

УДК 541.64 : 547 (87+553)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ФЕНИЛ-4,6-ДИХЛОР-1,3,5-ТРИАЗИНА
С N,N'-ДИАЛКИЛИРОВАННЫМИ ДИАМИДАМИ

Санина Н. Н., Кутенов Д. Ф.

Изучена кинетика поликонденсации 2-фенил-4,6-дихлор-1,3,5-триазины с вторичными диаминами в дитоллилметане в интервале температур 140—200°. Реакция поликонденсации подчиняется уравнениям реакции второго порядка. Найдена линейная зависимость значений логарифма констант скоростей от полярных констант Тафта заместителей у атома азота диаминов. Полученные данные подтверждают, что поликонденсация протекает по механизму S_N2 .

Триазиносодержащие полимеры обладают повышенной термостойкостью, обусловленной ароматическим характером *сimm*-триазинового цикла.

В литературе приведены результаты работ, посвященных исследованию реакции поликонденсации 2-ариламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазины с бисфенолами [1—3]. Авторами было показано, что эта реакция представляет собой сложный процесс, обусловленный как ступенчатым характером замещения атомов хлора в молекуле хлорангидрида, так и возможностью протекания процесса гомоконденсации 2-ариламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазины.

Больший интерес представляют полимеры, полученные поликонденсацией производных цианурхлорида с ароматическими диаминами; они имеют температуры размягчения и начала разложения в вакууме на 100—150° выше, чем политриазиниловые эфиры сопоставимого строения [4].

Использование вторичных диаминов в реакции поликонденсации с производными цианурхлорида способствовало получению растворимых полимеров [5], что позволило нам изучить кинетику поликонденсации 2-фенил-4,6-дихлор-1,3,5-триазины (ФДХТ) с этими диаминами и установить взаимосвязь их строения с реакционной способностью.

В качестве диаминов были выбраны N,N'-диметил-(I), N,N'-диэтил-(II), N,N'-дипропил(III) и N,N'-дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаны(IV).

Реакцию поликонденсации проводили в дитоллилметане при эквимольном соотношении исходных реагентов и их концентрации 0,065 моль/л в интервале температур 140—200°. Контроль за ходом реакции осуществляли определением количества HCl, выделившегося в процессе поликонденсации (рис. 1). При эквивалентных соотношениях исследуемых диаминов и ФДХТ в различных условиях их взаимодействие подчиняется закономерностям второго порядка (рис. 2). В ходе взаимодействия ФДХТ с вторичными диаминами во всех случаях происходит изменение величин констант скоростей реакции (табл. 1). Это подтверждается изломом кинетических кривых (рис. 2). Первая, более быстрая стадия реакции наблюдается при 25—30%-ной степени завершенности процесса. Это обстоятельство, очевидно, можно объяснить тем, что на первой стадии взаимо-

действие преимущественно протекает по атому хлора, находящемуся в положении 4, на второй стадии процесса замещение протекает по атому хлора в положение 6, в котором, как известно [6], связь С—Сl более прочная, особенно при введении электронодонорных заместителей в триазиновый цикл. Кроме того, на скорость поликонденсации могут оказывать влияние и протекающие при этом побочные процессы (нарастание вязкости реакционной среды и др.). Полученные результаты свидетельствуют о том, что поликонденсация вторичных диаминов с дихлортриазинами на обеих стадиях относится к реакциям второго порядка.

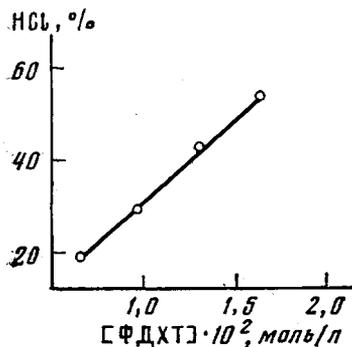


Рис. 1. Зависимость количества выделившегося HCl от концентрации ФДХТ при взаимодействии его с II при 140°

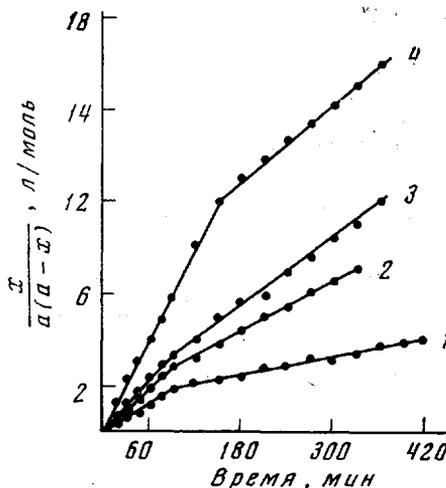


Рис. 2. Зависимость $x/(a-x)$ от продолжительности поликонденсации ФДХТ с I: 1—140, 2—160, 3—180, 4—200°; a — начальная, x — текущая концентрация ФДХТ

Из сравнения данных табл. 1 видно, что увеличение констант скорости реакции с увеличением размеров алкильного заместителя у атома азота характерно для всех N-замещенных диаминов. Выпадение из этой закономерности значений констант для IV, очевидно, связано с большим радиусом и малой деформируемостью C_6H_5 -группы, которая создает в ходе реакции дополнительные пространственные затруднения [7].

В обеих кинетических областях наблюдается постоянство констант скоростей и соблюдается аррениусовская зависимость их от температуры; в табл. 1 приведены величины эффективной энергии активации для первой кинетической области. Как видно, более низкая энергия активации свойственна взаимодействию ФДХТ с II.

Далее мы рассмотрели влияние заместителей у атома азота диаминов на величину константы скорости реакции. Естественно предположить, что исследуемая реакция протекает по механизму S_N2 ;

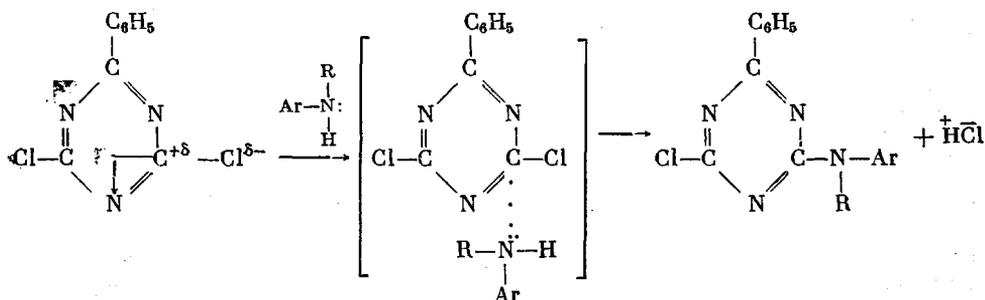


Таблица 1

Константы скоростей поликонденсации вторичных диаминов с ФДХТ, значения энергии активации и полярных констант Тафта

Заместитель у атома азота диамина	E_a^* , ккал/моль	Константа скорости реакции $k \cdot 10^{-5}$ (л/моль·сек) при $T, ^\circ\text{C}$								Значения полярных констант Тафта [8]
		140		160		180		200		
		k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	
Me	15,8	63,8	43,1	92,4	66,3	146,8	81,2	209,6	162,0	0,000
Et	12,6	77,1	54,3	131,2	88,5	295,3	218,5	507,8	306,2	-0,100
<i>n</i> -Pr	14,4	96,2	78,9	197,2	153,1	396,9	364,4	910,8	518,9	-0,115
<i>n</i> -Bu	14,5	82,7	70,3	191,1	143,0	387,1	250,4	782,0	509,4	-0,125

* Для начальной стадии поликонденсации.

Таблица 2

Некоторые свойства поли-N-алкилтриазиныламин

R в исходном ФДХТ	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Т. размягч., $^\circ\text{C}$	Температура потери в весе, $^\circ\text{C}$		Элементный анализ, % *			Удельное объемное сопротивление, ом·см	$\text{tg } \delta$ при 10^6 , гц	Пробивное напряжение, Кв/мм
			5%	10%	С	N	H			
CH_3	0,84	230	420	465	75,8	18,0	6,0	—	—	—
					76,6	17,2	6,2			
C_2H_5	0,96	180	400	440	77,1	15,7	6,3	$7 \cdot 10^{15}$	0,0032	83
					77,2	16,1	6,7			
<i>n</i> - C_3H_7	1,12	165	385	420	77,1	16,2	7,6	$4 \cdot 10^{16}$	0,0018	129
					77,7	15,8	7,2			
<i>n</i> - C_4H_9	1,36	140	370	410	78,7	14,0	7,1	$4 \cdot 10^{16}$	0,0021	80
					78,2	14,2	7,6			

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Следовательно, введение электронодонорных заместителей к атому азота диамина, приводящее к увеличению на нем электронной плотности, должно увеличивать скорости реакции. Полученные данные подтверждают это предположение (табл. 1). Качественные выводы о влиянии заместителей у атома азота диаминов на скорость реакции иллюстрируются найденной нами корреляцией между значениями полярных констант Тафта этих заместителей и реакционной способностью диаминов.

Действительно, между значениями полярных констант Тафта заместителей у атома азота диаминов (табл. 1) и логарифмами константы скорости реакции их с ФДХТ существует прямолинейная зависимость $\lg k = -2,83 - 3,43\sigma^*$ (рис. 3), что согласуется с предложенной схемой реакции.

В пользу предложенного механизма реакции поликонденсации свидетельствует и тот факт, что общий порядок реакции, определенный методом Вант-Гоффа [9], оказался равным двум. Пользуясь начальными скоростями реакции II с ФДХТ при различных начальных концентрациях последнего (рис. 4), был установлен первый концентрационный порядок по ФДХТ, что подтверждается величиной углового коэффициента линейной зависимости мгновенной скорости реакции от концентрации ФДХТ в логарифмических координатах. Как следует из рис. 5, $n=0,96$.

Политриазиныламинны на основе вторичных диаминов являются белыми волокнистыми веществами, хорошо растворимыми в ряде органических растворителей (хлороформ, амидные растворители и др.), образуя-

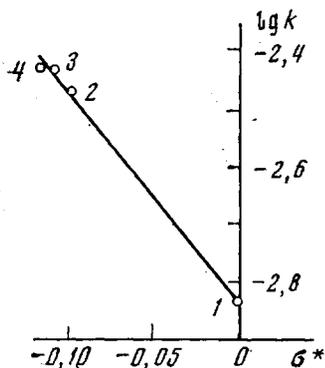


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости взаимодействия вторичных диаминов с ФДХТ при 180° от значений полярных констант заместителей у атома азота по Тафту: 1 — CH_3 ; 2 — C_2H_5 ; 3 — C_3H_7 ; 4 — C_4H_9 .

Рис. 4. Кинетические кривые взаимодействия II с ФДХТ. $[\text{ФДХТ}]_0$, моль/моль II: 1 — 0,065, 2 — 0,097, 3 — 0,013, 4 — 0,162.

Рис. 5. Логарифмическая зависимость начальных скоростей реакции взаимодействия II с ФДХТ от начальных концентраций последнего c .

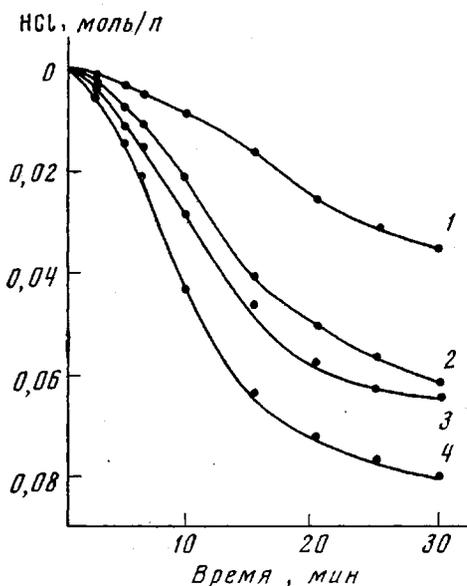


Рис. 4

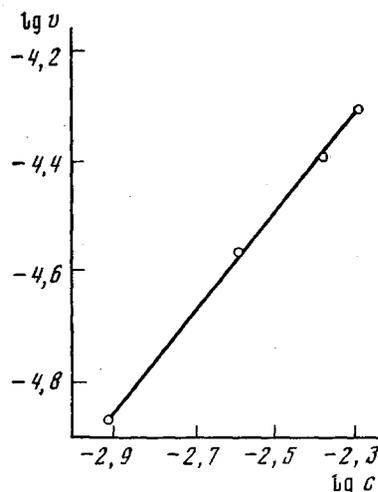


Рис. 5

щими пленки из растворов. Некоторые свойства политриазиниламинов приведены в табл. 2.

Исходные вещества. ФДХТ получали по известной методике [10]; т. пл. 119°, что соответствует литературным данным.

N,N' -Диалкил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаны синтезировали взаимодействием соответствующих *o*-толуидинов с формальдегидом в кислой среде по методикам [11]. Они имели следующие температуры плавления: I — 86,5–87° (лит. данные 86–87°); II — 93–94° (лит. данные 94–95°); III — 54–54,5° (лит. данные 54,5–55°); IV — 63–63,5° (лит. данные 63–64°).

Поликонденсацию осуществляли в колбе, снабженной термометром, барботером для подачи аргона и трубкой для отвода аргона и выделяющегося в ходе реакции HCl . Скорость подачи аргона контролировали по реометру и поддерживали постоянной (30 мл/сек). Колбу с раствором ФДХТ в дитолилметане помещали в баню со сплавом Вуда, постоянно температуру которой поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. По достижении в колбе заданной температуры в нее выливали отдельно термостатированный раствор диамина, принимая этот момент за начало реакции. Выделяющийся

HCl вместе с током аргона попеременно пропускали через ловушки, заполненные 0,2 н. раствором NaOH.

Величины констант скоростей реакции были рассчитаны методом наименьших квадратов как значения тангенса угла наклона прямолинейной зависимости $x/a(a-x)$ от времени.

Корреляции зависимости логарифма константы скорости и значений полярных констант Тафта были рассчитаны методом наименьших квадратов.

Общий порядок реакции определяли методом Вант-Гоффа [9] при концентрациях исходных компонентов 0,065, 0,13 и 0,162 моль/л. Частный порядок реакции по ФДХТ определяли по начальным скоростям реакции взаимодействия вышеуказанного производного цианурхлорида с II при 140° и концентрациями по диамину 0,065 моль/л и по ФДХТ — 0,065, 0,097, 0,13 и 0,162 моль/л.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
22 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Nakamura, A. Sato, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1284, 1965.
2. Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кугенов, Высокомолек. соед., Б11, 788, 1969.
3. Л. А. Королева, Л. А. Родивилова, М. С. Акугин, Высокомолек. соед., А15, 923, 1973.
4. R. Audebert, J. Neel, Bull. Soc. chim. France, 1970, 606.
5. Н. Н. Коган, Д. Ф. Кугенов, В. В. Коршак, З. С. Таволжанова, Авт. свид. 246839, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 21.
6. В. И. Мур, Успехи химии, 33, 182, 1964.
7. T. Davis, J. Ebersole, J. Amer. Chem. Soc., 56, 885, 1934.
8. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд-во МГУ, 1964, стр. 432.
9. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, «Мир», 1966, стр. 25.
10. R. Hirt, H. Nidecker, R. Verchtold, Helv. chim. Acta, 33, 1356, 1950.
11. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.