

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

III. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ *n*-АМИНОАЛКИЛФЕНИЛАЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

A. B. Волохина, M. H. Богданов, Г. И. Кудрявцев

Синтезы *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот общей формулы $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m(\text{C}_6\text{H}_4)_n(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, где $m = 1$ и 2 при значениях $n = 1, 2, 3$ и 4 , а также поликонденсация этих аминокислот с образованием высокомолекулярных полиамидов описаны ранее двумя из нас [1, 2]. Отмечена также возможность превращения *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот в полиамиды в твердой фазе, т. е. при температуре ниже температур плавления этих аминокислот и соответствующих им полиамидов. Поликонденсация в твердой фазе является основным методом получения неплавких или плавящихся при высокой температуре с разложением полиамидов из аминокислот, содержащих в своих молекулах ароматические ядра. Термостойкие полиамиды этого типа могут найти важное применение в технике.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу изучить кинетику процесса полиамидирования в твердой фазе для α, ω -аминокислот, содержащих бензольные ядра, в зависимости от химического строения этих аминокислот, в частности от количества метиленовых групп в их молекулах.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились следующие *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновые кислоты:

n-аминометилфенилпропионовая, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (I)

n-аминометилфенилвалериановая, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (II)

n-аминоэтилфенилуксусная, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ (III)

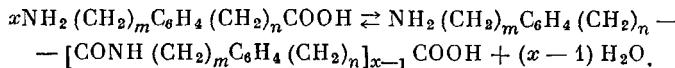
n-аминоэтилфенилпропионовая, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ (IV)

n-аминоэтилфенилмасляная, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ (V)

n-аминоэтилфенилвалериановая, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (VI)

Аминокислоты высокой степени чистоты подвергали дополнительной перекристаллизации: кислоты I и II перекристаллизовали из воды, а III, IV, V, VI — из смеси воды и метилового спирта. Температуры плавления аминокислот II, V и VI были равны, соответственно, $220-224^\circ$, $222-224^\circ$ и $199-199,5^\circ$. Остальные аминокислоты при плавлении их обычным способом в запаянном стеклянном капилляре оказываются неплавкими продуктами, по-видимому, вследствие превращения в полиамиды в твердой фазе. При быстром нагревании в тонком слое на металлической пластинке аминокислоты I, III и IV плавились при $240-245^\circ$, $275-278^\circ$ и $240-245^\circ$, соответственно.

Реакция поликонденсации *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот в общем виде может быть выражена следующим уравнением:



Кинетику этой реакции удобно изучать, используя уменьшение веса навески аминокислоты вследствие выделения воды. Побочным, с точки зрения реакции поликонденсации, процессом циклизации аминокислот с образованием 7–10-членных лактамов можно пренебречь, так как при этом числе членов ограниченная гибкость молекулы, содержащей ароматическое ядро, полностью исключает интрамолекулярное соударение функциональных групп.

Для кинетических исследований мы применили прибор для взвешивания реагирующих веществ, описанный для измерения скорости пиролиза полистирола в атмосфере азота [3]. Методика работы по изучению скорости поликонденсации аминокислот на этом приборе описана нами ранее [4]. Проведенное исследование этой методики показало, что величины степеней завершенности реакции поликонденсации, найденные по измерению количества выделенной воды (с точностью в пределах 1–3 %), хорошо согласуются со значениями выходов полимера по экстракции продуктов поликонденсации водой (с целью удаления растворимой в воде аминокислоты), а также по содержанию концевых аминогрупп в продуктах поликонденсации.

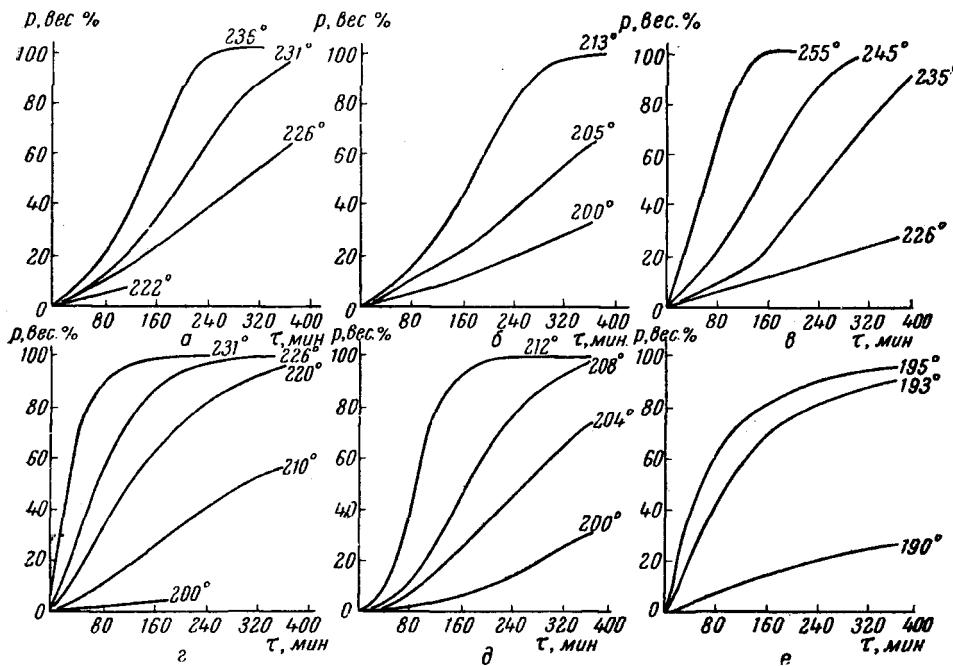


Рис. 1. Поликонденсация *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот в твердой фазе
а — кислота I; б — кислота II; в — кислота III; г — кислота IV; д — кислота V; е — кислота VI

Кинетические кривые процесса поликонденсации аминокислот I—VI в твердой фазе изображены на рис. 1, где p — степень завершенности реакции в вес. %, а τ — продолжительность нагревания. Степень завершенности реакции равна отношению количества воды, выделившейся за данное время, к теоретически вычисленному количеству воды для данной навески аминокислоты при полной завершенности реакции, когда $p=100\%$.

В табл. 1 сопоставлены некоторые экспериментальные данные, характеризующие процесс поликонденсации аминокислот в твердой фазе, с химическим строением этих аминокислот.

Таблица 1

Характеристика твердофазной поликонденсации *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот

Аминокислота	<i>m</i>	<i>n</i>	Общее число CH_2 -групп в молекуле аминокислоты	Т. пл. аминокислоты, °C	Начальная температура поликонденсации в твердой фазе, °C	Примерный температурный интервал от начала поликонденсации до т. пл. аминокислоты, °C
I	1	2	3	240—245	222	20
II	1	4	5	220—224	200	20
III	2	1	3	275—278	226	50
IV	2	2	4	240—245	200	40
V	2	3	5	222—224	200	20
VI	2	4	6	199—199,5	190	9

Из рассмотрения экспериментальных данных (рис. 1 и табл. 1) следует, что:

1. Начальная температура поликонденсации как в ряду *n*-аминометилфенилалканкарбоновых кислот (*m* = 1), так и в ряду *n*-аминоэтилфенилалканкарбоновых кислот (*m* = 2) падает с понижением температуры плавления аминокислот и с ростом числа метиленовых групп. В обоих случаях ряды по температурам плавления аминокислот и по начальной температуре поликонденсации этих аминокислот совпадают между собой.

2. В ряду *n*-аминоэтилфенилалканкарбоновых кислот температурный интервал от начальной температуры поликонденсации до температуры плавления аминокислот уменьшается с увеличением числа метиленовых групп в молекулах этих аминокислот и с уменьшением их температур плавления.

В случае *n*-аминометилфенилалканкарбоновых кислот такая зависимость отсутствует.

3. Сравнение скоростей поликонденсации изученных аминокислот при одной и той же температуре провести невозможно из-за разных температурных интервалов реакции поликонденсации этих аминокислот. Можно сравнить только кислоты IV и III (рис. 1) и констатировать, что при 226° скорость поликонденсации кислоты IV больше, чем кислоты III, т. е. с увеличением числа метиленовых групп в молекуле аминокислоты и с понижением ее температуры плавления скорость поликонденсации возрастает.

4. Реакция поликонденсации *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот имеет автокатализический характер. Температурный коэффициент скорости реакции поликонденсации падает с уменьшением общего числа метиленовых групп в молекуле аминокислоты и с увеличением ее температуры плавления. Как и в других случаях твердофазной поликонденсации [4], температурный коэффициент скорости реакции для аминокислот, плавящихся вблизи 200°, очень высок.

На рис. 2 представлено изменение степени полимеризации (СП) продуктов поликонденсации кислоты I ($\text{СП} = 100/(100 - p)$) во времени реакции. Как видно из рис. 2, прямолинейная зависимость СП от времени *t*, характерная для бимолекулярных реакций поликонденсации, когда константа скорости реакции $k = p/(1 - p)t$ или $kt = \text{СП} - 1$, не наблюдается даже в узких интервалах СП (2—3). В связи с этим рассчитать

энергии активации процесса поликонденсации на основании известных кинетических формул не представляется возможным. При расчете эффективных энергий активации твердофазных процессов поликонденсации *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот на основании максимальных скоростей реакции (приравниваемых тангенсу максимального угла наклона касательных к кривым в координатах *p* — время) получены данные, приведенные в табл. 2.

Влияние химического строения аминокислоты на значение эффективной энергии активации процесса поликонденсации этой аминокислоты в твердой фазе выражено лишь в случае *n*-аминоэтилфенилалканкарбоновых кислот, для которых наблюдается строгое соответствие энергий активации с температурой плавления и химическим строением этих аминокислот. В ряду *n*-аминоэтилфенилалканкарбоновых кислот энергия активации процесса твердофазной поликонденсации возрастает с увеличением числа метиленовых групп в молекуле аминокислоты и с уменьшением температуры плавления аминокислоты. Отсутствие подобной зависимости в случае *n*-аминометилфенилалканкарбоновых кислот обусловлено, видимо, сильным взаимным влиянием бензольного кольца и аминогруппы, перекрывающим все другие структурные факторы. Общим

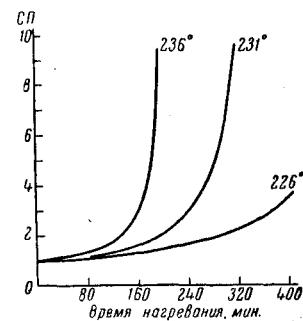


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации продукта поликонденсации кислоты I от продолжительности нагревания

Таблица 2

Энергии активации процесса поликонденсации *n*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот в твердой фазе

Аминокислота	Температура реакции поликонденсации, °С	Максимальная скорость реакции в условных единицах	Эффективная энергия активации, кал.
I	236	248	$56000 \pm 4\%$
	231	139	
	226	81	
II	213	192	$54000 \pm 9\%$
	205	81	
	200	42	
III	255	382	$28000 \pm 7\%$
	245	221	
	235	135	
IV	231	352	$49000 \pm 0,4\%$
	220	218	
	210	76	
V	212	382	$71000 \pm 7\%$
	208	182	
	204	103	
	200	54	
VI	195	441	$200000 \pm 13\%$
	193	200	
	190	41	

для всех изученных аминокислот является высокое значение энергии активации процесса поликонденсации в твердой фазе. Однако это характерно и для других твердофазных реакций поликонденсации [4].

Выводы

1. Изучена кинетика процесса поликонденсации шести *p*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот в твердой фазе в зависимости от химического строения этих аминокислот, в частности от количества метиленовых групп в их молекулах, путем непрерывного взвешивания в процессе поликонденсации и определения количества выделяющейся воды.

2. Рассмотрены зависимости начальной температуры процесса поликонденсации, температурного интервала от начальной температуры поликонденсации до температуры плавления аминокислот, температурного коэффициента скорости реакции поликонденсации и эффективной энергии активации процесса поликонденсации *p*-аминоалкилфенилалканкарбоновых кислот в твердой фазе от содержания метиленовых групп в молекулах этих аминокислот и от их температуры плавления.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ж. общ. химии, 29, 986, 1959.
2. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, И. А. Спирин, Ж. общ. химии, 30, 263, 1960.
3. F. Winslow, W. Matreyek, J. Polymer. Sci., 22, 315, 1956.
4. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Химические волокна, 1959, № 5, 13.

POLYCONDENSATION IN THE SOLID PHASE. III. POLYCONDENSATION OF *P*-AMINOALKYLPHENYLALKANE CARBOXYLIC ACIDS IN THE SOLID PHASE

A. V. Volokhina, M. N. Bogdanov, G. I. Kudryavtsev

S u m m a r y

The polycondensation of six *p*-aminoalkylphenylalkane carboxylic acids in relation to their chemical structure, in particular to the number of methylene groups in the molecule, has been studied by means of continuous weight measurements during the polycondensation process and by determining the amounts of water evolved. It has been found that in the series of *p*-aminoethylphenylalkane carboxylic acids there are quite definite relationships between the initial temperature of polycondensation, the range between the initial polycondensation temperature and the melting points of the amino acids, the temperature coefficient of the polycondensation rate, the effective activation energy of the reaction in the solid phase, and the number of methylene groups in the amino acid molecules and as well as the melting point.