

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ
АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ**

**Новиков С. С., Хардин А. П., Выгодский Я. С.,
Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С.,
Бакумова В. Н.**

Ранее были синтезированы ПАК и полиимиды на основе диаминов ряда адамантана и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот [1, 2], а также диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и ароматических диаминов. С целью улучшения растворимости ПАК и

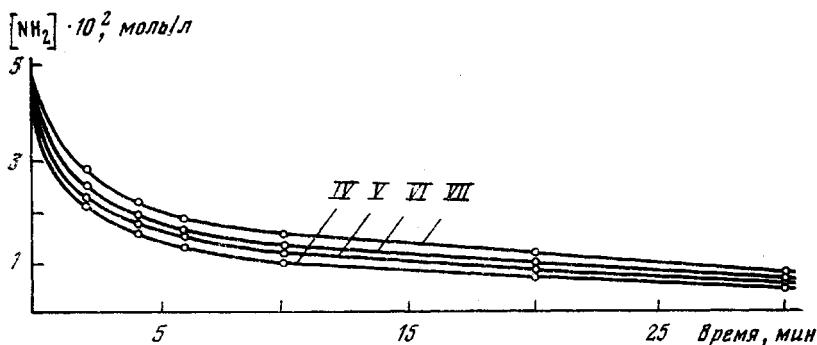


Рис. 1. Изменение во времени концентрации аминогрупп при реакции диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида с диаминами IV–VII в N-МП при концентрации исходных веществ $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 25°

повышения их молекулярной массы синтез осуществляли в среде аprotонный растворитель + хлористый калий [3]. Количественной оценки реакционной способности исходных соединений в указанных превращениях сделано не было.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики образования ПАК на основе 1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантана, а для сравнения 1,1-бис-(4'-аминофенил)циклогексана, бис-(4'-аминофенил)метана, 4,4'-диаминодифенилоксида и диангидридов 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана, 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида, 3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-фталида, выявлению влияния неорганической добавки, а также оценке вклада адамантана в реакционную способность исходных соединений.

В табл. 1 приведены исходные вещества, способы их очистки, pK_a аминов и величины их мольных экстинкций ($\lambda=440$ нм).

В качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон (N-МП). Исследование кинетики проводили в соответствии с ранее описанной методикой [4]. За кинетикой реакции ацилированияmono- и диаминов диангидридами тетракарбоновых кислот следили по изменению концентрации аминогрупп (рис. 1). На приборе «Spektrotom 400» регистрировали изменение оптической плотности полосы 440 нм, отвечающей продукту взаимодействия аминогруппы с индикатором [5].

Как отмечали ранее [6], реакция образования ПАК является обратимой, что наиболее заметно проявляется при высоких температурах. Поэтому расчет констант образования ПАК проводили как для обратимой реакции второго порядка. Значения величин констант образования ПАК при различных температурах приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что в порядке убывания реакционной способности диангидриды тетракарбоновых кислот можно расположить в ряд: I>II>III, а диамины образуют следующий ряд: IV>V>VI>VIII.

Таблица 1

Исходные вещества, их свойства и способы очистки *

Обозна- чение соеди- нений	Соединение	Т. пл., °C	Мольные экс- тинкции аминов при $\lambda=440 \text{ нм}$, $\epsilon \cdot 10^4, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{см}$	Основность аминов в нитрометане, 25° **		Способ очистки
				pK _{a1}	pK _{a2}	
I	Диангидрид 3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил) фталида	260–261				Возгонка при $280^\circ/10^{-3} \text{ тор}$
II	Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида	228–229				Возгонка при $260^\circ/10^{-3} \text{ тор}$
III	Диангидрид 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантан	237–238				—
IV	1,3-Бис-(4'-аминофенил) адамантан	174–175	1,77	10,28	9,70	Возгонка при $240^\circ/10^{-3} \text{ тор}$
V	4,4'-Диаминодифенилоксид	193–195	1,67	9,97	8,64	Перекристаллизация из воды
VI	Бис-(4'-аминофенил) метан	92–93	1,43	9,87	9,22	Перекристаллизация из воды (дважды)
VII	1,1-Бис-(4'-аминофенил) циклогексан	117–118	1,58	8,78	9,93	Перекристаллизация из <i>n</i> -гептана
VIII	1-(4'-Аминофенил) адамантан	107–108	1,49	9,76	—	Возгонка при $160^\circ/1 \text{ тор}$
IX	1-(4'-Аминофенил) адамантилоксид	164–165	1,33	—	—	Возгонка при $160^\circ/1 \text{ тор}$
X	4-Толуидин	44–45	1,14	9,80	—	Перегонка при $82–82,5^\circ/10 \text{ тор}$

* Очищенные указанными способами вещества имели константы, соответствующие литературным данным.

** Соединения V, VI, VII — [8]; X — [9].

Таблица 2

Значения констант скоростей образования ПАК *(Концентрация исходных веществ в N-МП 0,025 моль/л)

Диамин	Значения $k, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ для диангидридов							
	I		II			III		
	15°	25°	15°	25°	45°	15°	25°	
IV	0,15±0,01	0,25±0,02	0,100±0,010	0,160±0,010	0,28±0,02	0,033±0,002	0,040±0,004	
V	0,13±0,01	0,22±0,02	0,085±0,005	0,110±0,010	0,18±0,02	0,028±0,002	0,030±0,003	
VI	0,12±0,01	0,16±0,01	0,075±0,005	0,090±0,005	0,17±0,01	0,018±0,002	0,028±0,002	
VII	0,11±0,01	0,15±0,01	0,055±0,005	0,075±0,005	0,15±0,01	0,016±0,001	0,024±0,002	

* Значения констант скоростей реакций при 25° для модельныхmonoаминов: II+VIII — $k=0,16\pm0,01$; II+IX — $k=0,15\pm0,01$; II+X — $k=0,14\pm0,01 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$.

Низкая константа скорости взаимодействия диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и высокая реакционная способность 1,3-бис-(4'-аминофенил) адамантана в процессе образования ПАК связаны с большим электронодонорным эффектом адамантильного радикала. Значения σ констант для *n*-адамантанильной кислоты и *n*-метилбензойной кислоты составляют соответственно -0,246 и -0,140 [7].

При сопоставлении констант скоростей реакции образования ПАК (табл. 2) с pK_a диаминов (табл. 1) видно, что с увеличением основности выбранного диамина его реакционная способность возрастает. Так, более основному 1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантану соответствуют наибольшие значения констант скоростей реакции.

Исследование температурной зависимости констант скоростей реакций диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида с диаминами IV—VII в N-МП показало, что эта реакция подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2) и вне зависимости от исходного диамина значения величин энергий активации реакций образования ПАК близки между собой: $E=5,9\pm0,2$ ккал/моль.

Для исследования кинетики образования модельных амидокислот нами были использованы диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и моноамины VIII—X. Сопоставление данных табл. 2 с pK_a моноаминов (табл. 1) свидетельствует о том, что величины констант скоростей этих реакций коррелируют со значениями pK_a исходных моноаминов и практически одинаковы как для моно-, так и для соответствующих диаминов (табл. 2); следовательно, адамантансодержащие моноамины можно использовать как модельные соединения для изучения кинетики реакций образования ПАК.

Известно, что для получения ароматических полiamидов с высокими значениями приведенной вязкости [10], а также растворимых ПАК [3] и полиаминоамидокислот [11] было успешно использовано введение в реакционную среду неорганической соли.

С целью количественной оценки влияния неорганической добавки на реакционную способность диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот в реакции образования ПАК нами были определены константы скоростей этих реакций в присутствии LiCl при концентрации последнего от 0,5 до 5 молей на моль исходных веществ (табл. 3). Сопоставление данных табл. 2 и 3 свидетельствует о том, что в присутствии LiCl константы скоростей реакций образования ПАК увеличиваются в 5—5,5 раз.

Таблица 3

Константы скорости реакции образования ПАК в присутствии LiCl
(Концентрация исходных веществ в N-МП 0,025 моль/л, 25°)

Исходные вещества	LiCl, моль/моль исходных веществ	k^{25° , л/моль·сек	Исходные вещества	LiCl, моль/моль исходных веществ	k^{25° , л/моль·сек
IV+II	1,0	$0,80\pm0,04$	V+III	1,0	$0,15\pm0,03$
V+II	1,0	$0,62\pm0,04$	То же	1,5	$0,17\pm0,04$
V+III	0,5	$0,11\pm0,03$	»	1,7	$0,13\pm0,03$
			»	5,0	$0,12\pm0,03$

Волгоградский политехнический институт

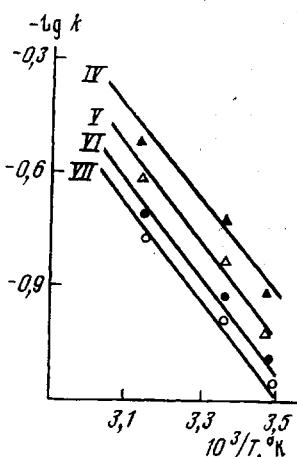


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от обратной температуры для реакции диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида с диаминами IV—VII в N-МП

Поступила в редакцию
18 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., *Б16*, 155, 1974.
 2. С. С. Новиков, А. П. Хардин, С. С. Радченко, И. А. Новаков, В. В. Першин, Высокомолек. соед., *Б18*, 35, 1976.
 3. С. С. Новиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., *А18*, 1146, 1976.
 4. Я. С. Выгодский, Т. Н. Спиринова, П. П. Нечаев, Л. И. Чудина, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., *А19*, 1516, 1977.
 5. П. П. Нечаев, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1975.
 6. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., *А13*, 1863, 1971.
 7. T. J. Broxton, G. Capper, L. W. Deady, R. D. Topson, J. Chem. Soc., Perkin, 1972, 1237.
 8. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакц. способн. органич. соед., *8*, 68, 1971.
 9. Б. А. Королев, М. А. Мальцева, А. И. Тарасов, В. А. Васнеев, Ж. общ. химии, *44*, 86, 1974.
 10. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., *Б10*, 111, 1963.
 11. С. И. Белых, Э. Ф. Зимбовская, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., *А14*, 1215, 1972.
-