

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ХЛОРАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

С. В. Плясовская, И. Е. Кардам, А. Н. Пrawdников

Реакция ацилирования ароматических аминов хлорангидридами кислот является основой синтеза большого ряда поликонденсационных полимеров (полиамидов, полибензоксазолов, полиамидоимидов и т. д.). Успешное использование этой реакции для синтеза полимеров во многом определяется правильным выбором условий ее проведения, обеспечивающих максимальную скорость основной реакции и сведение к минимуму побочных процессов. В связи с этим необходимо знать кинетические параметры реакции ацилирования, в частности относительную реакционную способность ацилирующих мономеров. Данные такого рода для дифункциональных мономеров весьма ограничены [1]. Для получения информации об относительной реакционной способности различных хлорангидридов ароматических дикарбонových кислот в настоящей работе изучена кинетика ацилирования *n*-нитроанилина. Рассмотрено также влияние природы растворителя на скорость реакции.

Используемые в поликонденсации хлорангидриды дикарбонových кислот можно условно разделить на две группы — одноядерные ClCOArCOCl , в которых хлорангидридные группы присоединены к одному бензольному кольцу, и двухъядерные или многоядерные ClCOArXArCOCl , в которых хлорангидридные группы присоединены к различным бензольным кольцам. В случае одноядерных хлорангидридов их реакционная способность определяется взаимным влиянием хлорангидридных групп, находящихся в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях, а также влиянием имеющихся в кольце заместителей.

При рассмотрении реакционной способности многоядерных хлорангидридов возникает вопрос как о возможности передачи взаимного влияния хлорангидридных групп через различные мостиковые звенья —X—, соединяющие фенильные кольца, так и о влиянии самой природы мостиковых звеньев на реакционную способность.

Кинетику ацилирования *n*-нитроанилина хлорангидридами кислот изучали спектрофотометрическим методом по уменьшению оптической плотности полосы поглощения *n*-нитроанилина при 398 $\mu\text{м}$ на спектрофотометре «Beckman Acta II», толщина кюветы 1 см, температура 25°, исходная концентрация *n*-нитроанилина — $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определенную навеску хлорангидрида вводили в раствор *n*-нитроанилина в ДМАА, помещенный в кювету, энергично перемешивали и следили за изменением оптической плотности. Использовали 50–1000-кратный избыток хлорангидрида по отношению к *n*-нитроанилину. Константа скорости псевдомономолекулярной реакции k_1 , определяемая по изменению концентрации *n*-нитроанилина во времени, в случае высокореакционноспособных хлорангидридов уменьшается в ходе процесса из-за существенного расхода хлорангидрида в побочной реакции с ДМАА. В этом случае ее значение получали экстраполяцией к нулевому времени. Константы скорости бимолекулярной реакции ацилирования k рассчитывали, исходя из найденных значений k_1 и концентрации хлорангидрида.

Растворители сушили CaH_2 и перегоняли над молекулярными ситами (4А). Хлорангидриды получали обработкой соответствующих дикарбонových кислот тионилхлоридом, перекристаллизовали из гептана или петролейного эфира и возгоняли в вакууме; их температуры плавления приведены в табл. 1.

В табл. 1 приведены константы скорости ацилирования *n*-нитроанилина хлорангидридами различных дикарбонových кислот. Для сопоставления их значения отнесены к константе скорости реакции *n*-нитроанилина с бензоилхлоридом ($k/k_{\text{БХ}}$).

Реакционноспособность незамещенных одноядерных хлорангидридов определяется взаимным расположением хлорангидридных групп и изме-

няется в ряду: *орто*-<*мета*-<*пара*-изомер. Относительно высокая реакционность этих хлорангидридов обусловлена взаимным влиянием электроноакцепторных хлорангидридных групп, обладающих сильным отрицательным индуктивным $-I$ и мезомерным $-M$ эффектами. Очевидно, что максимальное влияние должно проявляться при *пара*-расположе-

Таблица 1

Относительная реакционность хлорангидридов ароматических карбоновых кислот

Хлорангидрид кислоты	Т. пл., °С	k , л/моль·сек при 25°	$k/k_{БХ}$
Бензойной	197 *	0,054	1,0
Фталевой	15-16	0,46	8,5
Изофталевой	45,5-46	2,0	37,0
Терефталевой	81,5-82	2,9	53,7
Тримеллитовой	67,5-68	6,0	111,0
2,5-Дициантерефталевой	195-196	42,0	185,0
2,5-Дикарбометокситерефталевой	134-134,5	1,6	29,6
4,4'-Дифенилдикарбоновой	184	0,17	3,1
4,4'-Дифенилметандикарбоновой	110	0,083	1,5
4,4'-Дифенилосиддикарбоновой	89,2-89,8	0,1	1,8
4,4'-Дифенилхлорметандикарбоновой	95-96	0,24	4,4
4,4'-Бензофенондикарбоновой	129	0,9	16,7
4,4'-Дифенилсульфондикарбоновой	151-153	3,0	55,5
4,4'-Дифенилдисульфиддикарбоновой	87,9-88,5	0,2	3,7
3,3'-Дифенилметандикарбоновой	109-109,5	0,11	2,0
3,3'-Дифенилхлорметандикарбоновой	94-94,5	0,25	4,6
3,3'-Бензофенондикарбоновой	70-71	0,67	12,4
2,2'-Дитолилметан-5,5'-дикарбоновой	91-92	0,048	0,9

* Температура кипения.

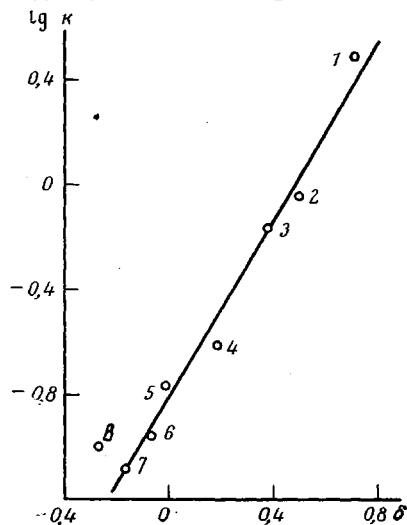
нии групп, где действуют оба эффекта, в то время как при *мета*-расположении влияние ограничено только $-I$ -эффектом. *Орто*-расположение хлорангидридных групп, по-видимому, создает большие стерические затруднения из-за их большого объема, что приводит к резкому уменьшению реакционной способности.

Следует отметить, что ангидридная группа повышает реакционную способность хлорангидридной группы в еще большей степени (хлорангидрид тримеллитовой кислоты). Сравнение потенциалов полуволн полярографического восстановления таких соединений, как фталевый ангидрид и бензоилхлорид ($-1,31$ и $-1,38$ в соответственно) и пиромеллитовый диангидрид и терефталойлхлорид ($-0,55$ и $-0,89$ в соответственно) [2, 3] позволяет объяснить это различие большей электроноакцепторностью ангидридной группы, что проявляется в сдвиге потенциала в сторону положительных значений в случае ангидридов.

Разделение хлорангидридных групп двумя фениленовыми кольцами в молекуле хлорангидрида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты приводит к резкому уменьшению реакционной способности ($k/k_{БХ}=3,1$) по сравнению с терефталойлхлоридом ($k/k_{БХ}=54$). Это, очевидно, обусловлено некопланарностью дифенильной системы, ограничивающей передачу электронных эффектов между хлорангидридными группами.

Зависимость скорости ацилирования *п*-нитроанилина двухъядерными хлорангидридами от значений δ -констант Гаммета $X-SH_2$ -групп [4] (X — мостиковое звено) удовлетворительно описывается прямой линией (рисунок). Тот факт, что такая зависимость соблюдается для соединений как с *пара*-, так и *мета*-расположением хлорангидридных групп по отношению к мостиковому звену, свидетельствует об отсутствии передачи электронных эффектов между хлорангидридными группами различных

фенильных колец. Отсюда вытекает, что реакционная способность обеих хлорангидридных групп в двухъядерных дихлорангидридах должна быть одинакова. Исключение составляет простая эфирная связь —O—, поскольку реакционная способность хлорангидрида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты заметно выше, чем можно ожидать, исходя из приведенной на рисунке зависимости. В связи с отсутствием электронного взаимодействия хлорангидридных групп относительная реакционная способность 4,4'-замещенных двухъядерных хлорангидридов изменяется в соответствии с электронодонорно-акцепторным характером мостикового звена в следующем порядке: —CH₂— < —O— < —S—S— < —CHCl— < —CO— < —SO₂—. Хлорангидрид 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, как уже отмечалось, имеет большую реакционную способность по сравнению с хлорангидридом 4,4'-дифенилметандикарбоновой кислоты из-за электронного взаимодействия хлорангидридных групп. Введение заместителей в фениленовые кольца двухъядерных хлорангидридов, так же как и в случае одноядерных хлорангидридов, отражается на их реакционной способности, что видно, в частности, при сравнении констант ацилирования хлорангидридами 3,3'-дифенилметан- и 2,2'-дитолил-5,5'-дикарбоновых кислот (0,11 и 0,048 л/моль·сек соответственно).



Зависимость логарифма константы скорости ацилирования *n*-нитроанилина хлорангидридами дикарбоновых кислот ClCOArXArCOCl от значений δ констант Гаммета групп:
 1 — *n*-SO₂CH₃, 2 — *n*-COCH₃, 3 — *m*-COCH₃,
 4 — *n*-CH₂Cl, 5 — *n*-C₂H₅, 6 — *m*-CH₃, 7 — *n*-CH₃, 8 — *n*-OCH₃

Следует отметить, что реакционная способность двухъядерных хлорангидридов меняется в значительно меньшей степени в зависимости от природы мостикового звена по сравнению с реакционной способностью аналогичных по строению ароматических диаминов [5]. Возможно, что это

Таблица 2

Константы скорости ацилирования *n*-нитроанилина терефталойлхлоридом в различных растворителях при 25°

Растворитель	ϵ	pK _a	<i>k</i> , л/моль·сек
Ацетонитрил	37,50	10,13	0,03
Тетраметиленсульфон	43,30	—	0,40 (30,4°)
N-Метилпирролидон	32,00	0,92	1,80
Диметилацетамид	37,78	0,19	2,90
Тетраметилмочевина	23,06	0,40	0,56

обусловлено электронодонорно-акцепторным механизмом реакции ацилирования аминов [6] — одинаковые заместители (например, CH₃ или OCH₃) в значительно большей степени изменяют потенциал ионизации анилина (на 0,25—0,45 эв) [7] по сравнению со сродством к электрону бензоилхлорида (0,08—0,16 эв) [3].

Для выяснения влияния природы растворителя на скорость реакции ацилирования была изучена кинетика реакции терефталойлхлорида с *n*-нитроанилином в ряде растворителей, используемых в синтезе ароматических полиамидов (табл. 2).

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что основным фактором, определяющим скорость реакции ацилирования аминов, является основность растворителя. Переход от высокополярного ацетонитрила с низкой основностью к высокоосновным растворителям приводит к значительному увеличению константы скорости.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., *A14*, 2028, 1972.
2. M. Peover, *Trans. Faraday Soc.*, *58*, 2370, 1962.
3. Е. В. Пыхтина, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, *215*, 380, 1974.
4. К. Д. Риче, У. Р. Сэджер, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 508.
5. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., *B16*, 532, 1974.
6. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *20*, 14, 1975.
7. Е. В. Пыхтина, Л. В. Чередниченко, И. Е. Кардаш, Т. И. Евлашева, В. В. Сорокин, В. К. Поганов, А. Н. Праведников, Химия высоких энергий, *8*, 307, 1974.

УДК 541.(64+24)

ВЛИЯНИЕ МАКРОЦИКЛОВ НА ММР СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

И. П. Тютюнджан, И. Б. Цветковский, Р. А. Шляхтер

Вопрос о ММР олигомерных сложных полиэфиров, полученных в процессе равновесной поликонденсации, продолжает оставаться дискуссионным до настоящего времени. Исследованием ММР различных типов сложных полиэфиров адипиновой кислоты методом ступенчатой экстракции из тонкой пленки в колонке было установлено, что полиэферы характеризуются равновесным, но более узким по сравнению с теоретическим ММР. Коэффициент полидисперсности зависит от молекулярной массы и структуры полиэфира [1, 2]. Характеристики ММР этих олигомеров, полученные методами адсорбционной и гель-проникающей хроматографии, различны и отличаются также как от данных, полученных в работах [1, 2], так и от теоретического распределения Флори [3, 4].

Известно, что в процессе равновесной поликонденсации наряду с линейными молекулами образуется равновесное количество макроциклов [5]. Наличие этих соединений в полиэфирах должно привести к расширению ММР по сравнению с распределением Флори. Однако уменьшение реакционной способности концевых функциональных групп олигомеров с ростом молекулярной массы должно привести к сужению ММР этих олигомеров [6, 7]. Казалось бы, что эти два противоположных фактора должны компенсировать друг друга и уменьшить отклонение от распределения Флори.

Экспериментальные данные, полученные с применением различных методов исследования, не позволяют сделать окончательного вывода о полидисперсности олигомерных сложных полиэфиров. В связи с тем, что методом жидкостной хроматографии удается с достаточной точностью выделить и идентифицировать циклические соединения, содержащиеся в полиэфирах, в настоящей работе сделана попытка исследовать ММР линейной части олигомеров и установить влияние циклообразования на их полидисперсность.