

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1977

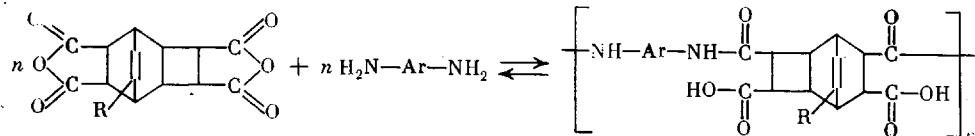
УДК 541.(64+127) : 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОКИСЛОТ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

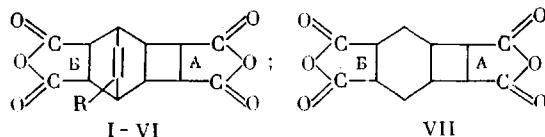
*Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е.,
Аветисян Н. Г., Моисеев В. Д.*

Сочетанием методов калориметрии и ИК-спектрофотометрии определены изменения энталпии ΔH_f^0 , свободных энергий Гиббса ΔG_f^0 , энтропий ΔS_f^0 , а также константы равновесия K и константы скорости реакций взаимодействия диангидридов трициклоцентетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Определены факторы, влияющие на реакционную способность диангидридов и диаминов. Показано, что наличие быстрой и медленной стадий реакции связано с различной реакционной способностью ангидридных циклов.

ИК-спектроскопическое исследование кинетики синтеза полиамидокислот (ПАК) на основе диангидридов трициклоцентетракарбоновых кислот и ароматических диаминов позволило выявить некоторые особенности протекания реакции [1]



Сочетание методов ИК-спектроскопии и калориметрии дает возможность в одном опыте определять термодинамические и кинетические параметры системы, что существенно повышает их достоверность. В настоящей работе приведены результаты исследования термодинамики и кинетики взаимодействия ряда диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот формул I–VI и диангидрида VII



где $R=H$ (I), F (II), Cl (III), $(CH_3)_2CH$ (IV), $(CH_3)_3C$ (V), $(CH_3)_2\cdot CHCH_2$ (VI) с 4,4'-диаминодифениловым эфиrom (ДА-1), а также I с n -фенилendiамином (ДА-2), *m*-фенилendiамином (ДА-3), 4,4'-диаминодифенилметаном (ДА-4), 4,4'-диаминодифенилсульфидом (ДА-5), 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДА-6) в среде сухого ДМФ при $298,15^\circ K$.

Исходные мономеры. Диангидриды трициклоцентетракарбоновых кислот очищали экстракцией бензолом в аппарате Сокслета, перекристаллизовывали из уксусного ангидрида, промывали серным эфиrom, сушили до постоянного веса при 100° и остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ тор. Диангидриды имели температуры плавления, соответствующие литературным данным [2].

Диамины очищали сублимацией в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ torr, температуры плавления соответствовали справочным величинам. ДМФ сушили и перегоняли над гидридом кальция.

Методика эксперимента. Кинетику тепловыделения и энталпию реакции ΔH_r^0 определяли при 298,15° К в дифференциальном микрокалориметре «Кальве-стандарт» с переворачивающим устройством. Растворы реагентов с равной концентрацией (0,17 моль/л) заливали в специальную металлическую ячейку, не допускающую смешения растворов во время термостатирования. Термостатированные реагенты смешивали включением переворачивающего устройства. Тепловыделение фиксировали при постоянном перемешивании реакционной смеси. Конец тепловыделения принимали за момент установления равновесия в реагирующей системе. Равновесную концентрацию диангидрида определяли ИК-спектроскопическим методом при 298,15° К [1], помещая реакционную смесь из калориметра в термостатируемую юбку ИК-спектрометра IRA-1. Из значения равновесной концентрации определяли количество молей прореагировавшего диангидрида и энталпию реакции $\Delta H_r^0 = -Q_{\text{выд}}/n$ прореагировавших молей. Константы равновесия K рассчитывали, как в работе [3]. Стандартные изменения свободной энергии Гиббса ΔG_r^0 рассчитывали по уравнению $\Delta G_r^0 = -2,3RT \lg K$, т. е. величины ΔH_r^0 и ΔG_r^0 получены независимыми методами — калориметрическим и спектроскопическим. Изменение энтропии определяли из выражения для второго закона термодинамики: $\Delta S_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta G_r^0$ [4]. Обработку результатов калориметрических измерений с целью определения кинетических констант проводили по специально разработанной программе на ЭВМ «Мир-2», используя уравнение для необратимых реакций второго порядка [5]. Однако, поскольку для исследованных систем удалось определить равновесные концентрации ангидридных групп и рассчитать константы равновесия, кинетические кривые обрабатывали параллельно по уравнению для обратимой реакции второго порядка [5].

Термодинамические и кинетические характеристики реакции синтеза ПАК представлены в табл. 1 и 2. ΔH_r^0 для исследованных диангидридов и

Таблица 1

Термодинамические и кинетические параметры взаимодействия диангидридов трициклоденцетракарбоновых кислот с ДА-1 в ДМФ при 298,15° К

Диангидрид	ΔH_r^0	ΔG_r^0	ΔS_r^0 , кал/моль·град	K , л/моль	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$	$\sigma^* [7]$	Стерическая постоянная E_s^0 [7]
	ккал/моль	ккал/моль			л/моль·сек	л/моль·сек		
II	27,37	5,43	73,56	9700	4,26/4,07	22,1/21,3	3,1	
III	26,08	5,20	69,98	6600	4,81	27,8	2,68	
I	29,26	3,96	85,03	807	2,64/2,59	4,10/6,47	0,49	0,25
IV	29,33	3,32	87,17	274	3,14/3,34	1,86/3,19	-0,19	-0,85
V	32,58	2,92	99,59	139	2,41/2,82	0,788/1,03	-0,3	-2,14
VI	28,14	2,83	85,03	121	3,26/3,44	1,44/2,34	-	-1,13
VII	31,07			>10 ⁴	3,12	21,55	-	-

Таблица 2

Термодинамические и кинетические параметры взаимодействия ароматических диаминов с I в ДМФ при 298,15° К

Диамин	ΔH_r^0	ΔG_r^0	ΔS_r^0 , кал/моль·град	K , л/моль	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$	pK_{a_1} (вода) [11]	pK_{a_2} (вода) [11]
	ккал/моль	ккал/моль			л/моль·сек	л/моль·сек		
ДА-2	30,65	4,51	87,65	2075	8,05/8,41	8,01/12,21	6,19	2,29
ДА-3	23,63	3,91	66,16	746	2,85	3,09	4,90	
ДА-1	29,26	3,96	85,03	807	2,64/2,59	4,10/6,47	4,75	3,74
ДА-4	27,34	3,94	78,58	790	2,04/1,99	5,54/4,97	4,68	4,18
ДА-5	19,08	3,37	52,78	302	0,79/1,06	2,17/6,26	4,03	2,68
ДА-6	30,43 *	0,65	99,83	3,0	0,0066/0,0040	0,0042/0,0147	2,01	1,02

* 10-кратный избыток ДА-6, поэтому ΔH_r^0 завышена.

ДА-1 (табл. 1) отрицательны и по величине сравнимы с энталпией взаимодействия ДА-1 с пиромеллитовым диангидридом [6]. Для электронодонорных заместителей абсолютная величина ΔH_r° больше, чем для электроноакцепторных (F, Cl). Результаты калориметрических измерений подтверждают полученные ранее данные [1] о пониженной ацилирующей способности диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот по сравнению с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот [11]. В ИК-спектре продуктов реакции отчетливо видна полоса непрореагировавших ангидридных групп в области 1860 cm^{-1} , тогда как для случая пиромеллитового диангидрида она практически отсутствует. Оптическая плотность этой ангидридной полосы и вычисленная по ней K [3] зависят от величины индукционной постоянной заместителя σ^* в эндоэтиленовой группе. Между $\lg K$ и σ^* наблюдается прямолинейная зависимость (рис. 1). Существование такой зависимости может свидетельствовать о преобладании индукционного влияния заместителя R на установление равновесия в изученных системах.

Для диангидрида VII, не содержащего донорной эндоэтиленовой группировки, $|\Delta H_r^\circ|$ и K больше, чем для диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот. Используя уравнение Ван-Гоффа [4] и принимая $|\Delta H_r^\circ|$ постоянным в интервале температур $298,15 - 338,15^\circ\text{K}$, мы оценили изменение K с температурой. Константа равновесия при повышении температуры на 40° уменьшается для II — в 214, I — в 300, VI — в 500 раз.

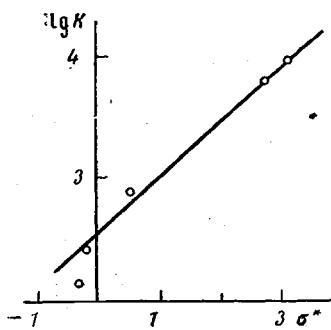
Принимая во внимание динамический характер равновесия и используя соотношение $K = k_2/k_{обр}$ [8], оценили константы скорости обратных реакций $k_{обр}$, которые равны для II $2,2 \cdot 10^{-6}$, I — $0,8 \cdot 10^{-5}$ и VI — $0,73 \cdot 10^{-1}\text{ сек}^{-1}$ (при $298,15^\circ\text{K}$).

На рис. 2 представлены линейные анаморфозы кинетической кривой для реакции I и ДА-1, рассчитанные по уравнению для необратимой и обратимой реакций второго порядка. На линейных анаморфозах можно выделить прямолинейный участок, соответствующий быстрой стадии процесса, переходную область и прямолинейный участок, соответствующий медленной стадии. Как видно из рисунка, существенное различие наблюдается только для глубоких степеней превращения ($>80\%$). Это может служить доказательством того, что характерный излом не является следствием неправильной обработки экспериментальных данных [9].

Рис. 1. Полулогарифмическая зависимость константы равновесия K реакции синтеза ПАК от индукционной постоянной заместителя в эндоэтиленовой группе диангидридов σ^*

ратимой и обратимой реакций второго порядка. На линейных анаморфозах можно выделить прямолинейный участок, соответствующий быстрой стадии процесса, переходную область и прямолинейный участок, соответствующий медленной стадии. Как видно из рисунка, существенное различие наблюдается только для глубоких степеней превращения ($>80\%$). Это может служить доказательством того, что характерный излом не является следствием неправильной обработки экспериментальных данных [9].

В табл. 1 и 2 представлены величины констант скорости быстрой k_1 и медленной k_2 стадий реакции; в числителе — величины, рассчитанные по уравнению необратимой, а в знаменателе — по уравнению обратимой реакции второго порядка. Константы k_1 мало зависят как от индукционной, так и от стерической постоянной заместителя и очень близки по величине к k_1 для VII. Константы скорости медленной стадии k_2 , наоборот, снижаются симбатично уменьшению электроотрицательности заместителя R и увеличению его способности к стерическому взаимодействию. На примере диангидридов с объемными заместителями (IV—VI) подтверждено, что наличие быстрой и медленной стадий реакции ацилирования аминов диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот связано в основном с различной реакционной способностью ангидридных циклов в результате их различной степени экранирования эндоэтиленовой группой и заместителем в ней. Так, для наиболее способного к стерическому взаимодействию трет. бутила получена наименьшая константа скорости медленной стадии, а отношение $k_1/k_2=30,6$. Для VII, совсем не имеющего эндо-



ратимой и обратимой реакций второго порядка. На линейных анаморфозах можно выделить прямолинейный участок, соответствующий быстрой стадии процесса, переходную область и прямолинейный участок, соответствующий медленной стадии. Как видно из рисунка, существенное различие наблюдается только для глубоких степеней превращения ($>80\%$). Это может служить доказательством того, что характерный излом не является следствием неправильной обработки экспериментальных данных [9].

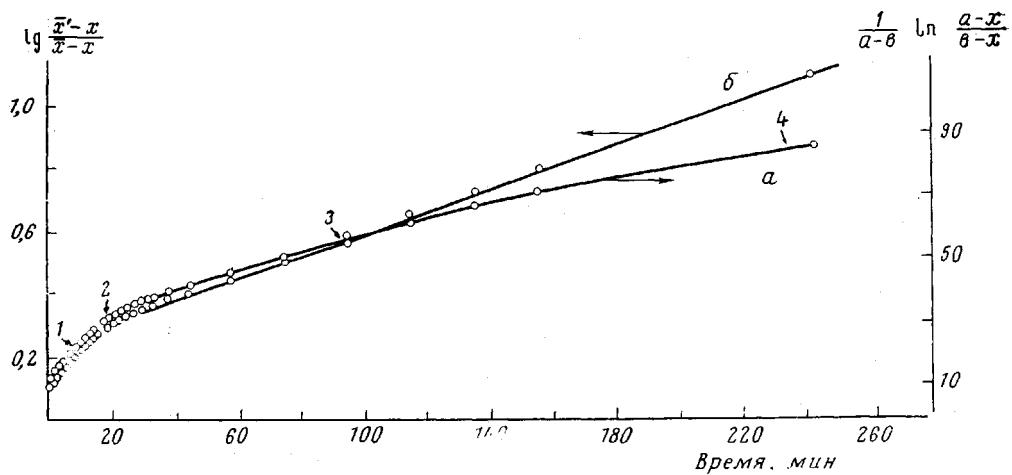


Рис. 2. Спрямление кинетической кривой взаимодействия I с ДА-1 в ДМФ при 298,15° К в координатах необратимой (а) и обратимой (б) реакций второго порядка; глубина превращения: 1 – 48,0; 2 – 66,0; 3 – 82,6; 4 – 86,8%

этиленовой группы, $k_2 = 21,55 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек, а $k_1/k_2 = 1,45$ (табл. 1). Метод калориметрии, как инструмент изучения реакционной способности несимметричных бифункциональных соединений, оказался более чувствительным, чем ИК-спектроскопия. Калориметрия позволяет различать теплоты взаимодействия изучаемых ангидридных групп с диамином — для изученных диангидридов они заведомо разные, так как ангидридные группы А и Б находятся у алициклов с различной электронодонорной способностью и поэтому имеют различные энергии связи.

ИК-спектроскопическое изучение кинетики не позволяет определить истинную картину взаимодействия, так как спектроскопически ангидридные циклы *неразличимы*. Быстрая и медленная стадии процесса могут сильнее накладываться одна на другую.

Итак, по данным калориметрии, введение заместителя в эндоэтиленовую группу несущественно влияет на быструю стадию и очень заметно — на медленную стадию процесса. Последняя и определяет величины молекулярных масс образовавшихся ПАК и степень завершенности реакций.

Замена ДА-1 в реакции с I на диамины с большей или меньшей основностью изменяет величины как первой, так и второй констант скорости. Видна зависимость термодинамических параметров и констант скорости обеих стадий от первой и второй констант ионизации диамина (табл. 2). Диамины по убыванию величины k_1 располагаются в ряд: ДА-2 > ДА-3 > > ДА-1 > ДА-4 > ДА-5 > ДА-6.

Известно, что для серии аналогичных реакций, в которых варьируется только один переменный фактор — заместитель в реагенте, при условии неизменности механизма реакции, соответствующие изменения ΔH° и ΔS° уже не являются независимыми величинами [7]. Между ними в достаточно хорошем приближении существует линейная зависимость, благодаря чему величины ΔG° также линейно связаны с соответствующей ΔH° . Такая изоравновесная зависимость наблюдается для изученных нами реакционных серий (рис. 3). Поэтому можно считать, что замена водородного атома в эндоэтиленовой группе сравнительно небольшими электронодонорными группами (трет.бутил, изобутил, изопропил) не изменяет механизма процесса. Следовательно, константы равновесия и, соответственно, величины степени поликонденсации (приближенно равной \sqrt{K}) определяются соответствующими значениями ΔH° — изменением потенциальной энергии в ходе реакции. Из сравнения свободных энергий

взаимодействия различных диангидридов с ДА-1 видно, что галогенсодержащие ПАК должны быть значительно стабильнее, чем их аналоги, содержащие объемный углеводородный радикал в эндоэтиленовой группе. И в самом деле, свойства синтезированных ПАК подтверждают этот вывод [2, 12–14].

Итак, изученная реакция подчиняется всем основным закономерностям реакции ацилирования. Для исследованных диангидридов характерна пониженная электрофильность карбонильного углерода в ангидридах.

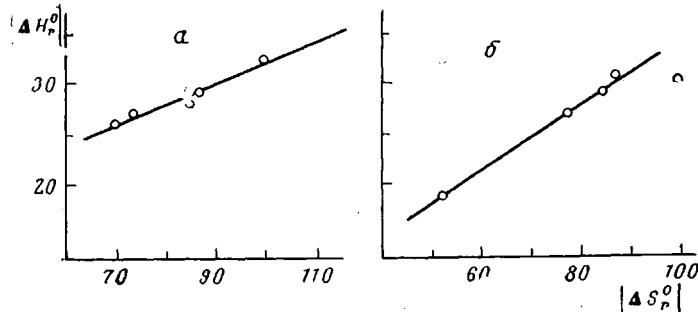


Рис. 3. *a* – Изоравновесная зависимость $|\Delta H_r^0| - |\Delta S_r^0|$ для реакционной серии диангидридов при взаимодействии их с ДА-1; *б* – та же зависимость для реакционной серии диаминов при взаимодействии их с I

ных циклах по сравнению с ароматическими аналогами [10]. Наблюдается различная реакционная способность циклов А и Б. Реакцию затрудняют экранирующие эффекты эндоэтиленовой группы и объемного электронодонорного заместителя в ней. Облегчает ход реакции введение электроноакцепторных заместителей. Для синтеза алициклических полiamидокислот характерна большая чувствительность ΔH_r^0 , констант скорости быстрой и медленной стадий и констант равновесия к изменению основности аминогрупп. При сильно различающихся величинах первой и второй констант скорости и небольшой их абсолютной величине большое значение должны приобретать взаимодействие с растворителем и деструкция образовавшейся ПАК. Повышение температуры реакции на 40° (338° К) резко сдвигает равновесие в сторону распада образовавшейся ПАК. Ввиду изложенного выше общепринятая методика синтеза полiamидокислот при 298 – 338° К в среде полярных аprotонных растворителей [2] не совсем пригодна для диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот.

Поэтому для получения более высокомолекулярных полимеров необходима разработка новых методов их синтеза. Так, например, проведение реакций в растворителях фенольного типа в присутствии третичных аминов позволяет в условиях ступенчатого подъема температуры получать высокомолекулярный полиимид [12].

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
11 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Изв. АН КазССР, серия химич., 1976, № 3, 28.
2. Б. А. Жубанов, Г. И. Бойко, О. А. Алмабеков, Д. К. Салтыбаев, Acta chim. Acad. scient. hung., 81, 324, 1974.
3. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высомоколек. соед., A13, 1863, 1971.
4. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, «Химия», 1975, стр. 389.
5. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974, стр. 168.

6. Н. В. Каракин, Тезисы докладов 2-й Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 77.
 7. В. А. Пальм, Введение в теоретическую органическую химию, «Высшая школа», 1974, стр. 85.
 8. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 504.
 9. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 1667, 1976.
 10. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Высокомолек. соед., B17, 560, 1976.
 11. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, К. К. Калниньш, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., A16, 2081, 1974.
 12. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, П. Е. Мессерле, Г. И. Бойко, В. А. Соломин, Н. Ю. Шпильман, Вестник АН КазССР, 1976, № 1, 12.
 13. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, Ж. М. Исмаилова, Изв. АН КазССР, серия химич., 1974, № 5, 49.
 14. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, В. Д. Кравцова, Авт. свид. 468507, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 15.
-