

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

№ 9

1974

УДК 541(64+8):542.93

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*С. Н. Харьков, В. П. Кабанов, Л. П. Гречушкинова*

Изучены побочные реакции, сопровождающие синтез ароматических полиамидов и полигидразидов методом низкотемпературной поликонденсации диаминов с дигалогенангидридами в амидных растворителях. Показано, что галоидангидриды в амидных растворителях подвергаются различным превращениям, приводящим к понижению молекулярного веса полимеров. Характер превращений зависит от природы растворителя и галоидангидрида. Доказано, что ДМФА с галогенангидридами кислот образует реакционноспособные аддукты, которые, реагируя с аминами, превращаются в N,N-диметил-N'-фенилформамидин. Аддукт ДМФА с ацетилбромидом выделен и идентифицирован методом ИК-спектроскопии.

В последнее время широкое распространение при синтезе ароматических полiamидов и полигидразидов получил метод низкотемпературной поликонденсации ароматических диаминов и дигидразидов с дихлорангидридами кислот в растворителях амидного типа [1–3]. В качестве растворителей успешно использованы N,N-диметил-ацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (МП) и гексаметилфосфортиамид (ГМФА). Совершенно непригодным для синтеза растворителем оказался наиболее доступный и дешевый ДМФА.

Невозможность получения высокомолекулярных полимеров в ДМФА [3, 4] и резкое (в три–пять раз) понижение вязкости при предварительном растворении дигалогенангидридов в других амидных растворителях указывают на протекание каких-то побочных реакций. Некоторые авторы [4, 5] считают, что основной побочной реакцией, приводящей к понижению молекулярного веса полимеров, является взаимодействие дигалогенангидридов с амидными растворителями. Образующиеся при этом аддукты амид–галогенангидрид обладают высокой реакционной способностью и, реагируя с диаминами, превращаются в соответствующие амидины. Принципиальная возможность протекания реакции по указанному направлению была показана на примере взаимодействия анилина с галогенангидридами уксусной и бензойной кислот [6, 7] в среде ДМФА. Описание аналогичных реакций для ароматических дигалогенангидридов в литературе отсутствует, хотя известно [8], что при взаимодействии галогенангидридов с ДМФА направление реакции и состав продуктов определяются не только условиями проведения реакции, но и строением используемого галогенангидрида. Что касается DMAA и других амидных растворителей, то сведения относительно взаимодействия их с галогенангидридами кислот в мягких условиях до последнего времени отсутствовали. В недавно опубликованной работе [9] установлено протекание реакции DMAA с хлорангидридом изофталевой кислоты, приводящей к образованию N,N-диметиламида (3-хлорформилбензоил)уксусной кислоты. К сожалению, выделить это вещество в чистом виде авторам не удалось.

С целью выяснения причины непригодности ДМФА для синтеза термостойких полимеров и резкого падения вязкости при предварительном растворении галогенангидридов в других амидных растворителях, в настоящей работе изучено ацилирование анилина галогенангидридами различного химического строения в DMAA и ДМФА при температурах не выше комнатной. Из полученных результатов видно (таблица), что ацилирование анилина различными галогенангидридами в ДМФА приводит к образованию не только соответствующих анилидов, но также и значительных количеств (до 50%) N,N-диметил-N'-фенилформамидина. В отличие от DMAA,

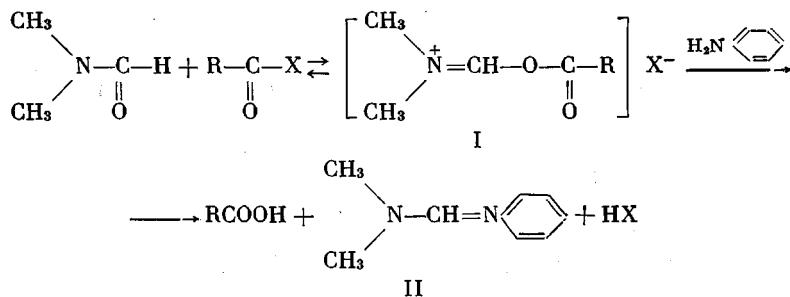
**Выход продуктов взаимодействия анилина с галогенангидридами в амидных растворителях**

Амид	Галоген-ангидрид *	Мольное соотношение амид : галогенангидрид : анилин	T, °C	Выход, %			
				амидин **	дианилид	моноанилид	кислота
ДМФА	БА	8,0 : 1 : 2,5	0	33,1	—	39,3	Не определены
	БХ	6,5 : 1 : 2,0	0	48,7	—	35,0	3,0
	ХАИК	6,5 : 1 : 3,0	0	40,2	22,6	45,6	3,3
	ХАТК	6,5 : 1 : 3,0	0	39,8	30,0	Общий выход терефталевой кислоты и ее моноанилида	
ДМФА + + 5% LiCl ДМАА	ХАИК	6,5 : 1 : 3,0	20	37,1	39,0	48,5	9,4
	БА	8,5 : 1 : 2,5	0	Амидина не обнаружено, остальные продукты не анализировали			
	БХ	5,4 : 1 : 2,0	0	—	—	97,0	—
	ХАИК	6,5 : 1 : 3,0	20	—	94,5	—	2,1
	ХАТК	5,4 : 1 : 3,0	0	—	99,0	—	—

\* БА — бромистый ацетил, БХ — бензоилхлорид, ХАИК — дихлорангидрид изофталевой кислоты, ХАТК — дихлорангидрид терефталевой кислоты.

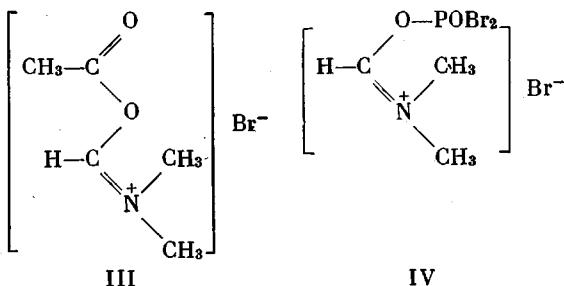
\*\* Выход рассчитан на одну галогенангидридную группу.

использовании ДМАА анилиды получены с почти количественным выходом (95–99%). Образование N,N-диметил-N'-фенилформамидина (II) при проведении реакции в среде ДМФА убедительно указывает на то, что во всех случаях взаимодействие протекает через образование промежуточных аддуктов (I) галогенангидридов с ДМФА, а выделение при этом анилидов свидетельствует о том, что реакция образования аддукта является обратимой.



С целью установления строения образующихся аддуктов были исследованы растворы БА, БХ и ХАИК в ДМФА и ДМАА. При изучении методом ИК-спектроскопии растворов ХАИК в ДМФА и ДМАА (при соотношении хлорангидрид : амид = 1 : 4) и БХ и БА в ДМАА (при соотношении компонентов 1 : 1) нам не удалось обнаружить химического взаимодействия. Незначительные изменения спектров в области поглощения карбонила ( $1800-1600 \text{ cm}^{-1}$ ) обусловлены, по-видимому, сольватацией галогенангидрида растворителем. В отличие от этого при смешении эквимольных количеств БА с ДМФА в ИК-спектре наблюдаются изменения, одновременно происходит образование маслянистого слоя, способного кристаллизоваться под слоем эфира. Ввиду крайней неустойчивости продуктов взаимодействия ДМФА с ацетилбромидом ИК-спектры снимали на приборе ИКС-14А при высоких скоростях сканирования в виде растворов в хлороформе (рис. 1). Для облегчения расшифровки спектра был получен также продукт взаимодействия ДМФА с РОВг<sub>3</sub>, который оказался довольно устойчивым веществом.

вом. Изучение ИК-спектров позволяет предположить, что ДМФА реагирует с галогенангидридом по карбонильной группе, и полученные аддукты имеют следующее строение;



Изоимидная структура III подтверждается наличием полос поглощения

при  $1792$  и  $1740 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания группы  $\text{C}=\text{N}^+$ ),  $1660 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания группы  $-\text{C}=\text{N}^+$ ). Поглощение в области  $2200 \text{ см}^{-1}$  обусловлено, по-видимому, присутствием в аддукте III некоторого количества бромистоводородной соли.

Впервые образование кристаллического аддукта галогенангидрида органической кислоты с ДМФА наблюдал Холл [10], которому удалось вы-

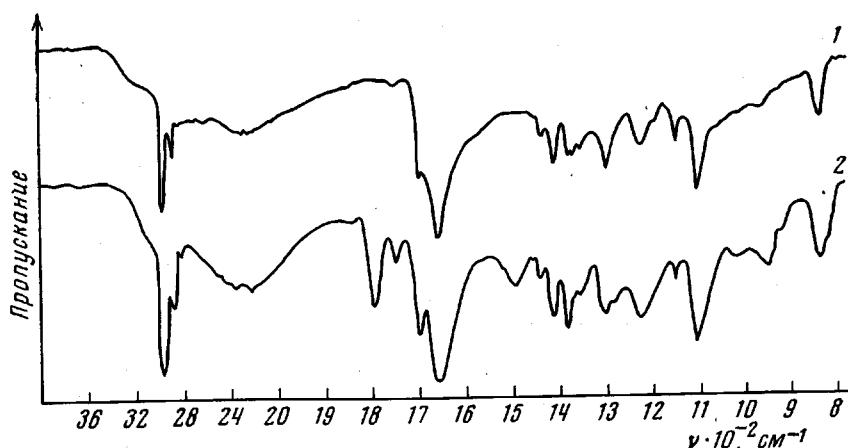
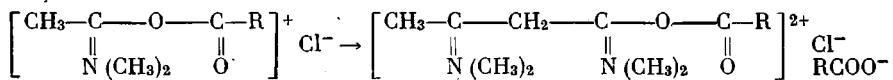


Рис. 1. ИК-спектры поглощения аддуктов ДМФА с  $\text{POBr}_3$  (1) и  $\text{CH}_3\text{COBr}$  (2)

делить и описать комплекс ДМФА с бромистым бензоилом. Совсем недавно получен достаточно устойчивый комплекс хлорангидрида метакриловой кислоты с ДМФА [11], причем наблюдаемые в этой работе изменения в ИК-спектре аддукта по сравнению со спектрами исходных соединений аналогичны описанным нами.

Неудачные попытки обнаружить и выделить аддукты ДМФА с другими галогенангидридами обусловлены, очевидно, тем, что в этом случае равновесие между галогенангидридами и ДМФА и образующимся комплексом сильно смещено в сторону образования исходных продуктов. При добавлении анилина равновесие смещается в сторону образования аддукта, константа скорости взаимодействия которого с анилином значительно превышает константу скорости ацилирования анилина галогенангидридом. Это обстоятельство обуславливает получение значительных количеств  $\text{N},\text{N}$ -диметил- $\text{N}'$ -фенилформамидина при ацилировании анилина галогенангидридами в ДМФА и является основной причиной невозможности получения высокомолекулярных полiamидов при использовании в качестве растворителя ДМФА.

Отсутствие признаков химического взаимодействия исследованных галогенангидридов с ДМАА и образование с количественным выходом соответствующих анилидов позволяют сделать вывод о том, что в ДМАА реакционноспособные аддукты указанного выше типа не образуются. Тем не менее, резкое понижение молекулярного веса полимеров при предварительном растворении галогенангидридов в ДМАА и других амидных растворителях свидетельствует о протекании каких-то побочных процессов. По мнению авторов работы [4], такой побочной реакцией может быть реакция самоконденсации аддукта ДМАА с галогенангидридом по следующей схеме:



Возможность протекания реакции по указанному направлению была показана Бредереком с сотр. [12], которым удалось, нагревая ДМАА с  $\text{POCl}_3$  в течение 6–7 час. при  $70^\circ$ , получить продукт конденсации, при гидролизе которого с выходом 74% был выделен  $\text{N},\text{N}$ -диметиламид ацетоуксусной кислоты. Мы пытались воспроизвести эту методику, используя в качестве галогенангидрида ХАИК, но выделить  $\text{N},\text{N}$ -диметиламид ацетоуксусной кислоты нам не удалось. Тот факт, что понижение молекулярного веса ароматических полiamидов при выдержке их в ДМАА, МП и ГМФА протекает во времени, является на наш взгляд еще одним доказательством отсутствия комплексообразования между галогенангидридами и амидными растворителями, поскольку образование аддуктов должно протекать в условиях очень быстрого равновесия.

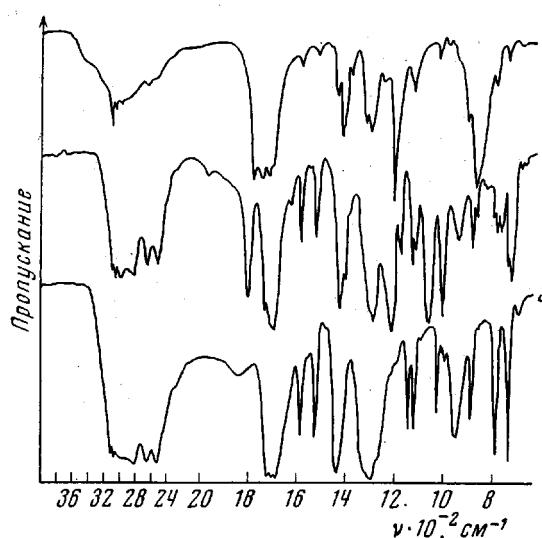
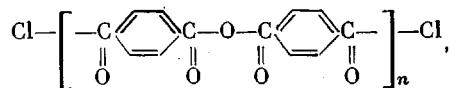


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ХАИК (1), олигоангидрида терефталевой кислоты (2) и терефталевой кислоты (3)

Поэтому можно было предположить, что побочные реакции, приводящие к понижению молекулярного веса полимеров, протекают со скоростями более медленными и сравнимыми со скоростями реакции поликонденсации. Исходя из этого предположения, нами были проведены следующие опыты. В колбы с притертymi пробками помещали 25%-ные растворы ХАИК в ДМФА, ДМАА, МП и ГМФА. Через 20–40 мин. при комнатной температуре во всех растворителях наблюдается выпадение белых осадков, количество которых зависело от используемого растворителя (ДМАА – 48, МП – 40, ДМФА – 24 и ГМФА – 10%). Осадки не плавятся, не растворяются в органических растворителях и интенсивно разлагаются при 280–300°. Изучение ИК-спектров, а также данные элементного анализа указывают на то, что во всех растворителях образуется одно и то же вещество. На рис. 2 приведены ИК-спектры выпавшего из ДМАА осадка и продукта его гидролиза. Из рис. 2 видно, что ИК-спектр осадка заметно отличается от спектра исходного ХАИК, появляется сильная полоса поглощения при  $1780 \text{ cm}^{-1}$  и три полосы в области  $1000$ – $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Эти полосы свидетельствуют о наличии у исследуемого вещества ангидридной группировки.

Принимая во внимание эти данные, а также данные элементного анализа (C 51,92; H 4,72; Cl 5,72%; N — отсутствует) и результаты измерений вязкости (удельная вязкость 0,5%-ного раствора в  $H_2SO_4$  составляет 0,003—0,04), можно предположить, что получен олигоангидрид терефталевой кислоты



где  $n=2-4$ .

Как и следовало ожидать, щелочной гидролиз этого соединения приводил к образованию терефталевой кислоты. Наиболее вероятной причиной образования олигоангидрида терефталевой кислоты является взаимодействие терефталоилхлорида с продуктом его частичного гидролиза — монохлорангидридом терефталевой кислоты. На возможность протекания реакции по этому направлению указывали Иода и Мияке [13], которые получали смешанные полиангидриды взаимодействием ХАИК с дикарбоновыми кислотами в пиридине при 25—30°.

В отличие от ХАИК, при растворении в амидных растворителях ХАИК образования олигоангидрида изофталевой кислоты не наблюдается. При продолжительном (45 дней) выдерживании ХАИК в ДМАА были выделены хлоргидрат ДМАА (50%) и изофталевая кислота (17%). Образование этих соединений, так же как и образование олигоангидрида терефталевой кислоты в указанных выше условиях, предусматривает участие в реакции значительных количеств воды, что не совсем понятно и требует дальнейшего изучения.

Кроме этих реакций свой вклад в понижение молекулярного веса полиамидов вносят также имеющиеся в растворителях активные примеси (ДМФА, амины, ацетамид, монометилацетамид и др.), общее количество которых может достигать 2—5%.

Таким образом, хлорангидриды в амидных растворителях подвергаются различным превращениям, нарушающим эквимольность реагентов и приводящим к снижению молекулярного веса полимеров. Характер превращений зависит от природы растворителя и хлорангидрида. Невозможность получения высокомолекулярных полиамидов в ДМФА обусловлена образованием ДМФА с галогенангидридами реакционноспособных аддуктов, которые, реагируя с анилином, превращаются в N,N-диметил-N'-фенилформамидин.

### Экспериментальная часть

Получение аддуктов ДМФА с бромистым ацетилом и бромокисью фосфора. В колбу с магнитной мешалкой, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой помещали 4,6 г (62,5 ммоля) ДМФА, 15 мл абсолютного эфира и охлаждали до  $-20^\circ$ . К охлажденному раствору при перемешивании осторожно приливали 7,7 г (62,5 ммоля) бромистого ацетила, растворенного в 15 мл эфира. В зависимости от скорости смешения реагентов аддукт выпадает в виде белого рыхлого порошка или хорошо кристаллизующегося масла. Эфирный слой декантировали, промывали дважды эфиром и получали белые гигроскопичные кристаллы, которые в закрытом бюксе распыляются опять в бесцветное подвижное масло, быстро желтеющее при хранении. В аналогичных условиях получали аддукт ДМФА с бромокисью фосфора, белые кристаллы которого отличаются значительно большей устойчивостью, чем кристаллы ДМФА и  $C_6H_5COBr$ .

Взаимодействие анилина с галогенангидридами в растворе в ДМФА и ДМАА. В колбу с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещали 47,5 г (650 ммоль) ДМФА, охлаждали до  $0^\circ$  и добавляли в течение 15 мин. 20,3 г (100 ммоль) ХАИК. Полученный раствор перемешивали в течение 1 часа при  $0^\circ$  и постепенно приливали 27,9 г (300 ммоль) анилина с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше  $2^\circ$ . Перемешивали еще в течение 1 часа и полученную суспензию выливали в стакан, содержащий 250 мл ледяной воды, подкисленной 125 мл 1 н.  $HCl$ . Из выпавшего осадка (24,86 г) выделяли анилиды и кислоту, а из фильтрата — N,N-диметил-N'-фенилформамидин.

5 г выпавшего осадка заливали 100 мл 5%-ного водного раствора NaOH и оставляли стоять в течение 14 час. Нерастворившийся осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и сушили. Получали 1,43 г (22,6%) белого порошка дианилида изофталевой кислоты с т. пл. 285—288°. После перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 289—291° (лит. данные т. пл. 284—285° [9]). После отделения дианилида изофталевой кислоты фильтрат подкисляли HCl, выпавший осадок тщательно отмывали водой и затем кипятили с 50 мл воды. Изофталевая кислота переходила в водный раствор и выделялась при охлаждении. Получали 0,11 г (3,3%) продукта с т. пл. 338—341°. Проба смешения с заведомой изофталевой кислотой депрессии не дает. Нерастворившийся осадокmonoанилида изофталевой кислоты отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта, получали 2,25 г (45,6%) белых кристаллов с т. пл. 280—281° (лит. данные т. пл. 277—278° [9]).

Водный фильтрат ДМФА, полученный после отделения дианилидов и изофталевой кислоты, обрабатывали 150 мл 20%-ной NaOH, и амидин экстрагировали бензолом (5×40 мл). Экстракт сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и перегоняли при пониженном давлении, отбирая фракцию с т. кип. 110°/3 тор.,  $n_{D}^{20}$  1,5952, т. пл. пикрата 161—162°. Выход 11,9 г (40,2%). При щелочном гидролизе это вещество превращается в ДМФА и анилин. Сравнение этих данных с литературными (т. кип. 78—80°/0,1 тор.,  $n_{D}^{20}$  1,5953 и т. пл. пикрата 162—164° [6]) не оставляет сомнений в том, что полученное соединение является N,N-диметил-И'-фенилформамидином. По аналогичной методике были проведены синтезы и с другими галогенангидридами.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-10 и ИКС-14А. Твердые устойчивые вещества снимали в таблетках с КВг. ИК-спектры неустойчивых аддуктов ДМФА с  $\text{CH}_3\text{COBr}$  и  $\text{POBr}_3$  снимали на спектрофотометре ИКС-14А в виде растворов в хлороформе в кюветах NaCl (250 мкм).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
5 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. У. Морган, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1970.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
3. N. Ioda, K. Ikeda, M. Kurihara, S. Tohyama, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2359, 1967.
4. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
5. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дубова, Высокомолек. соед., A9, 1369, 1967.
6. H. Brederek, R. Grompper, K. Klemm, H. Remppfer, Chem. Ber., 92, 837, 1959.
7. D. Horning, J. M. Muchowski, Canad. J. Chem., 45, 11, 1967.
8. И. Л. Кнунияз, Ю. А. Чебурков, Ю. Е. Аронов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1038.
9. Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Ж. органич. химии, 9, 114, 1973.
10. H. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2717, 1956.
11. Ш. Наджимутдинов, Т. Халиков, Х. У. Усманов, Докл. АН СССР, 211, 642, 1973.
12. H. Brederek, R. Grompper, K. Klemm, Chem. Ber., 92, 1456, 1959.
13. N. Ioda, A. Miyake, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1120, 1959.