

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 4

УДК 541.64:542.954:547.584

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ДИГАЛОИДАНГИДРИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИИ С ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ

Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов

При синтезе высокомолекулярных полимеров, исходя из дигалоидангидридов, для выбора наиболее эффективного метода поликонденсации необходимы сведения о реакционноспособности этих мономеров как в реакциях роста, так и в реакциях обрыва. Однако получение количественных данных по реакционноспособности дигалоидангидридов в реальных системах весьма затруднительно из-за сложности процесса поликонденсации, а монофункциональные галоидангидриды, которые можно было бы исследовать, не всегда точно моделируют поведение бифункциональных соединений; это различие особенно сказывается для соединений ароматического ряда.

Поэтому в случае синтеза рядов полимеров аналогичного строения большую ценность представляют данные по относительной (сравнительной) реакционноспособности дигалоидангидридов. Данные об относительной реакционноспособности дигалоидангидридов можно получить, сравнивая интенсивность побочной реакции каждого из них с одним и тем же растворителем амидного типа.

В данной работе пригедены результаты исследования сравнительной реакционноспособности различных дигалоидангидридов, определенной по интенсивности их взаимодействия с диметилацетамидом (ДМАА).

Результаты и их обсуждение

В качестве эталона сравнения нами был выбран дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХАИК), так как методы его получения и очистки хорошо разработаны. С другой стороны, опубликован целый ряд работ [1, 2] по синтезу на его основе различных полиамидов.

В качестве активного к ХАИК растворителя был выбран ДМАА, который среди амидных растворителей занимает промежуточное положение, т. е. он взаимодействует с ХАИК, но в сравнительно небольшой степени, и в среде ДМАА можно получать высокомолекулярные полимеры.

Ранее [3] было отмечено, что интенсивность взаимодействия галоидангидридов с амидными растворителями можно оценить калориметрически. Но, учитывая результаты работы [4], в которой получены различные конечные продукты для реакций разных хлорангидридов с диметилформамидом следует считать термохимическую оценку интенсивности взаимодействия дигалоидангидридов с ДМАА полукачественным методом.

Взаимодействие дигалоидангидридов с ДМАА изучали на калориметре, описанном в [5].

ХАИК является высокоактивным соединением, и на его взаимодействие с ДМАА большое влияние могут оказывать различные примеси как в самом ХАИК, так и в ДМАА. В связи с этим нами была проведена рабо-

та по изучению влияния различных возможных примесей на теплоту взаимодействия ХАИК с ДМАА.

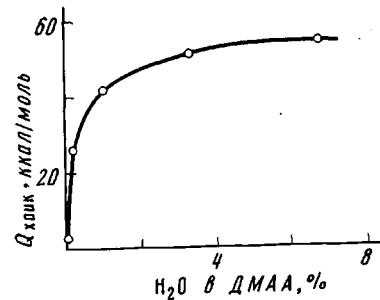
Многие хлорангидриды получаются из соответствующих кислот путем взаимодействия их с хлористым тионилом. Естественно было предположить, что в хлорангидридах могут оставаться следы хлористого тионила. Хлористый тионил сам энергично взаимодействует с ДМАА.

Кроме того, возникло предположение, что следы хлористого тионила могут катализировать реакцию ХАИК с ДМАА. Для проверки этих предположений в ампулу с навеской ХАИК добавляли различные количества хлористого тионила (от 5 до 30 вес. %). Затем смесь ХАИК с хлористым тионилом растворяли в ДМАА. Во всех этих опытах теплота взаимодействия хорошо совпадала с величиной, рассчитанной по аддитивности теплот взаимодействия чистого ХАИК и чистого хлористого тионила. Следовательно, присутствие хлористого тионила в ХАИК будет вносить свой вклад в теплоту взаимодействия ХАИК с ДМАА, но катализического действия не оказывает. Подобная проверка влияния добавки изофталевой кислоты ХАИК дала такой же результат, т. е. присутствие изофталевой кислоты вносит свой вклад в теплоту взаимодействия ХАИК с ДМАА, но катализического действия не оказывает. Поскольку количества хлористого тионила и изофталевой кислоты в ХАИК, подготовленном к поликонденсации, малы, ошибка, вносимая ими присутствием в теплоту взаимодействия невелика. Поэтому для определения сравнительной активности хлорангидридов можно ограничиться той степенью их чистоты, какую обычно применяют при поликонденсации.

В ДМАА основными примесями могут быть влага и диметиламин с уксусной кислотой, которые могут образоваться при разложении ДМАА. Добавление уксусной кислоты к ДМАА до нескольких весовых процентов не оказывает заметного влияния на теплоту взаимодействия ХАИК с ДМАА. Потенциометрическое титрование щелочных примесей в ДМАА показало на присутствие очень малых количеств (< 0,001 %) диметиламина в образцах ДМАА, перегнанных как при атмосферном давлении, так и под вакуумом.

Наибольшее влияние на теплоту взаимодействия ХАИК с ДМАА оказывает присутствие даже небольших количеств воды в ДМАА. На рисунке приведена кривая изменения теплоты взаимодействия ХАИК с ДМАА $Q_{\text{ХАИК}}$ в зависимости от содержания влаги в ДМАА. Первая точка на кривой ($Q_{\text{ХАИК}} = 3,3 \text{ ккал/моль}$) получена следующим образом: в ДМАА, осущенный BaO и перегнанный под вакуумом (титрование по Фишеру показало содержание $\text{H}_2\text{O} 0,04 \%$), добавляли рассчитанное количество ХАИК для связывания остатков воды, а затем растворяли навеску ХАИК. Как видно из рисунка, особенно сильно меняется $Q_{\text{ХАИК}}$ с изменением содержания влаги в ДМАА при небольшом ее содержании. Такая зависимость $Q_{\text{ХАИК}}$ от содержания влаги может быть связана с ускорением гидролиза в среде амидного растворителя.

Поэтому для определения сравнительной реакционноспособности хлорангидридов необходимо применять сухой ДМАА со строго контролируемой влажностью, что при значительной гигроскопичности ДМАА затруднительно, или одновременно с измерением теплоты взаимодействия исследуемого хлорангидрида $Q_{\text{вз}}$ в тех же условиях определять теплоту взаимодействия ХАИК с тем же образцом ДМАА и реакционноспособность определять как отношение $Q_{\text{вз}}/Q_{\text{ХАИК}}$. Последний путь дал удовлетворительные



Зависимость теплоты взаимодействия ХАИК с ДМАА от содержания воды в ДМАА

**Относительная реакционноспособность ряда дигалоидангидридов
в реакции с ДМАА по термохимическим данным**

Галоидангидриды	Агрегатное состояние	$T_{\text{кип}} (T_{\text{пл}})$, °C	$Q_{\text{вз}}/Q_{\text{хак}}$
Дихлорангидрид перфторглутаровой кислоты	Жидкое	110—111,5	8,9
Дибромангидрид изофталевой кислоты	Твердое	56—57	3,5
Дифторангидрид перфторадипиновой кислоты	Жидкое	69—70	2,4
Дихлорангидрид 4,4'-дифенил(перфторцентан)дикарбоновой кислоты	Твердое	113	2,1
Дихлорангидрид 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты	»	149—151	1,5
Дихлорангидрид 4,4'-дифенил(тетрафторэтан)дикарбоновой кислоты	»	150—151	1,2
Дихлорангидрид терефталевой кислоты	»	81	1,1
Дихлорангидрид изофталевой кислоты	»	43,6	1,0
Дихлорангидрид 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты	»	135	0,9
Дихлорангидрид нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты	»	186—187,5	0,8
Дихлорангидрид 4,4'-дифенилоксидидикарбоновой кислоты	»	87—89	0,3
Дихлорангидрид себациновой кислоты	Жидкое	190/40 м.м.	0,3
Дихлорангидрид 2,4'-бензофенондикарбоновой кислоты	Твердое	103	0,3
Дихлорангидрид изофталевой кислоты	»	40,3	0,02
Дифторангидрид терефталевой кислоты	»	120—122	0,01
Дифторангидрид себациновой кислоты	Жидкость	145—146/15 м.м.	0,01

результаты: так, например, для разных образцов дихлорангидрида 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты были получены значения $Q_{\text{вз}}/Q_{\text{хак}} = 1,55$ и $1,48$, хотя в первом случае $Q_{\text{хак}} = 13,4 \text{ ккал/моль}$, а во втором — $6,0 \text{ ккал/моль}$ и т. д.

На примерах многих дихлорангидридов было показано, что значения $Q_{\text{вз}}/Q_{\text{хак}}$, определенные в различное время (иногда через 1,5—2 года), хорошо совпадают.

В таблице приведены данные по сравнительной реакционноспособности ряда дигалоидангидридов. Из таблицы видно, что дихлорангидриды гораздо реакционноспособнее дифторангидридов, а дибромангидриды активнее дихлорангидридов.

Замена водорода в углеводородном скелете на фтор приводит к увеличению реакционноспособности дигалоидангидрида, что коррелирует с силой соответствующих фторзамещенных и незамещенных дикарбоновых кислот [6]. Таким образом, введение атома фтора в углеводородный скелет и в галоидангидридную группу противоположно влияет на реакционноспособность дигалоидангидридов в реакциях с амидным растворителем. Причем, влияние атома фтора, введенного в углеводородный скелет, сильнее, чем атома фтора, введенного в галоидангидридную группу.

Следует отметить, что по данным таблицы активность дихлорангидридов высших алифатических дикарбоновых кислот (например, себациновой кислоты) ниже, чем дихлорангидридов ароматических карбоновых кислот: это также согласуется с величинами констант диссоциации соответствующих кислот. При синтезе же полимеров иногда возникает впечатление о большей активности дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот, чем ароматических (меньшая стабильность при хранении и т. д.). Это связано, вероятно, с агрегатным (жидким) состоянием дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот.

Из сопоставления результатов таблицы и литературных данных по синтезу ароматических полиамидов на основе дигалоидангидридов следу-

ет, что наиболее удобными для синтеза высокомолекулярных полимеров являются дигалоидангидриды со «средней» реакционноспособностью. Из очень реакционноспособных дигалоидангидридов ($Q_{вз}/Q_{хлик}$ значительно больше единицы) в амидных растворителях трудно получить высокомолекулярные полимеры из-за интенсивного протекания побочных реакций. Так, видимо, по этой причине не были получены [7] высокомолекулярные полимеры из дихлорангидрида перфторглутаровой кислоты. Кроме того, высокоактивные дигалоидангидриды неудобны тем, что могут легче гидролизоваться и, следовательно, менее стабильны при хранении. Это делает их неудобными для синтеза полимеров и в более инертных, чем амидные растворители, средах.

Недостатком малореакционноспособных дигалоидангидридов ($Q_{вз}/Q_{хлик}$ значительно меньше единицы) является низкая скорость основной реакции. Это может привести к тому, что некоторые процессы, приводящие к обрыву полимерной цепи (выпадение полимера из раствора, кристаллизация и т. д.) могут протекать быстрее, чем стадия роста. Поэтому применение малореакционноспособных дигалоидангидридов требует подбора специальных условий (катализ основной реакции, повышение температуры и т. д.). В ряде случаев эти сложности могут быть успешно преодолены [8].

Таким образом, термохимическая оценка реакционноспособности дигалоидангидридов является полезным инструментом при целенаправленном синтезе высокомолекулярных полимеров. Она позволяет четко выделить один из важных факторов, приводящих к получению низкомолекулярных продуктов,— побочные реакции с растворителем.

Экспериментальная часть

Теплоту взаимодействия дигалоидангидридов с DMAA определяли на калориметре с изотермической оболочкой при 25°. В тонкостенный стаканчик из нержавеющей стали заливали 15 см³ DMAA. Стаканчик закрывали тефлоновой пробкой, в центре которой проходила мешалка с прикрепленной на конце стеклянной ампулой с дигалоидангидридом (навеска 0,1 г). Стаканчик закрепляли в медном гнезде калориметра, погруженного в терmostat. Между стенками гнезда калориметра и стаканчика были зажаты три соединенные последовательно батареи термопар, общим числом 120 штук. Термоэлектродвижущую силу термопар непосредственно записывали на ленту электронного потенциометра ЭПП-09. После каждого опыта проводили градуировку калориметра по электрическому току.

Для дигалоидангидридов со средней реакционноспособностью на ленте самописца вначале появлялся быстрый отрицательный эффект растворения, а затем более медленный положительный эффект взаимодействия дигалоидангидрида с растворителем. Для малореакционноспособных дигалоидангидридов положительный эффект взаимодействия иногда был настолько мал, что его точно определить было затруднительно. Для дигалоидангидридов с большой реакционноспособностью тепловыделение от взаимодействия с растворителем перекрывает отрицательную теплоту растворения и на ленте самописца записывается только быстрый положительный эффект. Трудность определения конца растворения и начала взаимодействия понижает точность получаемых величин и, несмотря на хорошую относительную воспроизводимость результатов, абсолютная точность результатов составляет 10%.

Растворитель DMAA сушили на BaO и перегоняли под вакуумом.

Авторы выражают благодарность В. С. Наумову, С. С. Гитису, Е. Л. Вулаху, Р. М. Гитиной за предоставление для измерений образцов дигалоидангидридов.

Выводы

Предложен полуколичественный термохимический метод оценки реакционноспособности дигалоидангидридов в реакции с DMAA по теплоте взаимодействия их с DMAA. Проведена сравнительная оценка реакционноспособности 16 дигалоидангидридов.

Владимирский
научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
4 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, Condensation Polymer. By Interfacial and Low Temperature Methods, London — New York — Sidney, 1965.
 2. В. М. Савинов, Диссертация, 1967.
 3. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **Б10**, 407, 1968.
 4. И. Л. Кнунианц, Ю. А. Чебурков, Ю. Б. Аронов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1038.
 5. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, Ж. неорганич. химии, **11**, 699, 1966.
 6. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, Госхимиздат, 1961.
 7. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Высокомолек. соед., **8**, 1137, 1966.
 8. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, Н. В. Новожилова, Высокомолек. соед., **A11**, 2141, 1969.
-

RELATIVE REACTIVITY OF DICARBOXYLIC ACIDS DIHALIDES IN THE REACTION WITH DIMETHYLACETAMIDE

D. F. Sokolova, L. B. Sokolov

Summary

A semiquantitative thermochemical method is suggested for assessment of the reactivity of dicarboxylic acids dihalides (DAD) in the reaction with dimethylacetamide (DMAA). The method is based on the comparison of the heat of interaction between DAD studied and DMAA with the heat of interaction of isophthalyl chloride with DMAA under the same conditions. The reactivity of 16 DAD has been determined. It has been found that the reactivity of DAD decreases in the sequence: bromine — chlorine — fluorine.
