

УДК 541.64 : 542.954 : 547.551/554

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ В РЕАКЦИИ С АРОМАТИЧЕСКИМИ
АМИНАМИ

Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов

Реакционноспособность бифункциональных мономеров, используемых при синтезе поликонденсационных полимеров, определяет ряд особенностей процессов поликонденсации, например скорость роста полимерной цепи. Причем, для большинства мономеров (соединения ароматического ряда, алифатические мономеры с числом CH_2 -групп < 10) имеют значение не только абсолютные величины констант скоростей роста, но и соотношение констант скоростей взаимодействия первичных и вторичных групп (k_1 / k_2). Величина k_1 / k_2 характеризует относительную скорость вступления в реакцию второй функциональной группы, после того как первая (первичная) группа прореагировала. Мономеры такого типа можно назвать мономерами с зависимыми функциональными группами.

Ранее расчетами на ЭВМ было показано [1], что для таких мономеров, кроме особенностей скорости роста полимерной цепи, могут специфично изменяться такие закономерности поликонденсации, как зависимости молекулярного веса полимера от глубины проведения процесса и от исходного соотношения мономеров. Недавно было показано [2], что и при трехмерной поликонденсации изменение реакционноспособности второй и (или) третьей функциональной группы полифункционального мономера оказывает влияние на закономерности процесса (положение гель-точки и т. д.).

Таким образом, определение величин, характеризующих относительную реакционноспособность функциональных групп в би- и полифункциональных соединениях, имеет большое значение *.

В связи с широким применением в синтетической химии полимеров дигалогенангидридов карбоновых кислот, большинство которых можно отнести к мономерам с зависимыми функциональными группами, мы предприняли определение констант скоростей взаимодействия ряда дигалогенангидридов с различными аминами в некоторых растворителях. Определяли константы скорости как первичных, так и вторичных функциональных групп (константа скорости взаимодействия моноамидглобенангидрида соответствующей кислоты) и, следовательно, соотношение k_1 / k_2 .

Результаты и их обсуждение

Данные по константам скоростей взаимодействия дихлорангидридов с рядом аминов и значения k_1 / k_2 представлены в таблице, из которой видно, что с увеличением основности ароматического амина, характеризуемой отрицательным логарифмом константы ионизации pK_a в воде при 25° [3], растут константы скорости k_1 и k_2 , причем отношение k_1 / k_2 также немножко увеличивается. Такого характера изменения k_1 и k_2 , а также отношения k_1 / k_2 с увеличением основности ароматического амина можно было ожи-

* Речь идет об изменении реакционноспособности функциональных групп лишь мономера; вопросы изменения константы скорости роста с длиной цепи в статье не рассматриваются: считаем, что соблюдается принцип независимости активности концов макромолекул от длины цепи.

Константы скоростей реакций и значения k_1/k_2 при ацилировании ароматических аминов дихлорангидридами дикарбоновых кислот в бензоле при 25°

Ацилируемый анилин	pK _a	$k_1 \cdot 10^2$,	$k_2 \cdot 10^2$,	k_1/k_2
		$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	

Дихлорангидрид изофталевой кислоты

<i>m</i> -Хлоранилин	3,34	3,9	2,5	1,5
<i>n</i> -Хлоранилин	3,98	14,6	9,4	1,5
Анилин	4,58	49,6	2,9	1,7
<i>m</i> -Толуидин	4,69	98,0	49	2

Дихлорангидрид терефталевой кислоты

<i>m</i> -Хлоранилин	3,34	4,51	1,6	2,7
<i>n</i> -Хлоранилин	3,98	18,6	5,0	3,7
Анилин	4,58	80,9	19	4,2
<i>m</i> -Толуидин	4,69	138	30	4,6
<i>n</i> -Толуидин	5,12	220	45	4,9

Дихлорангидрид 4,4-бензофенондикарбоновой кислоты

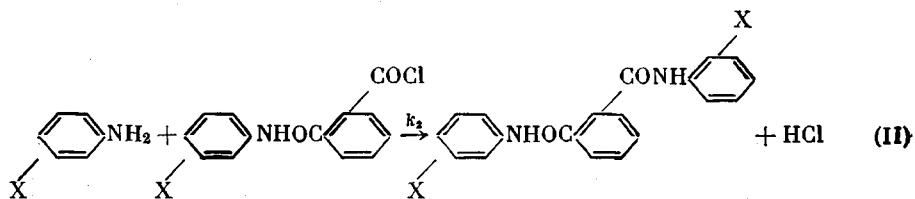
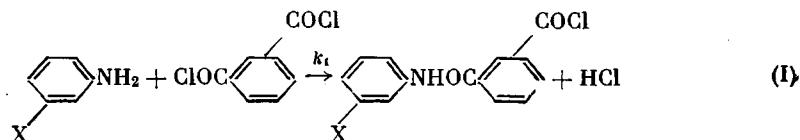
<i>m</i> -Хлоранилин	3,34	8,56 *	5,1 *	1,7
----------------------	------	--------	-------	-----

Дихлорангидрид 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты

<i>m</i> -Хлоранилин	3,34	2,45	1,5	1,6
----------------------	------	------	-----	-----

* При 45°.

дать на основе анализа корреляционных уравнений, описывающих кинетику обеих стадий ацилирования дихлорангидридов I и II



Для стадий I и II можно написать следующие корреляционные уравнения *:

$$\lg \frac{k_1}{k_0} = \rho \sigma_{\text{X}}^- + \rho' \sigma_{\text{COCl}}^{\pm} + q \sigma_{\text{X}}^- \sigma_{\text{COCl}}^{\pm} \quad (1)$$

$$\lg \frac{k_2}{k_0} = \rho \sigma_{\text{X}}^- + \rho' \sigma_{\text{Y}}^+ + q \sigma_{\text{X}}^- \sigma_{\text{Y}}^+ \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости реакции ацилирования анилина хлористым бензоилом, σ_{X}^- , $\sigma_{\text{COCl}}^{\pm}$, σ_{Y}^+ — постоянные заместителей — X (*n*-Cl, *m*-Cl,

* Логарифм константы скорости ацилирования анилина моносзамещенными в ядре бензоилхлоридами лучше коррелируется с величиной σ^+ .

$n\text{-CH}_3$, $m\text{-CH}_3$), $-\text{COCl}$ и $\text{Y}\left(-\text{CONH}\text{C}_6\text{H}_4\text{X}\right)$ соответственно; ρ и ρ' — постоянные реакций ацилирования монозамещенных в ядре анилинов хлористым бензоилом и ацилирования анилина монозамещенными в ядре бензоилхлоридами соответственно, q — перекрестный член, учитывающий взаимное влияние заместителей как в анилине, так и в бензоилхлориде.

Для реакции ацилирования ароматических аминов $\rho < 0$ [5], поэтому с уменьшением σ_X (увеличение основности амина) растут константы скорости k_1 и k_2 .

Вычитая уравнение (2) из уравнения (1), имеем

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \rho'(\sigma_{\text{COCl}}^+ - \sigma_Y^+) + q(\sigma_X^- - \sigma_{\text{COCl}}^+ - \sigma_X^- \sigma_Y^+) \quad (3)$$

Можно допустить, что $q(\sigma_X^- \sigma_{\text{COCl}}^+ - \sigma_X^- \sigma_Y^+) \approx 0$, тогда

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \rho'(\sigma_{\text{COCl}}^+ - \sigma_Y^+) \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что k_1 / k_2 определяется ρ' , σ_{COCl}^+ и σ_Y^+ . Предположим, что

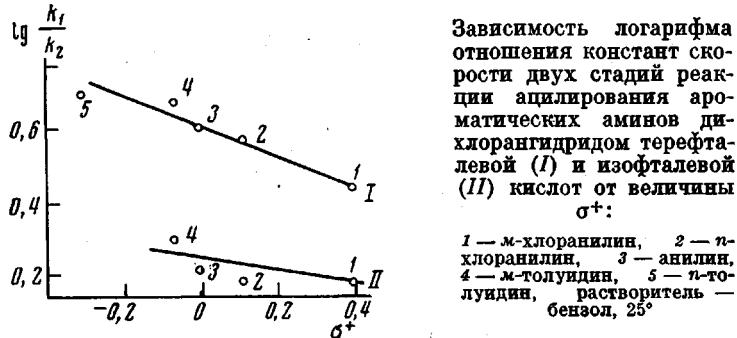
$$\sigma_Y^+ = a_0 + a_1 \sigma_X^+, \quad (5)$$

где a_0 и a_1 — постоянные величины.

Подставляя σ_Y^+ из уравнения (5) в уравнение (4), получим

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \rho'(\sigma_{\text{COCl}}^+ - a_0) + \rho' a_1 \sigma_X^+ \quad (6)$$

На рисунке приведены графики $\lg(k_1 / k_2)$ от σ_X^+ для реакции монозамещенных в ядре анилинов дихлорангидридами терефталевой и изофтальевой кислот.



вой кислот. Линейная зависимость $\lg(k_1 / k_2)$ от σ_X^+ , как это видно из рисунка, соблюдается удовлетворительно.

Таким образом, величина k_1 / k_2 для реакции ацилирования монозамещенных в ядре анилинов дихлорангидридами терефталевой и изофтальевой кислот в бензole может быть оценена соответственно по уравнениям (7) и (8)

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = 0,61 - 0,42 \sigma_X^+ \quad (7)$$

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = 0,25 - 0,14 \sigma_X^+ \quad (8)$$

Описанный подход можно применить к расчету k_1 / k_2 для систем, близких к реально применяемым при поликонденсации (например система диамин — дихлорангидрид), тем более что экспериментально определить значение k_1 / k_2 для таких пар мономеров весьма затруднительно.

Уравнения (7) и (8) позволили нам оценить k_1/k_2 для реакции *m*- и *p*-фенилендиаминов с дихлорангидридами изо- и терефталевых кислот в бензоле при 25°. Результаты расчета представлены ниже.

Диамин	терефталевой	изофталевой		
	<i>n</i> -фенилен- диамин	<i>m</i> -фенилен- диамин	<i>n</i> -фенилен- диамин	<i>m</i> -фенилен- диамин
k_1/k_2	15	5,6	2,7	1,9

Как видно, в случае системы *n*-фенилендиамин — терефталевая кислота, значение k_1/k_2 составляет 15, что является значительной величиной. Следует полагать, что отношение константы взаимодействия первичных групп двух мономеров к константе взаимодействия вторичных групп этих мономеров может быть ≥ 15 , что, следовательно, необходимо иметь в виду при обсуждении закономерностей поликонденсации мономеров с сильно зависимыми функциональными группами.

Представляет интерес рассмотреть, как будет изменяться k_1/k_2 при ацилировании ароматических аминов различными дихлорангидридами дикарбоновых кислот с пространственно-удаленными хлорангидридными группами. Анализ корреляционных уравнений для этих случаев, подобный приведенному выше, указывает, что k_1/k_2 должна быть меньше, чем k_1/k_2 для ацилирования ароматических аминов дихлорангидридом терефталевой кислоты, и стремиться к единице по мере пространственного удаления хлорангидридных групп.

В качестве примера в таблице приведены данные по изучению кинетики реакции ацилирования *m*-хлоранилина дихлорангидридами 4,4-бензофенондикарбоновой кислоты и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты в бензоле.

Из таблицы видно, что величина k_1/k_2 для этих реакций уменьшается по сравнению с k_1/k_2 при ацилировании *m*-хлоранилина дихлорангидридом терефталевой кислоты.

Таким образом, мономеры с пространственно-удаленными функциональными группами являются кинетически более простыми, чем мономеры с зависимыми группами. Влияние растворителя на отношение k_1/k_2 связано с его влиянием на величину ρ' (уравнение (4)). Ранее было установлено [6], что ρ для ацилирования монозамещенных в ядре анилинов хлористым бензоилом не зависит от природы растворителя. Можно поэтому предполагать, что и ρ' или мало зависит или не зависит от природы среды. В этом случае можно легко показать, что величина k_1/k_2 в неводных средах, вероятно, должна мало зависеть от природы среды при условии, если последняя не изменяет механизм реакции ацилирования.

Ниже приведены кинетические данные реакции ацилирования *m*-хлоранилина дихлорангидридом терефталевой кислоты в некоторых растворителях, из которых следует, что k_1/k_2 действительно мало меняется в исследованных растворителях.

Растворитель	бензол	<i>m</i> -ксилол	анизол
$k_1 \cdot 10^2, \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	4,51	4,68	27,4
$k_2 \cdot 10^2, \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	1,6	1,6	7,1
k_1/k_2	2,7	2,9	3,9

Весьма важным вопросом является выяснение влияния природы галогенангидридов дикарбоновой кислоты на отношение k_1/k_2 в реакции ацилирования ароматических аминов. Для реакции ацилирования ароматических аминов фторангидридами тере- и изофталевых кислот можно получить корреляционное уравнение, подобное (4)

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \rho'' (\sigma_{\text{COF}}^+ - \sigma_Y^+), \quad (9)$$

где ρ'' — постоянная реакции ацилирования анилина монозамещенным в ядре бензоилфторидами, σ_{COF}^+ и σ_Y^+ — постоянные заместителей COF и

$$Y\left(-NH-\text{C}_6\text{H}_4-X\right)$$
. Так как σ_{COF}^+ , по-видимому, больше σ_{COCl} в связи с тем, что $-\text{COF}$ более электроноакцепторный заместитель по сравнению с $-\text{COCl}$, то из уравнений (4) и (9) можно ожидать увеличения k_1/k_2 в реакции ацилирования аминов фторангидридами фталевых кислот по сравнению с хлорангидридами этих же кислот, что согласуется с экспериментальными данными. Нами было показано, что k_1/k_2 для реакции ацилирования анилина дифторангидридом изофталевой кислоты в N,N' -диметил-ацетамиде равно ~ 5 .

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Анилин, *m*-хлоранилин и *m*-толуидин марки ч. пушили KOH и перегоняли под вакуумом, *n*-Хлоранилин (ч.) и *n*-толуидин (ч.) очищали перекристаллизацией из бензола. Дихлорангидриды изо- и терефталевых кислот, а также дифторангидрид изофталевой кислоты очищали перекристаллизацией из гептана. Дихлорангидриды 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты были синтезированы в ДХТИ (г. Днепропетровск) и ВНИПИМ (г. Тула); их использовали без дополнительной очистки.

Методика кинетического эксперимента и анализа реагирующей смеси была аналогична описанной ранее [7]. Расчет констант k_1 и k_2 выполняли по методу Фроста — Швемера [8, 9]. Ошибка в определении k_1 обычно не превышала 2—4%, а в определении k_2 — 5—10%.

Выводы

1. Определены константы скорости взаимодействия первой и второй групп дихлорангидридов ароматических карбоновых кислот с рядом ароматических аминов (производные анилина). Показано, что отношение констант скоростей ацилирования аминов первой и второй хлорангидридными группами дихлорангидрида карбоновой кислоты зависит от природы ацилируемого амина.

2. Обнаруженные закономерности изменения отношения констант скорости взаимодействия хлорангидридных групп с аминами объяснены с точки зрения корреляционных уравнений.

Владимирский научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
7 I 1971

Ивановский химико-технологический институт

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федотова, Высокомолек. соед., **B13**, 459, 1971.
- С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., **A14**, 131, 1972.
- А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964.
- Справочник химика, т. 3, изд-во «Химия», 1964.
- Н. Н. Jaffe, Chem. Rev., **53**, 191, 1953.
- Л. В. Курицын, В. М. Курицына, Химия и химич. технология, **14**, 1187, 1971.
- Н. К. Воробьев, Л. В. Курицын, Химия и химич. технология, **7**, 34, 1964.
- А. А. Frost, W. C. Schwemer, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1268, 1952.
- W. C. Schwemer, A. A. Frost, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4541, 1951.

RELATIVE REACTIVITY OF THE FUNCTIONAL GROUPS OF AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS DIHALIDES IN THE REACTION WITH AROMATIC AMINES

L. V. Kuritsyn, L. B. Sokolov

Summary

The rate constants of the reaction of both functional groups of aromatic dicarboxylic acids (isophthalic, terephthalic, 2,6-naphthalene dicarboxylic, etc.) dihalides with aniline and its derivatives have been measured. The rate constants ratio in the case of acylation of amines by the primary and secondary acid chloride groups of acid dichloride depends on the nature of the amine undergoing acylation. It is shown that the correlation equations are applicable to the regularities observed in the variation of the rate constants ratio.