

УДК 541(64+128)

**О МЕХАНИЗМЕ АМИДНОГО КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ**

**Жубанов Е. А., Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш.,  
Кудайкулова С. К.**

На основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и криометрического титрования на модельных соединениях предложен механизм катализа амидами карбоновых кислот реакции полиацетилирования ароматических диаминов ангидридами алициклических тетракарбоновых кислот.

В последние годы перспективы развития химии термостойких полигетероариленов связаны с применением катализаторов в процессе их получения. В предыдущей работе [1] были представлены результаты по изучению реакции образования полииimidов в присутствии азотсодержащих оснований, в частности известных катализаторов реакции ацилирования — третичных аминов [2, 3]. В настоящее время обнаружено, что в классе азотсодержащих оснований весьма эффективными катализаторами реакции образования полииimidов являются амиды карбоновых кислот [4]. В литературе имеются некоторые данные по изучению амидного катализа в различных реакциях [5—7], однако отмечается, что амиды карбоновых кислот неэффективны как катализаторы для реакции с участием ангидридов кислот, и полностью отсутствуют данные по использованию амидов в качестве катализаторов при синтезе полимеров.

В этой связи нами проведено изучение амидного катализа в реакции полиацетилирования.

Тетрагидрофталевый ангидрид (ТГФА) очищали сублимацией в вакууме при остаточном давлении 0,665 Па; т. пл. 376 К.

Малеиновый ангидрид (МА) дважды перегоняли при атмосферном давлении, затем дважды перекристаллизовывали из бензола; т. кип. 470 К, т. пл. 325 К.

*N,N*-диметилбензамид (ДМБА) дважды перегоняли при пониженном давлении; т. кип. 403 К / 1862 Па, т. пл. 313,5 К.

ДМАА, бензол, анилин, фенол очищали согласно методикам [8]; их характеристики соответствовали литературным данным.

Исследование механизма реакции проводили методами криометрического титрования, ИК-, ЯМР-спектроскопии.

Криометрическое титрование осуществляли в криометре известной конструкции [9]. Определение  $T_{\text{пл}}$  растворов осуществляли по методу, описанному в работе [10]. В связи с тем что исследуемые вещества образуют ассоциаты, был применен метод Измайлова, позволяющий учитывать взаимодействие ассоциированных компонентов [11]. Согласно этой методике, предварительно находились факторы ассоциации каждого компонента из графиков зависимостей депрессии температуры замерзания от концентрации  $f_{\text{асс}} = \Sigma n_{\text{эксп}} / \Sigma n_{\text{теор}}$ , где  $n_{\text{эксп}} = \Delta T / K_{\text{кр}}$ ;  $K_{\text{кр}}$  — криоскопическая постоянная растворителя.

Факторы ассоциации исследованных веществ приведены на рис. 1.

Во втором ряду криометрических определений находили депрессии  $T_{\text{пл}}$  растворов изомольных серий. Далее строили диаграммы физико-химического анализа по криометрическим данным. На рис. 2 представлены теоретически рассчитанные и экспериментальные зависимости депрессии температуры замерзания от состава для системы ДМАА+фенол. Состав обра-

зующихся комплексов определяли по максимуму на кривых зависимости выхода комплекса от состава (рис. 3). Выход комплексных соединений рассчитывали по формуле, которая учитывает факторы ассоциации

$$c_{A_nB_m} = \frac{\Delta \Sigma n}{nf_A + mf_B - 1}$$

Для расчетов констант нестойкости был применен графический метод определения концентрации мономеров. На рис. 4 приведен график зависимости теоретического и экспериментального числа частиц, рассчитанных

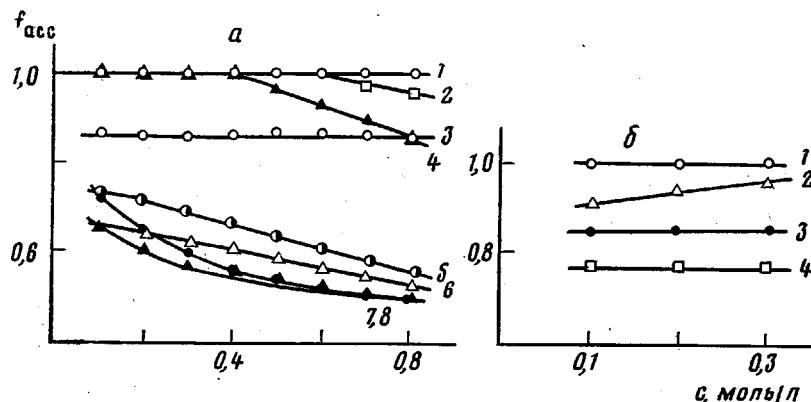


Рис. 1. Факторы ассоциации исходных компонентов в зависимости от их концентрации в бензоле (а) и в феноле (б): а: 1 – DMAA, 2 – DMBA, 3 – MA, 4 – анилин, 5 – фенол + анилин, 6 – фенол, 7 – фенол + DMBA, 8 – фенол + DMMMA; б: 1 – DMAA, 2 – DMBA, 3 – анилин, 4 – ТГФА

из криометрических данных. Разность между отрезками *a* и *b* дает концентрацию мономера  $c_A$  (DMAA). Аналогичный расчет для другого компонента дает концентрацию  $c_B$  (фенола). Зная концентрацию мономеров и выход комплексов, рассчитывали константу нестойкости по формуле

$$K_a = \frac{[A]^n[B]^m}{[A_nB_m]} \quad (1)$$

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне  $(700-3800) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$  в кюветах переменной толщины при  $313 \text{ K}$  и скорости регистрации  $267 \text{ м}^{-1}/\text{с}$ .

ЯМР-спектры снимали на ЯМР-спектрометре «ZKR-60».

Исследование реакции взаимодействия диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами показало, что использование амидов карбоновых кислот в качестве катализаторов реакции позволяет получать растворимые, практически не содержащие амидокислотных фрагментов, полиимиды с  $M=(4-5) \cdot 10^5$ .

В данной работе приведены результаты по изучению механизма образования полиимидов в присутствии амидов кислот.

Методом криометрического титрования была сделана попытка дать количественную характеристику глубины взаимодействия между исследуемыми реагентами. О глубине взаимодействия судили по величинам констант нестойкости образующихся комплексов. В качестве растворителей были выбраны фенол и бензол.

В связи с тем что применяемые для синтеза полиимидов мономеры – сложные органические соединения с ограниченной растворимостью, исследование механизма проводили на модельных соединениях. В качестве модели диангидридов были взяты ангидриды малеиновой и тетрагидро-

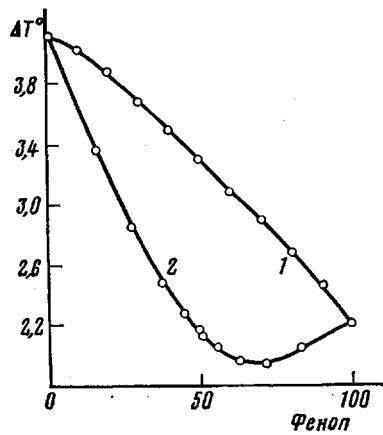


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость депрессии  $T_{pl}$  с учетом факторов ассоциации изомольных смесей DMAA – фенол от состава: 1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальная

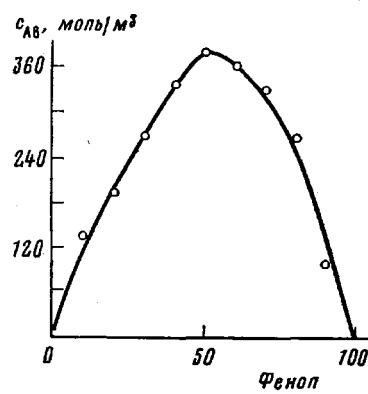


Рис. 3

Рис. 3. Мольный выход комплексов DMAA – фенол в зависимости от состава

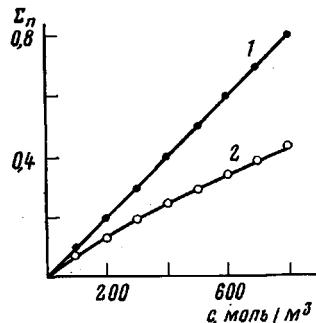


Рис. 4. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимость  $\Sigma_n$  от концентрации мономеров в бензole

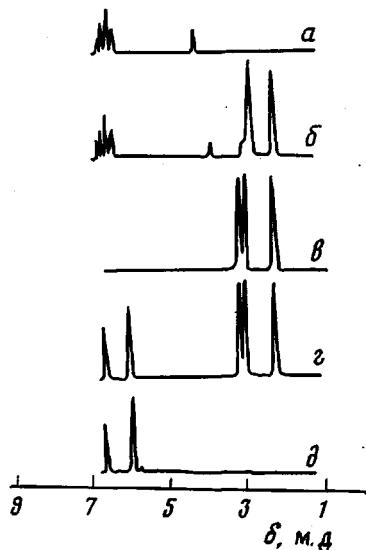


Рис. 5. ЯМР-спектры: а – фенол, б – DMAA + фенол, в – DMAA, г – DMAA + MA, д – MA

фталевой кислоты, в качестве модели диаминов – анилин. Так как изучаемая система является четырехкомпонентной, были изучены парное и тройное взаимодействие компонентов. Константы нестойкости комплексных соединений, рассчитанные по формуле (1), приведены в табл. 1, 2.

Сравнение констант нестойкости в бензоле свидетельствует о том, что наиболее сильное взаимодействие в ряду исследуемых компонентов наблюдается между фенолом и DMAA или ДМБА. Константы нестойкости комплексных соединений равны 90,8 и 83,9 моль/м³ соответственно (табл. 1).

Из таблицы видно, что в условиях криометрических измерений малеиновый ангидрид и фенол не взаимодействуют друг с другом. Очень слабое взаимодействие обнаружено между малеиновым ангидридом и ДМАА или ДМБА. Однако при проведении криометрического титрования малеинового ангидрида смесями фенол — ДМАА, фенол — ДМБА состава 1 : 1 было обнаружено образование стабильных тройных комплексных соединений. Как следует из сравнения констант нестойкости (табл. 1), данные комп-

Таблица 1

Константы нестойкости комплексных соединений в бензоле при 278,5К

Исходные компоненты	Константы нестойкости, моль/м³	Исходные компоненты	Константы нестойкости, моль/м³
ДМБА + фенол	83,9	Анилин + ДМБА·фенол	262
ДМАА + фенол	90,8	Анилин + ДМАА	905
МА + ДМБА·фенол	139	Анилин + ДМБА	955
МА + ДМАА·фенол	140	МА + ДМБА	1300
Фенол + анилин	115	МА + ДМАА	1930
Анилин + ДМАА·фенол	195	МА + фенол	
			Взаимодействия не обнаружено

Примечание. Здесь и в табл. 2 состав полученных комплексных соединений 1 : 1.

лексные соединения по глубине взаимодействия находятся на втором месте после комплексов фенол — амид.

Проведение криометрического титрования в среде фенола позволило, по нашему мнению, приблизить исследуемую систему к реальным условиям поликонденсации. Полученные результаты представлены в табл. 2. Из анализа приведенных данных видно, что закономерности, выявленные при исследовании комплексных соединений в бензоле, сохраняются и в

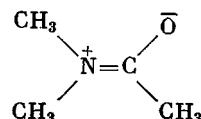
Таблица 2

Константы нестойкости комплексных соединений в феноле при 313,5К

Исходные компоненты	Константы нестойкости, моль/м³	Исходные компоненты	Константы нестойкости, моль/м³
ТГФА + ДМБА	110	Анилин + ДМАА	
ТГФА + ДМАА	133	Анилин + ДМБА	Взаимодействия не обнаружено
ТГФА + анилин	72,5		То же

данном случае. Так, при проведении титрования фенольного раствора ТГФА амидами кислот (DMAA, DMBА в феноле) образуются устойчивые комплексные соединения с константами нестойкости 133 и 110 моль/м³ соответственно. В условиях данной серии опытов не наблюдается взаимодействия между анилином и катализатором. По-видимому, при растворении соединений в феноле образуются двойные комплексные соединения анилин — фенол и амид — фенол, которые в условиях криометрических измерений не реагируют между собой.

В целях дальнейшего исследования механизма, а также выяснения структуры комплексных соединений был применен метод ЯМР-спектроскопии. Из литературы известно, что в ЯМР-спектре DMAA имеется дуплетная полоса (рис. 5) [12], которая обусловлена неэквивалентностью метильных групп у атома азота. Структура молекулы DMAA следующая:



В ЯМР-спектре комплекса фенол – ДМАА состава 1 : 1 наблюдается вырождение дуплетной полосы в синглетную (рис. 5). Это обусловлено, по-видимому, тем, что метильные группы у атома азота становятся эквивалентными. Равноценность двух метилов является следствием сильного перераспределения электронной плотности в молекуле амида под действием фенола.

При исследовании систем МА – ДМАА и ДМАА – анилин состава 1 : 1 вырождение дуплетной полосы не наблюдается. Из литературы известно

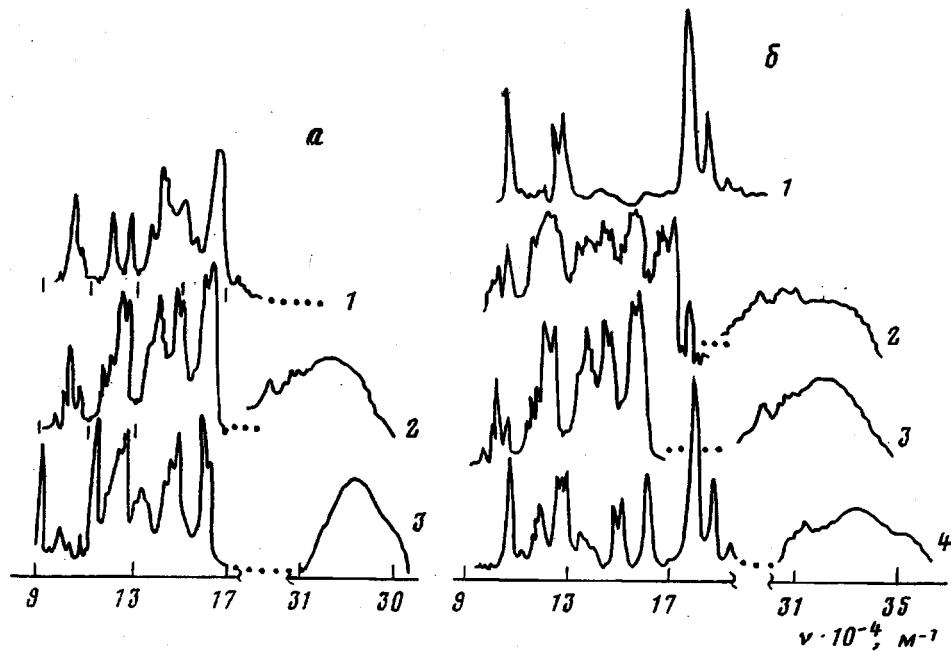
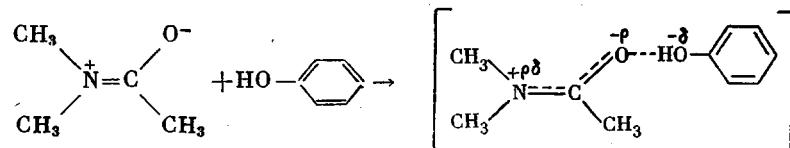


Рис. 6. ИК-спектры: а: 1 – ДМАА, 2 – ДМАА + фенол, 3 – фенол; б: 1 – МА, 2 – МА + ДМАА + фенол, 3 – ДМАА + фенол, 4 – МА + фенол

[13–16], что в молекуле амида имеются два реакционных центра: атом кислорода карбонильной группы и атом азота.

Полученные нами результаты по ИК-спектроскопическому исследованию комплексных соединений амид кислоты – фенол состава 1 : 1 показали, что координация молекулы фенола идет по кислороду карбонильной группы амида (рис. 6, а).

На основании вышеуказанного можно представить следующее строение комплекса амид – фенол:

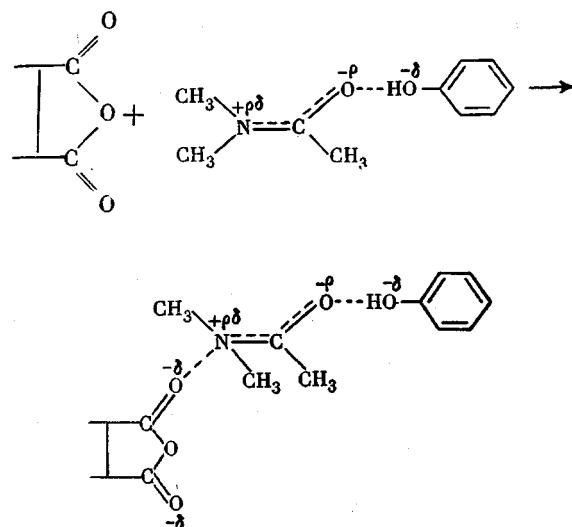


Поскольку нуклеофильный центр блокирован молекулой фенола, реакционным центром будет атом азота амида.

Как отмечено выше, в условиях криометрического титрования малеиновый ангидрид не взаимодействует с фенолом и очень слабо взаимодей-

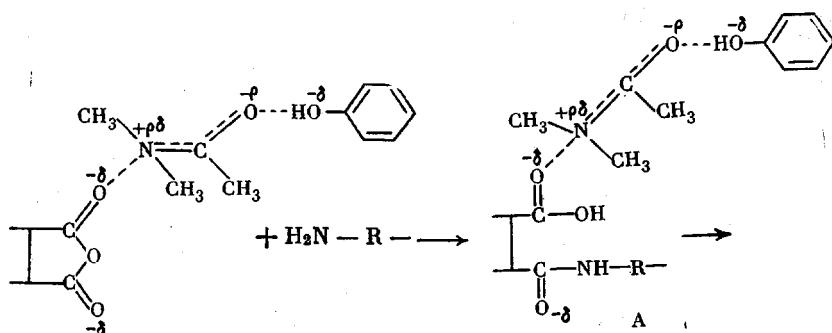
ствует с амидами кислот. Данные ИК-спектроскопии полностью подтверждают полученные результаты, так как характерные полосы поглощения карбонилов ангидридного цикла и амида, а также OH-группы фенола не претерпевают изменений. При спектральном исследовании тройных систем MA+ (фенол — DMAA) состава 1 : (0,5 + 0,5) наблюдаются сильные изменения в спектрах исходных компонентов (рис. 6, б). Так, в спектре малеинового ангидрида в области 173 000 м<sup>-1</sup> появляется новая интенсивная полоса поглощения, которую можно отнести к комплексно-связанному кислороду карбонила ангидридного цикла. Видно также, что полоса поглощения ν<sub>C=O</sub> амида сдвигается до 160 000 м<sup>-1</sup>, а ν<sub>OH</sub> фенола — до 310 000 м<sup>-1</sup>.

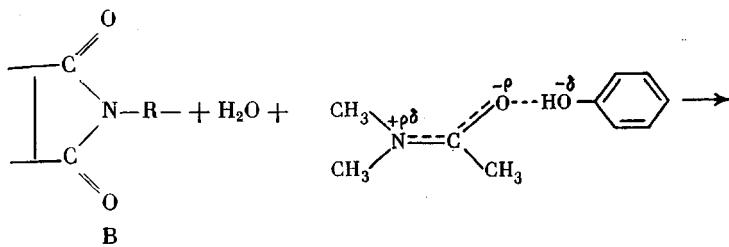
На основании криометрических, ИК-спектроскопических исследований можно предположить следующую структуру тройного комплексного соединения ангидрид — амидфенол:



Данное комплексное соединение благодаря сильному сопряжению, возникающему в результате электрофильтральной атаки атома азота на кислород карбонильной группы ангидрида, должно обладать сильной ацилирующей способностью, что, по-видимому, и обуславливает в данном случае катализическое течение процесса.

В соответствии со сказанным выше для случая катализа амидами реакции ацилирования ароматических амидов ангидридами карбоновых кислот в фенольных растворителях можно принять следующую схему:





В связи с тем что реакция осуществляется при высоких температурах амидокислота (продукт А) легко превращается в имид (продукт В). Таким образом, активирующее действие амидного катализатора направлено на повышение реакционной способности ангидридной компоненты, а решающая роль в этом принадлежит природе растворителя — протонодонорного растворителя фенольного типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhubanov B. A., Boiko G. I., Messerle P. E., Solomin V. A., Metalieva K. D., Musnaymedova P. F. Besonderheiten der Einstufensynthese von Polyimiden.—Fasarforsch. und Textiltoch., 1978, B. 29, S. 311.
2. Кириченко А. И., Литвиненко Л. М., Доценко Н. Т., Котенко Н. Г., Никельсон Э., Берестецкая В. Д. Основной и нуклеофильный катализ третичными аминами в реакциях амидообразования.—Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1125.
3. Васнецов В. А. Исследование в области акцепторно-катализитической полиэтерификации: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975.
4. Зайнуллина А. Ш. О некоторых особенностях образования полиимидов в присутствии амидов кислот.—В кн.: Тезисы докладов X Республикаской конференции молодых ученых и специалистов химиков Казахстана. Алма-Ата, 1978, с. 64.
5. Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д. Амидный катализ в реакциях нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода.—Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 2, с. 366.
6. Тицкий Г. Д., Литвиненко Л. М. О-нуклеофильный катализ амидами карбоновых кислот и родственными соединениями в реакциях ацилирования.—Ж. общ. химии, 1979, т. 49, вып. 11, с. 2680.
7. Zaugg H. E. Specific solvent effects in the Alkylation of Enolate Anions. II. Relationship between Structure and Physical Properties of Additives and their Catalytic Efficiencies.—J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2903.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Горбачев С. В. Практикум по физической химии. 3-е изд., испр. и доп. М.: Высшая школа, 1963, с. 251.
10. Сумарокова Т. Н., Арсенов Г. И. К методике криоскопических измерений.—Ж. физ. химии, 1958, т. 32, № 5, с. 1153.
11. Измайлова Н. А. О подсчетах выхода реакции на основании физико-химического анализа по криоскопическим данным в растворах.—Ж. физ. химии, 1953, т. 27, вып. 6, с. 807.
12. Gutowsky H. S., Holmt C. H. Rate processes and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. II. Hindered Internal Rotation of Amides.—J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 4228.
13. Hall H. K. Kinetics of reactions of Acyl chlorides. IV. Solvolysis of acyl halides in Dimethylformamide.—J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2717.
14. Stewart R., Muenster L. J. Propionamide —  $^{18}\text{O}$  Salts.—Chem. Ind., 1961, p. 1907.
15. Арнегг Э. М.—В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967.
16. Epley T. D., Drago R. S. Calorimetric Studies of Some Hydrogen bonded Adducts.—J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5770.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
11.IV.1980

#### ON THE MECHANISM OF AMIDE CATALYSIS OF THE REACTION OF POLYIMIDES FORMATION

Zhubanov B. A., Boiko G. I., Zainullina A. Sh.,  
Kudaikulova S. K.

#### Summary

The influence of amides of carboxylic acids on the process of the formation of highmolecular polyimides on the basis of aromatic diamines and alicyclic tetracarboxylic dianhydrides in solvents of phenol type has been studied for model compounds by IR-, NMR-spectroscopy and cryometric titration methods.