

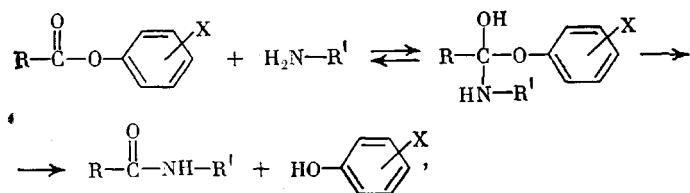
УДК 541.64:542.954

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ  
бис-ПЕНТАХЛОРФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОВ**

*Кацарава Р. Д., Кунчулдя Д. П., Авалишвили Л. М.,  
Андроникашвили Г. Г., Заглишвили М. М.*

Изучена возможность синтеза высокомолекулярных полiamидов с использованием активированных бис-пентахлорфениловых эфиров дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации. Получены полiamиды с  $\eta_{\text{пр}} = 0,31-1,04 \text{ дL/g}$ . Показано, что реакция поликонденсации катализируется третичным амином при взаимодействии указанных эфиров лишь с алифатическим диамином. Установлено, что в растворе гексаметилфосфотриамида пентахлорфенол, практически не взаимодействующий с ароматическим диамином, с алифатическим диамином образует устойчивый комплекс. Предложены способы синтеза активированных бис-пентахлорфениловых эфиров непосредственно из дикарбоновых кислот и пентахлорфенола при их обработке дициклогексилкарбодиимидом или трифтормуксусным ангидридом.

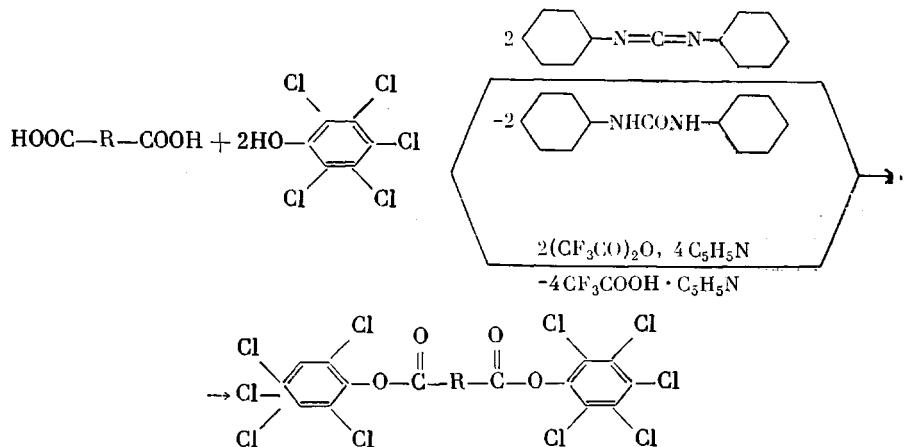
В последние годы значительное внимание исследователей привлекают активированные производные дикарбоновых кислот, поликонденсация которых с диаминами приводит к получению высокомолекулярных полiamидов в мягких условиях. Для указанной цели были использованы различные активированные производные дикарбоновых кислот, в том числе фениловые эфиры [1-3]. Активация сложноэфирных группировок в этих соединениях достигается введением в фенольный остаток электроноакцепторных заместителей (например, групп  $\text{NO}_2$ ). Была установлена корреляция между кислотностью фенолов и реакционной способностью соответствующих эфиров в реакциях аминолиза [4, 5], протекающих по схеме



( $X$  — электроноакцепторный заместитель), т. е. чем выше кислотность фенола, тем выше электрофильность карбонильной группы эфира и соответственно скорость реакции аминолиза.

В настоящем сообщении была изучена возможность синтеза высокомолекулярных полiamидов поликонденсацией диаминов с активированными диэфирами дикарбоновых кислот, полученными на основе кислого пентахлорфенола ( $pK_a = 5,3$ ). Пентахлорфениловые эфиры карбоновых кислот нашли широкое применение в пептидной химии для синтеза высокомолекулярных полiamинокислот и полипептидов, содержащих повторяющиеся последовательности аминокислот [6]. Использование бис-пентахлорфениловых эфиров дикарбоновых кислот для синтеза высокомолекулярных

полиамидов поликонденсацией в растворе представляется перспективным, поскольку эти соединения хорошо очищаются, устойчивы при хранении; они легко образуются при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот с пентахлорфенолом в присутствии третичного амина в среде органического растворителя. Однако более интересным является их синтез непосредственно из дикарбоновых кислот и пентахлорфенола с помощью дициклогексилкарбодиимида или ангидрида трифторуксусной кислоты



В качестве объектов исследования были выбраны адипиновая и изофталевая кислоты. Следует отметить, что дициклогексилкарбодиимидный метод дает хорошие результаты при синтезе *бис*-пентахлорфениладипината, в отличие от которого *бис*-пентахлорфенилизофталат получается сильно загрязненным и после многократной перекристаллизации выход его невелик. В то же время трифторацетатный метод дает превосходные результаты при синтезе *бис*-пентахлорфенилового эфира как алифатической, так

#### Условия поликонденсации активированных *бис*-пентахлорфениловых эфиров дикарбоновых кислот с диаминами

Активирован- ный диэфир	Диамин	Условия поликонденсации *			$\eta_{\text{пр}}$ , (ГМФА, 25°), дл/г	Выход, %
		T, °С	количество ТЭА в молях на 1 моль диамина	время гомо- генизации раствора, часы		
ПХФА	ДАДМ	80	—	0,5	0,32	93
			2	0,5	0,41	94
ПХФИ	ДАДМ	90	—	5,5	0,54 **	92
			2	6,0	0,46 **	93
	ГМДА	—	—	3,0	0,31	97
			2	1,0	0,96	99
			4	0,5	1,04	99

\* Реакцию проводили в ГМФА. Концентрация мономеров без учета объема добавляемого ТЭА 0,6 моль/л, время поликонденсации 8 час.

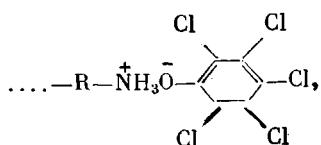
\*\* Растворяется в ГМФА при нагревании;  $\eta_{\text{пр}}$  определена при температуре 25°.

и ароматической дикарбоновой кислоты (выход практически количественный).

Для изучения реакции поликонденсации в качестве диаминов были использованы гексаметилендиамин и 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДМ). Поликонденсацию проводили в температурном интервале 80–90°, поскольку при комнатной температуре *бис*-пентахлорфениловые эфиры дикарбоновых кислот трудно растворимы в гексаметилфосфортриамиде (ГМФА);

реакция протекает гетерогенно и скорость ее невелика — через 30 час. в реакционной среде содержится большое количество нерастворенного исходного диэфира. При повышении температуры до 80–90° реакция заметно ускоряется и раствор становится гомогенным в течение 0,5–6 час. в зависимости от структуры исходного диамина и диэфира (таблица).

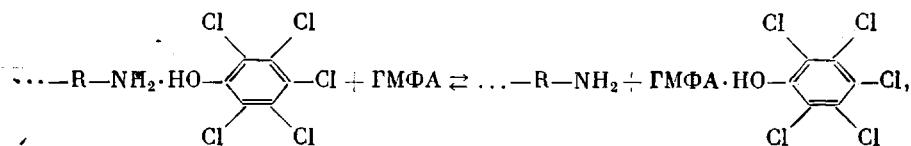
В процессе поликонденсации в качестве низкомолекулярного побочного продукта выделяется кислый пентахлорфенол, способный взаимодействовать с первичными аминами



приводя к понижению как скорости поликонденсации, так и вязкостных характеристик синтезируемых полiamидов.

При наличии указанного взаимодействия реакция должна катализироваться третичными аминами. Для выяснения этого вопроса в реакционную среду вводили триэтиламин (ТЭА). Как следует из таблицы, катализитический эффект ТЭА наблюдается лишь при взаимодействии алифатического ГМДА с бис-пентахлорфенилизофталатом — реакционный раствор становится гомогенным уже через 0,5–1 час. (в зависимости от количества ТЭА), в то время как при некатализируемой реакции для этой же цели требуется ~3 час. Кроме того, вязкостные характеристики полимеров, полученных в присутствии ТЭА, гораздо выше, чем полiamида, синтезированного без добавления ТЭА. В то же время в случае ароматического диамина ТЭА практически не оказывает влияния ни на скорость реакции (оцениваемой временем гомогенизации раствора), ни на вязкостные характеристики полiamидов (таблица).

Полученные результаты можно объяснить, допустив, что в среде основного амидного растворителя в присутствии свободного амина и пентахлорфенола устанавливается равновесие



т. е. существует конкуренция за протон между свободной аминогруппой и амидным растворителем. Можно предположить, что в результате низкой основности ароматических аминогрупп ДАДМ ( $pK_{a_1}=4,68$ ;  $pK_{a_2}=4,18$ ) [7] и высокой концентрации амидного растворителя равновесие смешено вправо, т. е. основная часть выделяющегося при поликонденсации кислого фенола связывается амидным растворителем, и аминогруппы находятся в растворе в свободном, непротонированном состоянии. В случае более основного алифатического ГМДА ( $pK_{a_1}=11,1$ ;  $pK_{a_2}=10,01$ ) [8] равновесие, по всей вероятности, смешено влево, что в конечном итоге приводит к понижению скорости реакции и вязкостных характеристик полiamидов.

Указанные соображения подтверждаются изучением ИК-спектров диаминов в присутствии пентахлорфенола в среде ГМФА (рис. 1). В спектре раствора ДАДМ в присутствии пентахлорфенола без изменения остаются полосы, характерные для первичных аминогрупп — максимумы поглощения валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}$  3240, 3340, 3400  $\text{cm}^{-1}$  и полоса в области 1600–1650  $\text{cm}^{-1}$ , ответственная за деформационные колебания. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ароматическими аминогруппами и пентахлорфенолом. В то же время спектр раствора ГМДА при добавлении к нему пентахлорфенола претерпевает сильные изменения — наблюдается смещение полос валентных колебаний первичных аминогрупп

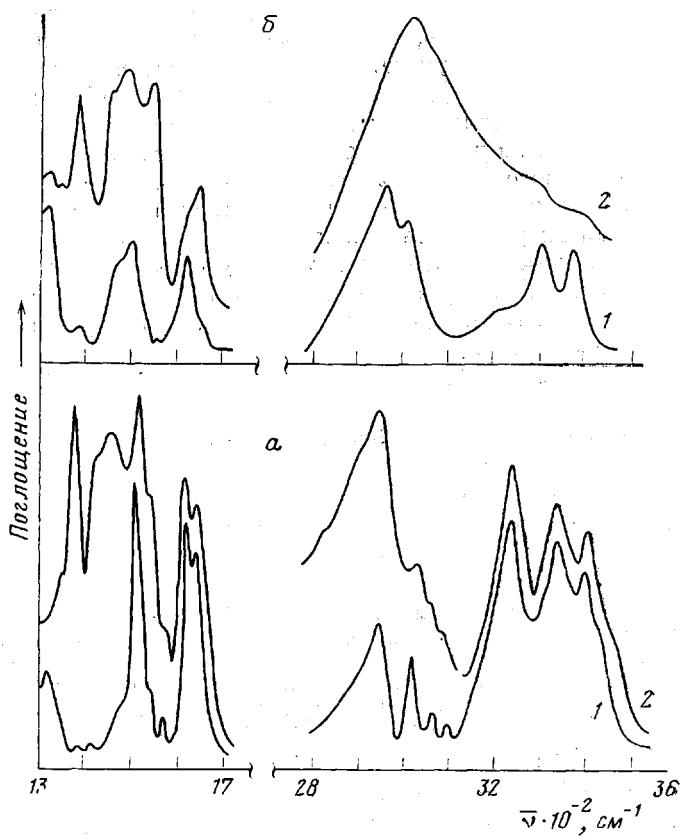


Рис. 1. ИК-спектры растворов ДАДМ (а) и ТМДА (б) в ГМФА (концентрация 0,6 моль/л): 1 — чистые диамины, 2 — смеси диаминов с пентахлорфенолом (1 : 2)

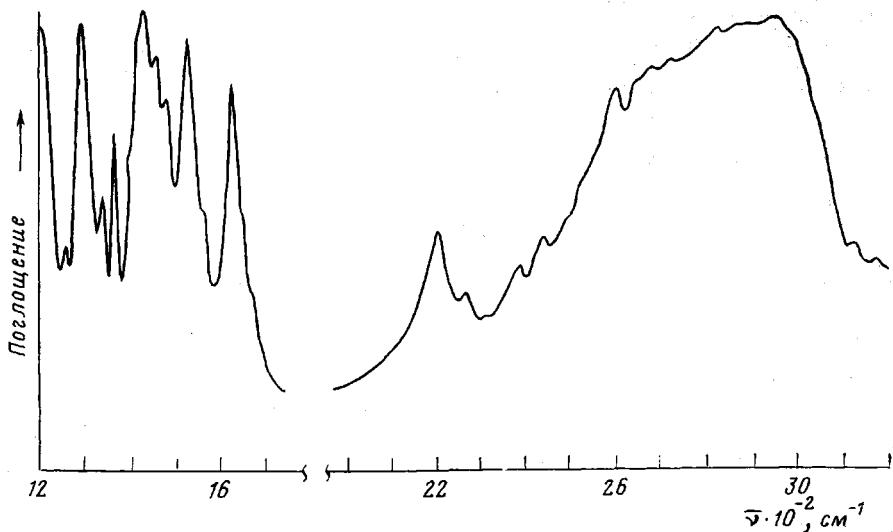
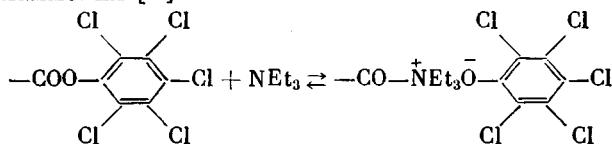


Рис. 2. ИК-спектр комплекса ГМДА с пентахлорфенолом (таблетка с КВг)

3300, 3380  $\text{см}^{-1}$  в низкочастотную область и полосы деформационных колебаний 1610  $\text{см}^{-1}$  в высокочастотную область на 45  $\text{см}^{-1}$ . Эти данные подтверждают наличие взаимодействия между ГМДА и пентахлорфенолом, причем это взаимодействие настолько сильное, что со временем из раствора

ра в ГМФА выпадает устойчивый комплекс, ИК-спектр которого приводится на рис. 2. Следует отметить, что данные ИК-спектроскопии подтверждают равновесный характер указанного взаимодействия — несимметричная полоса в области  $1655\text{ см}^{-1}$  (плечо при  $1610\text{ см}^{-1}$ ), и небольшие пики в области  $3300$ ,  $3380\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии некоторого количества свободных аминогрупп в растворе (рис. 1, б, кривая 2).

В свете изложенного, катализический эффект ТЭА, по всей вероятности, заключается в депротонировании алифатических аминогрупп и соответственно увеличении их равновесной концентрации в растворе. Что же касается ароматических аминогрупп, то они присутствуют в растворе в свободном виде, и введение ТЭА практически не оказывает влияния на ход поликонденсации. Альтернативный путь катализа с образованием фенолята N-ацилтриэтиламмония [1]



представляется маловероятным, поскольку при таком механизме катализический эффект ТЭА должен наблюдаться во всех перечисленных случаях.

Гексаметилфосфортиамид очищали перегонкой в вакууме в токе аргона над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Пирдин сушили над  $\text{KOH}$  и перегоняли над  $\text{CaH}_2$ . Ацетон сушили и перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Пентахлорфенол перекристаллизовывали из бензола, т. пл.  $190$ – $191^\circ$ , что соответствует литературным данным. Адипиновую и изофталевую кислоты использовали без дополнительной очистки. Дихлорангидрид адипиновой кислоты получали взаимодействием кислоты с  $\text{PCl}_3$  и перегоняли в вакууме. Дихлорангидрид изофталевой кислоты (промышленный продукт) использовали без дополнительной очистки.

Ангидрид трифторуксусной кислоты получали по методике, описанной в работе [9], смешением 100 г трифторуксусной кислоты с 87 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Полученный ангидрид отгоняли и перегоняли дважды над свежей порцией  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; т. кип.  $39^\circ$ .

Дициклогексилкарбодиимид очищали перегонкой в вакууме. 4,4'-Диаминодифенилметан очищали перекристаллизацией из воды в присутствии небольших количеств  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , т. пл.  $93^\circ$ , что соответствует литературным данным. Гексаметилидендиамин перегоняли в вакууме в токе аргона.

**Синтез бис-пентахлорфениловых эфиров из дихлорангидридов кислот Б и с-пентахлорфенил адипината.** К раствору 15,99 г (0,06 моля) пентахлорфенола и 4,83 мл (0,06 моля) пиридина в сухом ацетоне (170 мл) при постоянном перемешивании по каплям добавляли 5,49 г (0,03 моля) дихлорангидрида адипиновой кислоты при комнатной температуре в течение 4 час. Реакционную смесь упаривали досуха на роторном испарителе, промывали ледяной водой и сушили. Перекристаллизовывали дважды из смеси хлорбензола с циклогексаном. Получили белое кристаллическое вещество с т. пл.  $191$ – $192^\circ$  (по лит. данным [10] т. пл.  $190^\circ$ ), выход 87%.

**Б и с-пентахлорфенилизофталат.** К раствору 15,99 г (0,06 моля) пентахлорфенола и 4,83 мл (0,06 моля) пиридина в сухом ацетоне (170 мл) при постоянном перемешивании добавляли 6,09 г (0,03 моля) дихлорангидрида изофталевой кислоты. Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 4 час. Реакционную смесь упаривали досуха на роторном испарителе, промывали ледяной водой и сушили. Перекристаллизовывали дважды из хлорбензола. Получили белое кристаллическое вещество с т. пл.  $312$ – $314^\circ$ , выход 81%.

**Синтез бис-пентахлорфениловых эфиров с помощью дициклогексилкарбодиимида.** **Б и с-пентахлорфенил адипинат.** К раствору 1,46 г (0,01 моля) адипиновой кислоты и 6,4 г (0,021 моля) пентахлорфенола (в 25 мл ДМФ) при охлаждении до  $0$ – $5^\circ$  добавляли 4,12 г (0,02 моля) дициклогексилкарбодиимида и перемешивали при этой температуре в течение 30 мин. Затем температуру повышали до комнатной и перемешивание продолжали в течение 3 час. Наблюдалось выпадение белого осадка. К концу реакции к смеси добавили несколько капель уксусной кислоты для удаления непрореагированного дициклогексилкарбодиимида. ДМФ упаривали на роторном испарителе в вакууме. Полученный осадок промывали водой и сушили. Продукт очищали фракционной перекристаллизацией из хлорбензола: вначале весь полученный осадок растворяли в кипящем хлорбензоле, слегка охлаждали, отфильтровывали от выпавшей дициклогексилмочевины и фильтрат помещали в холодильник. Выпавшие белые кристаллы имели т. пл.  $186$ – $187^\circ$ . После повторной перекристаллизации из хлорбензола, т. пл.  $191$ – $192^\circ$ . Выход 62%.

*Бис*-пентахлорфенилизофталат получали аналогично предыдущей методике. После фракционной кристаллизации из хлорбензола продукт был сильно загрязнен, т. пл. 220–225°; после многократной перекристаллизации из хлорбензола, т. пл. 312–314°, выход 20%.

**Синтез *бис*-пентахлорфениловых эфиров с помощью трифторацетатного метода.** *Бис*-пентахлорфенилизофталат. К раствору 22,30 г (0,84 моля) пентахлорфенола в 150 мл этилацетата добавили 6,8 мл (0,084 моля) сухого пиридина и медленно (по каплям) приливали 17,6 г (0,084 моля) трифторуксусного ангидрида. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин., затем добавили 6,8 мл пиридина и 6,97 г (0,042 моля) изофтальевой кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 час. при перемешивании ( $T=40^\circ$ ). Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха, объединенный осадок промывали ледяной водой, этанолом и сушили. Получили 29,5 г (98%) сырого продукта, т. пл. 290–297°. После перекристаллизации из хлорбензола, т. пл. 312–314°, выход 90%.

*Бис*-пентахлорфенилдицинат получали аналогично предыдущей методике. Выход сырого продукта 27,01 г (90%). После перекристаллизации из этил-ацетата, затем из хлорбензола, т. пл. 191–192°, выход 81,5%.

**Синтез полiamидов (общая методика).** 0,003 моля диамина в токе аргона растворяли в 5 мл ГМФА, затем при непрерывном перемешивании добавляли 0,003 моля активированного диэфира дикарбоновой кислоты (в случае необходимости в раствор вводили ТЭА). Реакционную смесь нагревали до необходимой температуры (таблица) и выдерживали в течение 8 час. при постоянном перемешивании. Из реакционных растворов полимеры выделяли осаждением в воду, отфильтровывали, тщательно промывали водой, экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслетта и сушили.

**Комплекс ГМДА с пентахлорфенолом.** К раствору ГМДА в ГМФА (0,6 моль/л) добавляли пентахлорфенол (из расчета 2 моля фенола на моль ГМДА) и помещали в холодильник. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, тщательно промывали эфиром и сушили, т. пл. 157–158°. Данные элементного анализа отвечают структуре  $\text{2C}_6\text{Cl}_5\text{OH}\cdot\text{GMDA}\cdot2\text{GMA}$ . Вычислено для  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{O}_4$ , %: C 35,74; H 5,36; N 11,12; Cl 35,2; P 6,1. Найдено, %: C 35,67; H 5,54; N 11,36; Cl 36,3; P 6,02.

Институт физиологии  
АН ГрузССР

Поступила в редакцию  
2 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Overberger, J. Sebenda, J. Pohymer Sci., 7, A-1, 2875, 1969.
2. N. Ogata, K. Sanui, K. Yijima, J. Polymer Sci., Polymer Chem., Ed., 11, 1095, 1973.
3. N. Ogata, K. Sanui, Y. Kayama, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 1523, 1977.
4. J. A. Farrington, P. J. Hextall, G. W. Kenner, J. M. Turner, J. Chem. Soc., 1957, 1407.
5. J. Pless, R. A. Boissonnas, Helv. chim. acta, 46, 1609, 1963.
6. J. Kavacs, R. Giannotti, A. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2282, 1966.
7. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакцион. способн. органич. соед., 8, 681, 1971.
8. А. Альберт, Е. Сержент, Константы диссоциации кислот и оснований, «Химия», 1964.
9. E. J. Borne, M. Stacey, J. C. Tatlow, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., 1949, 2976.
10. R. M. Ismail, J. prakt. Chem., 312, 389, 1970.

#### USING OF THE ACTIVATED *BIS*-PENTACHLOROPHENYL ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS FOR THE SYNTHESIS OF POLYAMIDES

Katzarava R. D., Kuntshulta D. P., Avalishvili L. M.,  
Andronikashvili G. G., Zaalistashvili M. M.

#### Summary

The possibility of the synthesis of high-molecular polyamides by using of activated *bis*-pentachlorophenyl esters of dicarboxilic acids in conditions of the low-temperature polycondensation has been studied. The polyamides with  $\eta_r=0.31-1.04 \text{ dl/g}$  were obtained. It was shown, that the reaction of polycondensation is catalyzed by the tertiary amine, while the esters mentioned above react only with aliphatic diamine. It was found, that in the hexamethyl phosphotriamide solution pentachlorophenol does not react with aromatic diamine, but forms the stable complex with aliphatic diamine. The method of the synthesis of activated *bis*-pentachlorophenyl esters immediately from the dicarboxilic acids and pentachlorophenol by the action of dicyclohexyl carboimide or trifluoroacetiloxide are proposed.