей частотой 80 МГц, растворитель $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и CF_3COOH , внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Для калибровки методов контроля скорости реакции были сняты и.к. спектры исходных диангидридов в ДМФА. Модельные соединения N-фенил-1,2-моноимид-эритро, трео- и бис-(N-фенилимида)-диастереоизомерных 1,2,3,4-пентатетракарбоновых кислот получали с анилином в соотношении 1 : 1 и 1 : 2 соответственно, с последующей термо- или химической имидизацией.

Синтез полиимидов осуществляли через стадию образования ПАК по методике (²). Термическую имидизацию амидокислот проводили в вакууме, при ступенчатом подъеме температуры, с выдержкой на каждой ступени по 40 мин. Степень циклодегидратации контролировалась по изменению соотношения полос поглощения 1778 см^{-1} и 1012 см^{-1} . Термостабильность полимеров оценивалась по данным ДТА, полученным на дериватографе марки «Паулик — Паулик — Эдрей».

В качестве объектов исследования были взяты четыре диастереоизомера 1,2,3,4-пентатетракарбоновой кислоты: эритро, трео- (I), эритро, эритро- (II), трео, трео- (III) и трео, эритро- (IV) изомеров (³).



Влияние пространственного строения диангидридов на их активность в реакции с ДАДФО иллюстрируется кинетическими кривыми убыли концентрации ангидридных групп во времени, представленными на (рис. 1).

Из приведенных данных видно, что диангидриды (I), (II) и (IV) обладают примерно равной реакционной способностью, в то время как трео, трео-изомер (III) значительно более активен. Последнее, по-видимому, связано с пространственной ориентацией как ангидридных циклов, так и метильной группы, благоприятствующей нуклеофильной атаке молекулы диангидрида (III).

При сравнении кривых 1, 2, 3 (рис. 1) можно видеть, что для них характерно быстрое протекание реакции на первом этапе (примерно до 50% конверсии ангидридных групп), после чего наблюдается пологий ход кинетических кривых. Для выяснения закономерностей превращения диангидридов на начальных степенях образования ПАК проведены кинетические исследования при различных температурах (рис. 2). Ступенчатый характер кинетических кривых свидетельствует о сложности реакции. В литературе (⁴) отмечалось, что реакция образования ПАК является двухстадийной: на первой стадии протекает реакция одной из ангидридных групп с диамином, а на второй — образовавшиеся моноацильные производные взаимодействуют друг с другом. Нам также не исключается возможность протекания реакции с участием «полуангидрида», вероятность образования которого особенно велика в случае использования диангидридов, имеющих заместители. Подтверждением может служить взаимодействие диангидрида (I) с анилином в толуоле. Было найдено, что в этом случае реакция протекает по ангидриднему циклу, не содержащему метильной группы, и выделенный продукт является N-фенил-1,2-моноимидом эритро, трео-1,2,3,4-пентатетракарбоновой кислоты (V). Строение последнего подтверждается следующими данными. При озоноллизе N-фенил-цис, цис-3-метил-

Δ^4 -тетрагидрофаламида получается 2,3-моноимид эритро, трео-пента-тетракарбоновой кислоты, который отличается от соединения (V). С другой стороны, диметилвые эфиры обоих моноимидов имеют идентичные спектры п.м.р. Протоны метильных групп этих соединений резонируют при

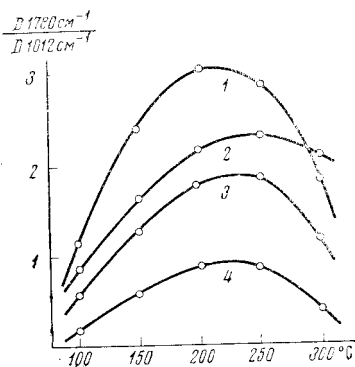


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D) от температуры при циклодегидратации ПАК на основе стереоизомерных диангидридов 1,2,3,4-пентатетракарбоновой кислоты и ДАДФО. Диангидриды: 1 — трео, трео-; 2 — эритро, трео-; 3 — трео-, эритро-; 4 — эритро-

1,48 м.д., тогда как сигнал группы CH_2 , связанный с имидным циклом, находится в более сильном поле: для димида бис-(N -фенил-имид) эритро, трео-1,2,3,4-пентатетракарбоновой кислоты химический сдвиг CH_2 -группы составляет 1,40 м.д. Вычисленные из кинетических данных кажущиеся энергии активации миграционной сополимеризации для ангидридов (I) — (IV) составляют соответственно 5,4; 5,9; 4,4; 6,1 ккал/моль.

Синтезированные на основе диангидридов (I) — (IV) и ДАДФО ПАК были подвергнуты термической имидизации. Из рис. 3 видно, что реакционная способность ПАК к циклизации различна и определяется стереоизмерией исходных диангидридов.

На примере взаимодействия диангидридов эритро, трео- (I), эритро, эритро- (II), трео, трео- (III) и трео, эритро- (IV) 1,2,3,4-пентатетракарбоновых кислот с анилином было показано, что процесс химической имидизации не сопровождается изомеризацией, приводящей к изменению пространственного расположения заместителей при асимметрических атомах C_2 , C_3 и C_4 , поскольку из каждого ди-

астереоизомерного диангидрида (I) — (IV) был получен соответствующий диастереоизомерный бисимид. Изомеризация не происходит также и в условиях термической имидизации бис-(N -фенил-амидов) диастереоизомерных 1,2,3,4-пентатетракарбоновых кислот. Так, бисимид эритро, трео-1,2,3,4-пентатетракарбоновой кислоты, синтезированный взаимодействием соответствующего диастереоизомерного диангидрида (I) с анилином, был превращен нагреванием в вакууме в бисимид, идентичный продукту, полученному химической имидизацией. Следовательно, можно сделать заключение о соответствии пространственной структуры образующихся полиимидов стереохимии исходных диангидридов.

Следует отметить, что имеется также небольшое различие в термостойкости полученных полиимидов. Температура начала интенсивного разложения, определенная методом ДТА для ПИ на основе трео, трео-диангидрида (III), составляет 300° , для остальных — около 350°C .

Таким образом, реакционная способность ангидридных групп к миграционной сополимеризации в значительной степени зависит от их конфигурации, которая остается неизменной в продуктах реакции — полиамидокислотах и полиимидах. Определенное влияние строения диангидрида сказывается также на процессе последующей циклодегидратации полиамидокислот.

Институт химии
Башкирского филиала
Академии наук СССР
Уфа

Поступило
5 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., т. Б9, 280 (1939).
- ² В. Н. Адлова, М. И. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, Л., «Наука», 1968.
- ³ В. П. Одинокоев, Р. И. Галеева, Г. А. Толстиков, Журн. орг. хим., т. 9, 666 (1973).
- ⁴ М. М. Котон, Высокомолек. соед., т. А13, 6, 1350 (1971).