

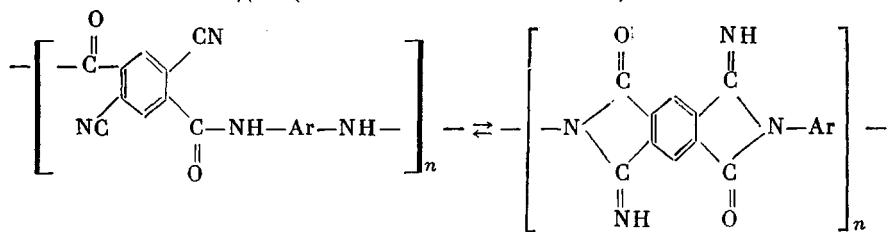
УДК 541.64:542.952.1

## ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИЦИАНАМИДОВ

*Тадевосян С. Г., Вознесенская Н. Н., Васильева И. В.,  
Телегин Э. Н., Праведников А. Н.*

Поликонденсацией 2,5-дицианотерефталоилхлорида с ароматическими диаминами синтезированы полицианамиды и исследована кинетика и механизм их изомеризационной циклизации в полииминоимиды в растворе и в твердой фазе. Обнаружено, что циклизация в растворе полицианамидов и модельного о-цианобензилида является обратимой реакцией первого порядка. Определены константы равновесия при различных температурах и рассчитаны термодинамические параметры реакции. Механизм изомеризации в растворе обсужден в рамках общего основного катализа. Лимитирующей стадией процесса является перенос протона от амидной к нитрильной группе. Предложенный механизм хорошо согласуется с экспериментальными результатами по влиянию природы катализатора и остатка диамина на скорость изомеризации о-цианобензилида и циклизации полицианамидов соответственно. В отличие от циклизации в растворе циклизация полицианамидов в твердой фазе подчиняется уравнению реакции первого порядка лишь на начальной стадии, а с ростом степени превращения константа скорости уменьшается. Этот результат объясняется увеличением жесткости системы в процессе циклизации.

Ранее нами было показано [1], что полицианамиды (ПЦА), полученные низкотемпературной поликонденсацией 2,5-дицианотерефталоилхлорида с ароматическими диаминами, подвергаются термической изомеризационной циклизации с образованием нового класса термостойких полимеров — полииминоимидов (значения  $\Delta G$  см. в табл. 1).



Полимеры обладают высокой термостойкостью и хорошими механическими свойствами [1] и в отличие от других полигетероариленов, синтезируемых двухстадийным методом, циклизуются без выделения летучих продуктов, что особенно важно при получении массивных полимерных материалов. Так как свойства полигетероариленов существенно зависят от полноты циклизации [2, 3], то изучение этой важной стадии синтеза полигетероариленов представляет несомненный интерес. В настоящей работе исследованы равновесие и кинетика изомеризационной циклизации ПЦА и модельного о-цианобензилида (ЦБА) в твердой фазе и в растворе и высказаны предположения о механизме этой реакции.

**Исходные соединения.** Диамины, используемые для синтеза ПЦА, очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей и сублимацией в вакууме. Температуры плавления диаминов совпадали с литературными значениями. Растворимый полииминоимид получали на основе 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида, который синтезировали по методике [4] (т. пл. 204°). 2,5-Дицианотерефталоилхлорид получен по методике [1]. Модельный ЦБА синтезировали взаимодействием о-цианобензоилхлори-

Таблица 1

## Строение ПЦА и константы скорости циклизации в растворе в МП и в твердой фазе при 120°

Обозначение полимера	Строение остатка диамина	$\eta_{\text{лог}}$	$pK_{a_1}$ [6]	Константа скорости $k \cdot 10^4$ , $\text{с}^{-1}$	
				в растворе	в твердой фазе
ПЦА-ФДА		0,55	4,88	1,61	40
ПЦА-О		1,45	4,75	1,55	11
ПЦА-М		0,50	4,68	1,53	17
ПЦА-ОО		1,32	4,63	1,49	-
ПЦА-С		0,60	4,03	1,17	21
ПЦА-Ф		0,58	3,38	1,96	-
ПЦА-Б		0,46	2,6 *	2,37	-
ПЦА- <i>n</i> -СФ		0,21	2,03	3,06	-
ПЦА- <i>m</i> -СФ		0,19	-	3,03	-

\* Рассчитано из данных работ [6] и [7].

да с анилином [1]. Вещество тщательно отмывали от следов HCl и дважды перекристаллизовывали из бензола. Найдено — 12,5; 12,86% N. Вычислено — 12,58% N (т. пл. 152—153° с разложением). 3-Имино-2-фенилизоиндолинон (ИФИ) получали термической изомеризацией ЦБА в расплаве при 150°. Выход количественный, т. пл. 148—149,5° (бензол-гептан, 1 : 1) [1].

Третичные амины, используемые в качестве катализаторов изомеризации ЦБА, перегоняли в вакууме над твердой щелочью или металлическим натрием. Растворители очищали известными методами.

Поликонденсацию 2,5-дицианотерефталоилхлорида с диаминами проводили при температуре 0—20° в среде амидных растворителей или в тетраметиленсульфоне в присутствии N-метилпирролидона (МП) в качестве акцептора HCl. Суммарная концентрация мономеров составляла 0,2 M. Логарифмическую вязкость 0,5%-ных растворов ПЦА в МП измеряли при 25°, значения вязкости и строение изученных ПЦА приведены в табл. 1. Из реакционных растворов ПЦА при температуре 50—60° в токе аргона отливали пленки, которые использовали для исследования кинетики циклизации ПЦА в твердом состоянии.

Изомеризацию ПЦА в пленках проводили в атмосфере аргона в специально сконструированной печи с небольшим зазором, что позволило сократить продолжительность нагревания пленок до заданной температуры до 5 с. Использовали пленки толщиной  $\leq 10 \text{ мкм}$ , которые перед циклизацией экстрагировали кипящим бензолом в течение 15 час и сушили в высоком вакууме при 80° 20 час для удаления остатков растворителя.

Для изучения кинетики изомеризации ПЦА реакционные растворы ПЦА и МП, полученные при поликонденсации и содержащие HCl, нагревали в интервале температур 120—145°. Все полимеры, кроме ПЦА-Ф (табл. 1), в качестве циклизации выпадали в осадок при степени превращения 15—20%. Полиминоимид из ПЦП-Ф был полностью растворим до 100%-ной степени циклизации. Кинетику изомеризации модельного ЦБА изучали в массе или в различных растворителях (концентрация раствора 0,25 моль/л). За кинетикой циклизации во всех случаях следили по изменению интенсивности полосы поглощения CN-группы при  $2230 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах раствор-

ров или пленок. Константу скорости рассчитывали по уравнению обратимой реакции первого порядка

$$kt=2,3 \frac{D_0-D_{\text{равн}}}{D_0} \cdot \lg \frac{D_0-D_{\text{равн}}}{D-D_{\text{равн}}},$$

где  $D_0$  и  $D$  – оптическая плотность исходного и прогретого в течение  $t_c$  растворов при  $2230 \text{ см}^{-1}$ ,  $D_{\text{равн}}$  – равновесная оптическая плотность.  $D_{\text{равн}}$  определяли при прогревании растворов ЦБА (прямая реакция) или ИФИ (обратная реакция) при различных температурах до установления равновесия. В ряде опытов константу равновесия определяли по методу [5] путем раздельного проведения прямой и обратной реакций в течение равных промежутков времени. Для определения констант равновесия циклизации ПЦА использовали полностью растворимый полииминоимид на основе 2,2-бис-(4-аминофенил)фталида. Полииминоимид растворяли в МП, содержащем 2% LiCl, и раствор нагревали в интервале температур  $20-100^\circ$  до равновесного значения интенсивности полосы CN-группы при каждой температуре. Затем раствор оставляли на 1 сутки при комнатной температуре (при этом устанавливалась исходная величина интенсивности CN-полосы) и снова нагревали в тех же условиях до достижения равновесия. Как в кинетических опытах, так и при определении констант равновесия реакцию в отобранных пробах останавливали добавлением двух-трех капель 4%-ного раствора *n*-толуолсульфокислоты в соответствующем растворителе. ИК-спектры полимерных пленок и растворов записывали на спектрометре UR-10, для растворов использовали кюветы из флюорита, толщина слоя 0,25 мм. Обработку экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ.

Циклизация ПЦА в твердой фазе протекает подобно циклизации других форполимеров амидного типа, например полиамидокислот [8] или полиоксиамидов [9]: наблюдается заметное понижение скорости реакции задолго до полного исчерпания реакционноспособных групп в полимере (рис. 1). Обычно это явление связывают с повышением жесткости полимерных цепей при циклизации, приводящей к повышению температуры стеклования полимера выше температуры реакции. В работе [10] показано, что при достижении определенной степени циклизации полиамидокислота переходит в стеклообразное состояние, и скорость процесса при этом резко уменьшается. Для продолжения реакции полимер необходимо нагреть выше температуры стеклования, т. е. следует ожидать ступенчатого протекания реакции. Ступенчатый характер циклизации обнаружен нами на ряде ПЦА. Так, при последовательном нагревании пленки ПЦА-О при температурах  $140, 190, 240$  и  $290^\circ$  максимальная степень циклизации составляет 30, 45, 53 и 73% соответственно. Обработка кинетических кривых, приведенных на рис. 1, по уравнению реакции первого порядка показала, что константа скорости сохраняет постоянное значение лишь на начальных стадиях процесса, а затем начинает уменьшаться. Значения констант скоростей циклизации некоторых ПЦА при  $120^\circ$  приведены в табл. 1. Из температурной зависимости констант рассчитаны энергии активации циклизации, которые для начальных стадий реакции составляют 17, 18, 20 и 24 ккал/моль для ПЦА-М, ПЦА-ФДА, ПЦА-О и ПЦА-С соответственно.

Особенности циклизации ПЦА в твердой фазе, в частности явление «запределивания» кинетических кривых, ограничивают возможности более глубокого исследования механизма процесса. Поэтому в дальнейшем эту реакцию мы изучали в растворе на примере изомеризации модельного ЦБА и некоторых ПЦА. Исследование изомеризации ЦБА в различных растворителях позволило установить равновесный характер этой реакции. Так, при растворении ЦБА или его циклического изомера ИФИ в МП при комнатной температуре образуется равновесная смесь обоих продуктов ( $K_{\text{равн}}=17,4$ ). В табл. 2 приведены термодинамические параметры изомеризации ЦБА, рассчитанные из температурной зависимости констант равновесия. Из табл. 2 видно, что природа растворителя оказывает существенное влияние на положение равновесия, обусловленное, очевидно, различной степенью сольватации исходного и конечного продуктов различными растворителями. Равновесный характер изомеризационной циклизации ПЦА мы исследовали на ПЦА-Ф, образующем при циклизации

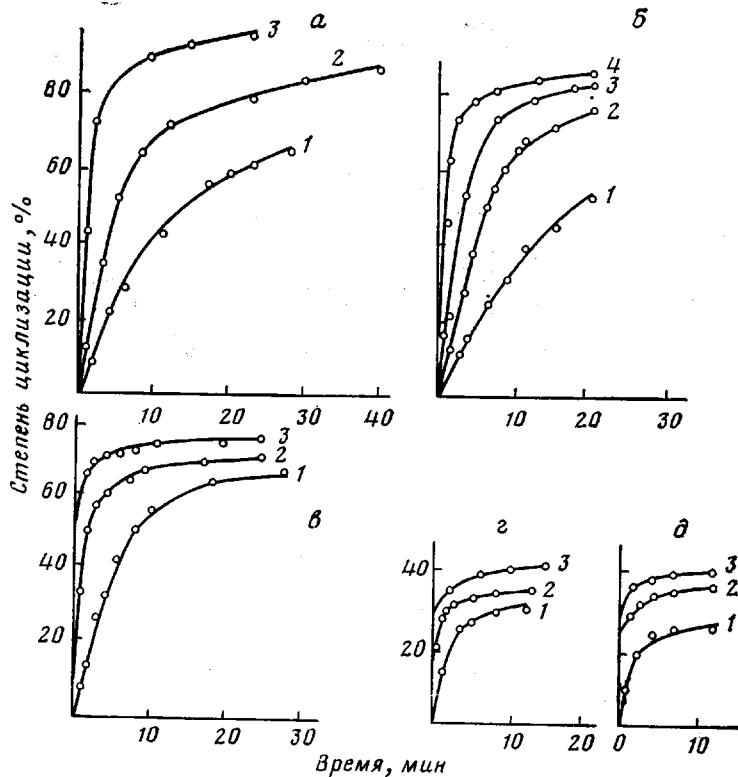


Рис. 1. Кинетические кривые изомеризационной циклизации ППА в пленках:  
 а: ППА-С (1 — 110, 2 — 120, 3 — 145°); б: ППА-ФДА (1 — 100, 2 — 110, 3 — 125, 4 — 150°); в: ППА-М (1 — 120, 2 — 150, 3 — 165°); г: ППА-О (1 — 140, 2 — 182, 3 — 200°);  
 д: ППА-ОО (1 — 150, 2 — 180, 3 — 220°)

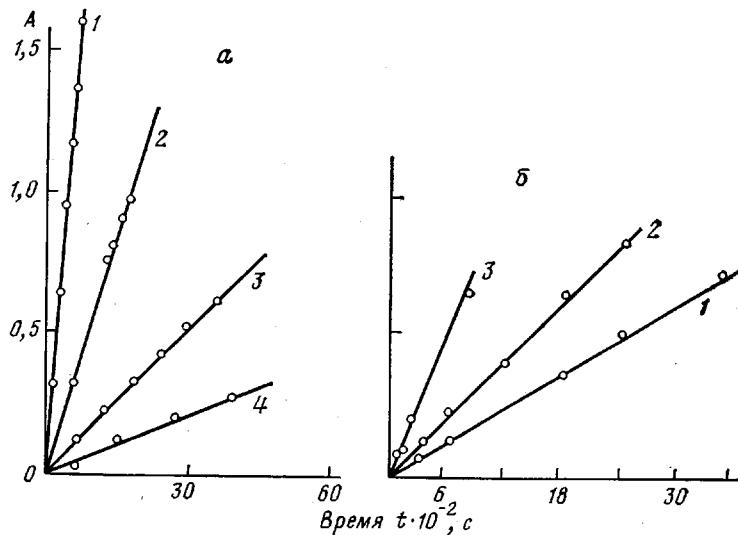


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых изомеризации ЦБА (а) и ППА (б) в растворе:  
 а: 1 — МП, -11,5°; 2 — ДМСО, 38°; 3 — ДМАА, 43°; 4 — ГМФА, 97°; б: МП+HCl, 120° (1),  
 133° (2) и 145° (3);  $A = 2,3 \frac{D_0 - D_{\text{равн}}}{D_0} \lg \frac{D_0 - D_{\text{равн}}}{D - D_{\text{равн}}}$

Таблица 2

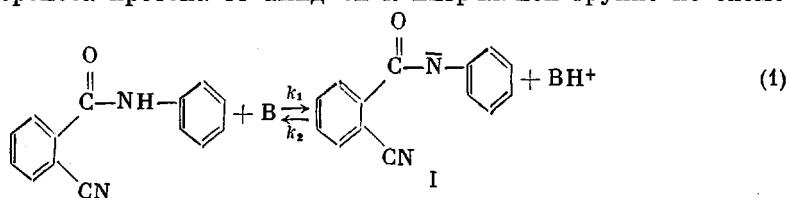
**Термодинамические параметры изомеризации ЦБА и ПЦА-Ф  
при комнатной температуре**

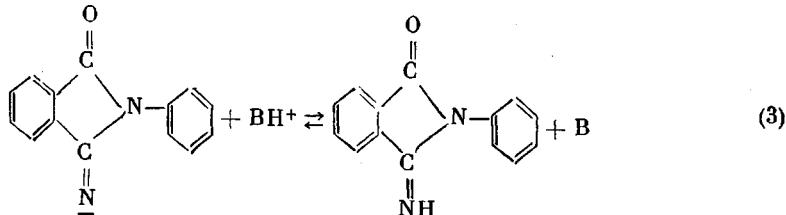
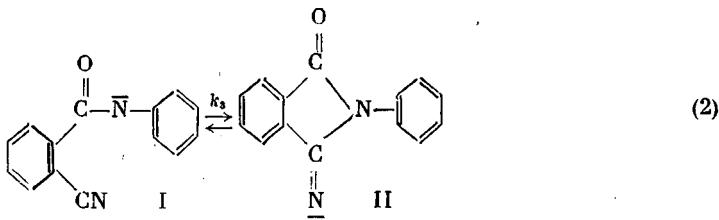
Соединение	Растворитель	$K_{\text{равн}}$	$\Delta G, \text{ ккал/моль}$	$\Delta H, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S, \text{ э.ед}$
ЦВА	ДМСО	38	-2,16	-3,4	4,2
	МП	17,4	-1,70	-1,7	0
	ДМАА	6,6	-1,12	-0,94	-0,6
	ГМФА *	2,8	-0,62	-2,0	-4,7
ПЦА-Ф	МП + 2% LiCl	8,4	-1,30	-0,98	-0,82

\* Гексаметилфосфоамил.

растворимый в амидных растворителях полииминоимид. Измерение константы равновесия в интервале температур 20–100° позволило определить термодинамические параметры этой реакции, которые также приведены в табл. 2. Близость параметров для модельного соединения и ПЦА показывает, что реакция изомеризации ЦБА хорошо моделирует циклизацию ПЦА в растворе. Интересно отметить, что циклизация ПЦА-Ф в растворе в присутствии HCl практически необратима. Так, нагревание поликонденсационного раствора этого полимера в DMAA или МП при 150° в течение 1 часа приводит к полному превращению его в полииминоимид. Возможно, это обусловлено связыванием HCl иминогруппами, которые обладают заметной основностью [11]. На сравнительно высокую основность этих групп указывает также легкость их ацилирования уксусным ангидрилом [12].

Изучение кинетики циклизации модельного ЦБА и ПЦА-Ф в растворе показало, что изомеризация этих соединений протекает по реакции первого порядка до глубоких степеней превращения (рис. 2). Природа растворителя оказывает такое сильное влияние на скорость изомеризации ЦБА, что не удается измерить скорость реакции при одной и той же температуре в различных растворителях. Энергия активации изомеризации ЦБА в МП, ДМСО, DMA и ГМФА составляет 9,9; 13,0; 16,0 и 18,5 ккал/моль соответственно, а циклизация ПЦА-Ф и ПЦА-ФДА в МП – 13,3 и 10,4 ккал/моль. Как и следовало ожидать [13], между скоростью изомеризации и каким-либо одним свойством растворителя не наблюдается количественной корреляции, хотя, по-видимому, основность играет решающую роль. В растворителях кислого характера (тетрахлорэтан, сульфолан, нитробензол) реакция практически не идет. Для выяснения механизма изомеризации ЦБА исследовали влияние различных добавок на скорость реакции. Было обнаружено, что основания (третичные амины, гидроокиси и карбонаты щелочных металлов) заметно ускоряют изомеризацию, тогда как кислоты замедляют ее вплоть до полного ингибиования. Наблюдается линейная зависимость между концентрацией добавки и скоростью реакции, что указывает на участие добавки в лимитирующей стадии процесса. Очевидно, что влияние добавок не обусловлено взаимодействием их с нитрильной группой, так как в этом случае следовало ожидать ускорения реакции кислотами и замедления основаниями. Следовательно, можно предположить, что каталитическое действие оснований заключается в облегчении переноса протона от амидной к нитрильной группе по схеме



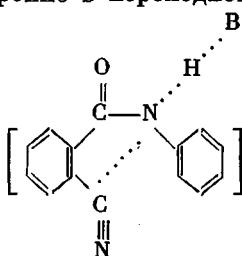


Так как анион I является очень сильным основанием, то равновесие реакции (1) сильно смещено влево, т. е.  $k_2 \gg k_1$ . Если предположить, что также  $k_2 > k_3$ , то эффективная константа скорости изомеризации будет определяться выражением  $k_{\text{ф}} = K_{\text{равн}} \cdot k_3$ , т. е. константой равновесия образования аниона I, иными словами, NH-кислотностью ЦБА и скоростью присоединения этого аниона к нитрильной группе. Проведенное нами изучение NH-кислотности замещенных бензанилидов [14] показало, что кислотность ЦБА достаточно велика, следовательно, протекание реакции по предложенной схеме вполне вероятно. Подтверждением этой схемы служит также обнаруженная нами линейная зависимость константы скорости изомеризации ЦБА от  $pK_a$  катализатора (рис. 3). Зависимость описывается корреляционным уравнением

$$\lg k_{3\Phi} = 0,54 \text{pK}_a - 6,80; r=0,999, s=0,033$$

Исследованные растворители, очевидно, также выступают в качестве катализаторов. Подтверждением катализа растворителем служит тот факт, что в растворителях основного типа заметной каталитической активностью обладают лишь сильные основания, например трибутиламин, а слабые основания (пиридин) эффективны лишь в растворителях кислого характера, например в сульфолане. Замедляющее действие кислот с точки зрения предложенного механизма можно объяснить смещением равновесия (1) влево, приводящим к понижению концентрации аниона I.

Следует отметить, что предложенный механизм кинетически неотличим от механизма, по которому перенос протона и образование новой CN-связи протекают синхронно в переходном комплексе типа



Можно ожидать, что вероятность этого механизма будет повышаться при проведении реакции в присутствии слабых оснований или в чистых растворителях основного типа. В пользу этого свидетельствует образование водородных связей между NH-группой ЦБА и амидными растворителями, обнаруженное нами по смещению полосы поглощения NH-связей на  $135-160 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах раствора ЦБА в тетрахлорэтане при добавлении небольших количеств (10%) амидных растворителей.

С целью проверки справедливости предложенного механизма мы исследовали циклизацию ПЦА, отличающихся строением диамина. Реакцию проводили в реакционном растворе, содержащем  $\text{HCl}^*$ , до 15–20% -ной степени превращения, так как при более высокой конверсии все полимеры, кроме ПЦА-Ф, выпадали в осадок. Как и следовало ожидать, циклизация всех ПЦА протекает по реакции первого порядка (рис. 4). В табл. 1 приведены значения констант скоростей изомеризации ПЦА в МП при 120°, рассчитанные из данных рис. 4. Сравнение полученных данных показывает, что ПЦА на основе диаминов с близкими значениями основности

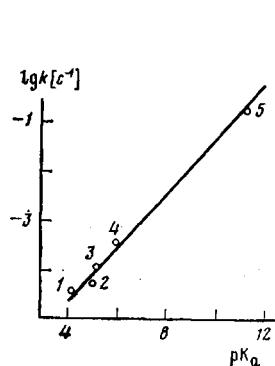


Рис. 3

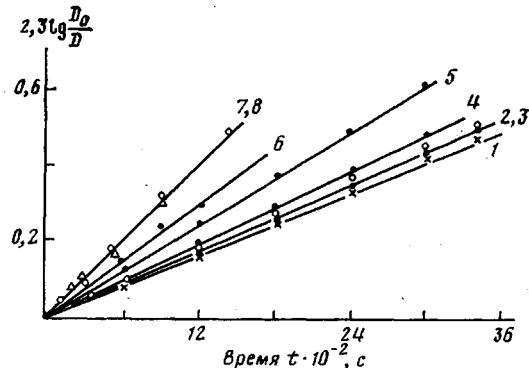


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости изомеризации ЦБА от  $pK_a$  катализатора в сульфолане при 150°:

1 — а,  $\alpha'$ -дипиридинил, 2 — хинолин, 3 — пиридин, 4 —  $\alpha$ -пиколин, 5 — пиперидин. Значения  $pK_a$  взяты из работы [15]

Рис. 4. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых изомеризации ПЦА в МП+HCl при 120°  
Здесь и на рис. 5 1 — ПЦА-ОО, 2 — ПЦА-М, 3 — ПЦА-О, 4 — ПЦА-ФДА, 5 — ПЦА-Ф, 6 — ПЦА-Б, 7 — ПЦА-*n*-СФ, 8 — ПЦА-*m*-СФ

Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости изомеризационной циклизации ПЦА в МП при 120° от  $pK_a$  диамина

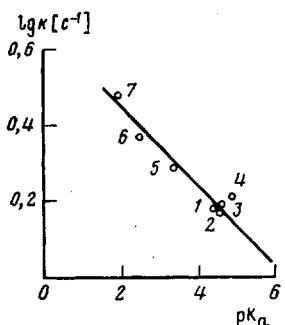


Рис. 5

имеют близкие константы скорости циклизации. Введение в цепь полимера остатков более кислых диаминов приводит к заметному увеличению значения константы, причем наблюдается удовлетворительная линейная зависимость между логарифмом константы скорости и  $pK_a$  диамина (рис. 5). Этот результат находится в соответствии с предложенным механизмом реакции: электроноакцепторные группы в остатке диамина должны облегчить перенос протона от амидной к нитрильной группе.

В отличие от циклизации в растворе циклизация в твердой фазе ПЦА на основе диаминов с близкими значениями  $pK_a$  протекает с различной скоростью (табл. 1). Так, константа скорости циклизации ПЦА-О почти в 4 раза ниже константы циклизации ПЦА-ФДА и 2 раза ПЦА-М и ПЦА-С. Это указывает на то, что в твердой фазе структурные факторы оказывают существенное влияние на циклизацию. Предварительные данные показали, что кристаллические ПЦА (ПЦА-О, ПЦА-ОО) изомеризуются медленнее аморфных (ПЦА-С, ПЦА-М), однако необходимы дополнительные структурные исследования для более глубокого понимания закономерностей изомеризационной циклизации ПЦА в твердой фазе.

\* Принейтрализации растворов гидроокисью лития или третичными аминами реакция протекает с очень высокой скоростью, неудобной для измерения.

Таким образом, изучение кинетики изомеризационной циклизации ПЦА и модельного ЦБА в растворе показало, что эта реакция является обратимой реакцией первого порядка, представляющей собой катализируемую основаниями внутримолекулярную нуклеофильную атаку атома азота амидной группы на нитрильную группу. Циклизация ПЦА в твердой фазе осложняется изменением жесткости полимерных цепей при циклизации, а также структурными факторами.

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

Поступила в редакцию  
6 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН ССР, 201, 850, 1971.
2. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
3. В. В. Коршак, Разновенность полимеров, «Наука», 1978.
4. M. H. Hubacher, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5885, 1951.
5. J. C. H. Chem, W. D. Hunstman, J. Phys. Chem., 75, 430, 1971.
6. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакционная способность органических соединений, 8, 681, 1971.
7. И. Багиров, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Высокомолек. соед., A20, 1036, 1978.
8. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, E. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 681, 1966.
9. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., A15, 349, 1973.
10. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
11. К. Райд, Курс физической органической химии, Изд-во иностр. лит., 1972.
12. Н. Н. Вознесенская, А. Н. Флерова, Е. Л. Зайцева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B20, 196, 1978.
13. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967, гл. XIV.
14. Э. С. Петров, Э. Н. Телешов, С. Г. Тадевосян, Н. Н. Шелганова, А. Н. Праведникова, А. И. Шатенштейн, Ж. органич. химии, 13, 568, 1977.
15. D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, London, 1965.

---

#### ISOMERIZATION CYCLIZATION OF POLYCYANOAMIDES

Tadevosyan S. G., Voznesenskaya N. N., Vasil'eva I. V.,  
Teleshov E. N., Pravednikov A. N.

#### Summary

Polycyanoamides have been synthesized by polycondensation of 2,5-dicyanoterephthaloyl chloride with aromatic diamines, and kinetics and mechanism of their isomerizational cyclization to the polyiminoimides in solution and in a solid phase have been studied. It was found that the cyclization of polycyanoamides and model compound, *o*-cyanobenzoanilide (CBA) in solution is a reversible reaction of the first order. The equilibrium constants at various temperatures and thermodynamical parameters of the reaction were calculated. The limiting stage of the process is the proton transfer from amide to nitrile group. The mechanism proposed is in agreement with experimental results on the influence of the catalyst nature on the CBA isomerization rate and diamine fragment on the polycyanoamides cyclization rate. Unlike the cyclization in solution this reaction in the solid phase is of the first order only on initial stage, and the rate constant is decreased with increase of conversion. This result is explained by the increase of the rigidity of the system during the cyclization.

---