

УДК 541.64:542.954

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Калмычи К. К., Любимова Г. В.

Проведено спектрально-кинетическое исследование реакции *m*-фениледиамина с пиромеллитовым и дихлорпиромеллитовым диангидридами в ТГФ, найдены совпадающие величины констант скорости и энергии активации реакции при измерениях методами ИК- (по изменению интенсивностей полос реагентов и продукта) и электронной спектроскопии (по изменению интенсивности полос переноса заряда). Изучен фото- и термперенос электрона в модельных системах, содержащих первичные и замещенные ароматические диамины и акцепторы электрона; сопоставлены реакции собственного и каталитического переноса электрона. На основании полученных данных механизм элементарной стадии реакции поликонденсации представляется как последовательный перенос электрона и протона в электронно-возбужденном состоянии комплекса молекул реагентов и растворителя.

Поликонденсацию ароматических аминов и ангидридов широко используют для получения полиаминокислот, поэтому интерес к механизму этой реакции, особенно к ее каталитическим вариантам, постоянно растет. В выполненных ранее исследованиях [1–4] получены некоторые кинетические характеристики реакции и показана существенная роль комплексов с переносом заряда (КПЗ) в ее протекании. Обнаружение ион-радикалов в донорно-акцепторных системах на основе аминов и ангидридов [5, 6] позволило предположить наличие стадии переноса электрона, предшествующей образованию химического соединения, в соответствии с интенсивно развиваемыми в последнее время представлениями о роли одно-электронного переноса в химических реакциях [7–9]. Существенный вклад в изучение реакции вносят квантовохимические расчеты [10, 11], которые дают возможность оценить сродство к электрону ангидридов и выявить места атаки.

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию реакции спектральными методами, причем основное внимание уделено выяснению природы элементарных актов, определяющих кинетику реакции и строение продуктов. Особый интерес представляет выяснение каталитического действия подвижных атомов водорода, содержащихся в молекулах реагентов и кислотных добавок. Основой для рассмотрения служат развитые нами представления [12, 13], согласно которым переходное состояние реакции имеет смысл электронно-возбужденного состояния молекулярного комплекса реагентов.

Электронные спектры получены на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в области $40\,000 - 12\,500\text{ см}^{-1}$ с использованием вакуумной кварцевой кюветы, термостатируемой в интервале 340–170 К. Исходные вещества – амины и ангидриды – подвергали вакуумной сублимации. Ацетонитрил очищали путем многократной перегонки над P_2O_5 и CaH_2 , остаточное содержание воды составляло $0,02\text{ моль/дм}^3$. ДМФ очищали от следов муравьиной кислоты перегонкой на высокоэффективной колонке и затем высушивали CaH_2 . Для очистки толуола применяли специальную методику. ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20 с использованием проточной кюветы толщиной 100 мкм, термостатируемой в интервале 310–220 К. Фотооблучение донорно-акцепторных систем осуществляли непосредственно в кюветной камере спектрофотометра с помощью ртутной лампы ДРШ-500, снабженной кварцевой оптикой и набором светофильтров.

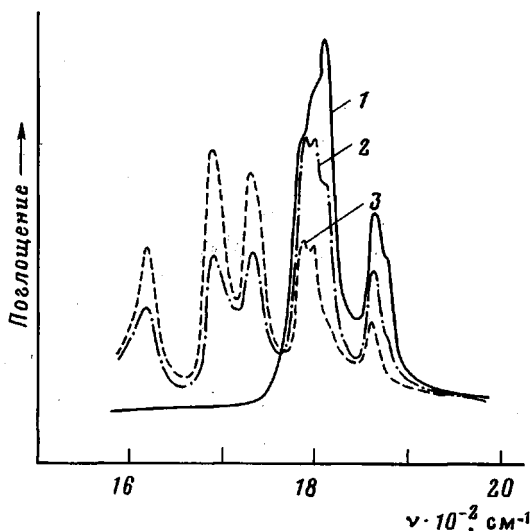
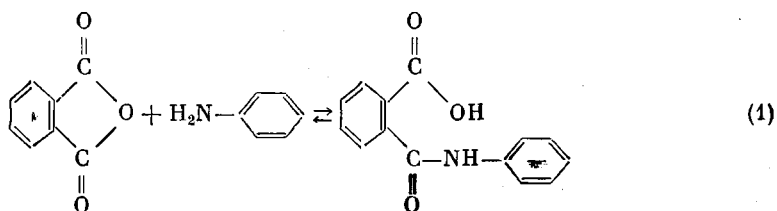
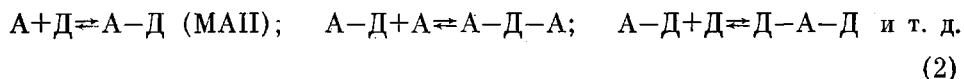


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ПМ (0,01 моль/дм³), 2, 3 – реакционная смесь МФД – ПМ (1:1) при 243 К в ТГФ через 600 и 1800 с после смешения соответственно

Взаимодействие монофункциональных аминов и ангидридов (реакция ацилирования)



описывает один из этапов поликонденсационного процесса, протекающего в случае бифункциональных реагентов



Кинетическое исследование позволяет получить такую важную характеристику, как энергию активации реакции E_a , имеющую прямое отношение к протеканию элементарного акта. Хотя кинетика реакций (1) и (2) существенно различается [1, 2, 14], природу элементарных актов в обоих случаях следует считать одинаковой. Для получения более полного представления о молекулярном механизме реакции в настоящей работе помимо кинетических измерений проведено спектральное изучение комплексобразования реагентов и роли КПЗ в реакции переноса электрона.

Комплексы с переносом заряда и кинетика реакции. Скорость реакции (2) может быть измерена несколькими способами: 1) по увеличению концентрации продукта, 2) по уменьшению концентрации реагентов и 3) по изменению концентрации молекулярного комплекса реагентов (АД). Первые два способа осуществимы с помощью ИК-спектроскопии. Из рис. 1 видно, что по мере протекания реакции наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения пиромеллитового диангидрида (ПМ) 1865 и 1875 см⁻¹ и возрастание интенсивности полос 1692 и 1731 см⁻¹, относящихся соответственно к группам CONH и COOH продукта. Указанные полосы были использованы для определения кинетических характеристик реакции. Осложнения возникают при использовании полос ПМ 1865 и 1875 см⁻¹, которые по мере реагирования ПМ заменяются полосой моноацильного производного (МАИ) 1860 см⁻¹ (рис. 1) с несколько отличающейся экстинкцией. Это обстоятельство, однако, существенно не отражается на точ-

ности определения константы скорости $k_{ск}$, поскольку излом на кинетических кривых, обусловленный двухступенчатостью реакции, наблюдается при исчерпании половинного количества ангидридных групп. Кроме того, оба способа измерения (по убыли ПМ и по возрастанию продукта) приводят к совпадающим величинам $k_{ск}$.

Методом ИК-спектроскопии детально изучена реакция *m*-фенилендиамина (МФД) с ПМ и дихлорпиромеллитовым диангидридом (ДХПМ) в среде ТГФ. Двухступенчатость реакции (табл. 1) обусловлена

Таблица 1

Характеристики реакции МФД в ТГФ

Диангидрид	По полосам ПЗ 18 000 и 16 000 см^{-1}		По ИК-полосам 1730 и 1740 см^{-1}			
	$k_{ск}$ (257 К), $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$	E_a , кДж/моль	$k_{ск1}$ (257 К), $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$	$k_{ск2}$ (257 К), $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$	E_{a1} , кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К
ПМ	0,12	26,6	0,28	0,15	35,2	130
ДХПМ	0,11	29,3	0,16	0,013	34,4	147

тем, что МАП являются более слабыми донорами и акцепторами электрона, чем исходные молекулы реагентов [10], в частности, величины pK_a , служащие мерой реакционной способности аминов, в случае МАП на две единицы ниже, чем для соответствующих диаминов [1].

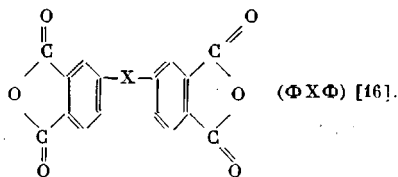
Надежное измерение E_a оказалось возможным только для первой ступени. Нами получены близкие величины E_a (~ 33 кДж/моль) для ПМ и ДХПМ, сродство к электрону которых отличается на 0,25 эВ. Подобные величины E_a для реакции ацилирования приведены в работе [15]. Следует сказать, что в литературе отсутствуют четкие данные о зависимости энер-

Таблица 2

Зависимость константы скорости реакции (2) от донорно-акцепторных свойств аминов и ангидридов

Акцептор	Донор	pK_{a1}	I_D , эВ	E_A , эВ	$k_{ск}$ (293 К, ДМФ), $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$
ПМ	<i>m</i> -Фенилендиамин	—	6,9	2,0	10
»	4,4'-Диаминодифенилксид	5,4	7,2	2,0	6
»	МФД	4,9	7,2	2,0	1
»	Бензидин	4,8	7,1	2,0	0,8
»	Диаминодифенилдисульфид	3,9	7,5	2,0	0,4
ФСОФ*	4,4'-Диаминодифенилксид	—	7,2	1,6	3,1
ФФ*	»	—	7,2	1,3	1,3
ФОФ*	»	—	7,2	1,2	0,9

* Диангидриды общего строения



гии активации от донорно-акцепторных свойств аминов и ангидридов. Более определенно можно говорить о корреляции константы скорости реакции с потенциалом ионизации амина I_D и сродством к электрону ангидрида E_A . Полученная нами корреляция (табл. 2), выражающаяся в том, что скорость реакции тем выше, чем меньше разность $I_D - E_A$, свидетельствует о наличии стадии переноса электрона между молекулами реагентов. Этот же смысл имеет корреляция между энергией вакантной орбитали ангидрида, получаемой из квантовохимических расчетов, и скоростью реакции

[10]. В целом, очевидно, справедливо утверждение, что энергетический барьер реакции уменьшается по мере усиления донорно-акцепторных свойств реагентов.

Другим фактором, определяющим скорость реакции, являются кислотно-основные свойства реагентов. Роль этого фактора еще недостаточно изучена, однако с уверенностью можно считать, что именно подвижный атом водорода аминогруппы обеспечивает мягкое (каталитическое) протекание реакций (1) и (2). Необходимо отметить, что образующиеся в ходе реакции карбоксильные группы могут оказывать каталитическое действие

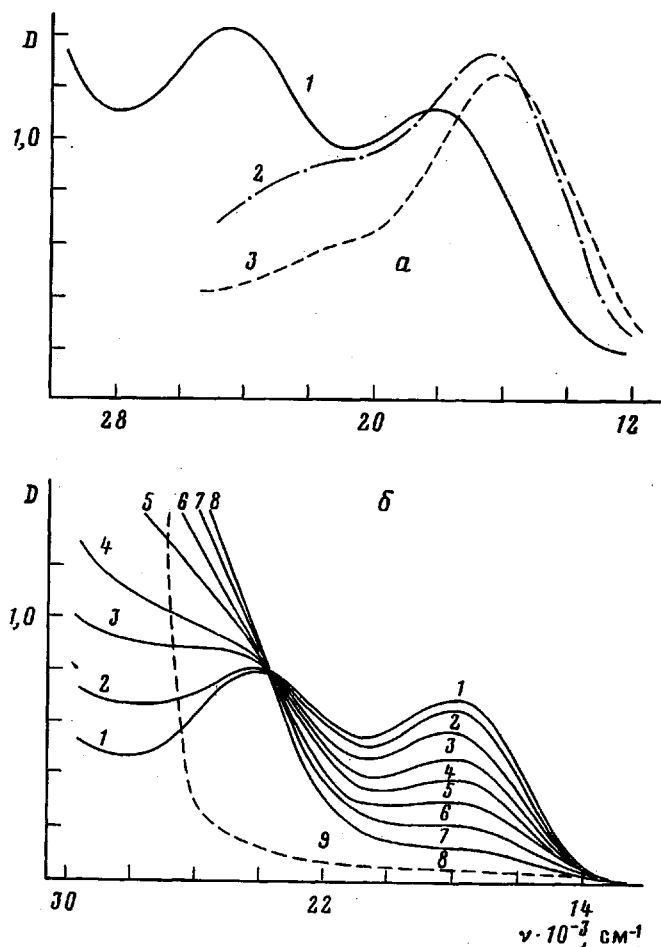


Рис. 2. Электронные спектры: а – КПЗ МФД с ПМ (1), с ДБПМ (2) и с ДХПМ (3) в ТГФ при 283 К; б – КПЗ МФД (0,039 моль/дм³) с ПМ (0,003 моль/дм³) после смешения (1) и через 1200 с каждый (2–8) в ТГФ при 283 К; 9 – при комнатной температуре

[17]. В нашем случае заметного вклада автокатализа не обнаружено, по-видимому, вследствие специфики используемых растворителей (ТГФ, ДМФ), сильно сольватирующих карбоксильные группы полиамидокислот и тем самым ослабляющих их каталитическое действие.

Другая возможность определения кинетических характеристик реакции связана с изучением КПЗ диаминов и диангидридов. Ввиду высокой скорости реакции такие комплексы могут быть зарегистрированы только в условиях низких температур (рис. 2). Положение полос переноса заряда (ПЗ) описывается известным уравнением

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = I_{\text{Д}} - E_{\text{А}} - W,$$

где W характеризует кулоновское взаимодействие в возбужденном со-

стоянии комплекса. В изученных комплексах полосы ПЗ, как правило, дублетны, что обусловлено наличием нескольких донорных и акцепторных орбиталей, например, в результате расщепления вырожденной заполненной орбитали E_1 ароматических аминов. Появление двух полос ПЗ связано с существованием двух типов КПЗ, находящихся в равновесии друг с другом [18].

Вблизи температуры замерзания ТГФ (~ 173 К) стабильны практически все изученные системы, включая одну из самых реакционноспособных: *p*-фенилендиамин — ПМ. При повышении температуры начинается убывание концентрации комплекса (рис. 2), что свидетельствует о протекании реакции. Так как интенсивность полос ПЗ определяется равновесием



то для кинетических измерений необходимо знание константы равновесия K_p . В области низких температур, когда течение реакции замедлено, величины K_p , определенные методом Бенеси — Гильдебранда, найдены равными 7,4 и 17,4 $\text{дм}^3/\text{моль}$ при 183 К соответственно для систем МФД—ПМ и МФД—ДХПМ. В условиях протекания реакции (область температур 183—243 К) величины K_p получены экстраполяционным путем с использованием линейной зависимости $\ln K_p$ от $1/T$. Концентрация комплекса может быть найдена по оптической плотности и молярной экстинкции по-

лосы ПЗ, также определенной методом Бенеси — Гильдебранда. Тогда кинетические кривые изменения концентрации реагентов вычисляются как $c_{A,D} = c_{\text{КПЗ}}^{1/2}/K_p$. При эквимольном соотношении реагентов получены S-образные кривые (рис. 3). Этот результат является следствием бифункциональности реагентов. Действительно, поглощение 18 000 (ПМ) и 16 000 см^{-1} (ДХПМ) относится к взаимодействию исходных молекул А и Д. Образующиеся в ходе реакции МАП имеют пониженные донорно-акцепторные характеристики, и комплексы с их участием, например $(A \dots D - A)$, поглощают в более высокочастотной области спектра 22 000—26 000 см^{-1} (рис. 2). Вместе с тем МАП участвуют в реакции как с исходными молекулами, так и между собой, что приводит к S-образному виду кривых. Математический анализ таких последовательно-параллельных реакций весьма труден, поэтому был изучен случай с избытком одного из компонентов, когда реализуется кинетика псевдопервого порядка. Кинетические кривые в этом случае имеют обычный вид (рис. 3), и их анализ позволил вычислить константу скорости и энергию активации первой ступени реакции (табл. 1). Как видно из полученных данных, два способа измерения — по возрастанию полосы продукта в ИК-спектрах и по уменьшению интенсивности полосы ПЗ в электронных спектрах — дают совпадающие величины E_a и $k_{\text{ск}}$.

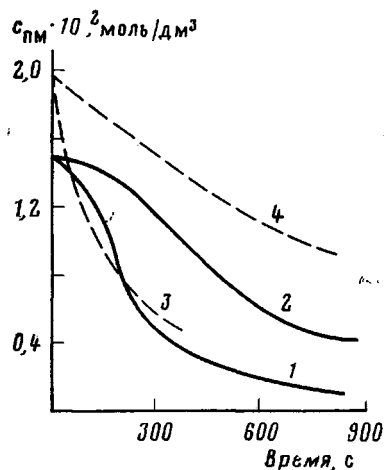


Рис. 3. Кинетические кривые реакции ПМ — МФД в ТГФ, полученные из спектров КПЗ, при соотношении реагентов 1:1 (1, 2) и 1:30 (3, 4): 1 — 243, 2 — 232, 3 — 213 и 4 — 195 К

Таким образом, уменьшение интенсивности полос ПЗ по мере протекания реакции обусловлено сдвигом равновесия (3) вследствие израсходования реагентов, и было бы неправомерным связывать это уменьшение с непосредственным превращением комплекса в продукт реакции. Интенсивность полосы ПЗ характеризует концентрацию комплекса в основном электронном состоянии, имеющего небольшую степень переноса заряда (0,1—0,2) и не являющегося реакционноспособным. В связи с этим трудно представить, каким образом осуществляется перенос электрона и по-

следующая реакция в состоянии (А...Д) без электронного возбуждения.

Термо- и фотоперенос электрона в модельных системах. При протекании реакции типа (1) в стационарных условиях не обнаруживается сколько-нибудь заметного количества радикальных частиц. Можно полагать, что отсутствие радикалов в реакционной системе связано с высокой скоростью их рекомбинации, приводящей к продукту реакции. В связи с этим представляет интерес рассмотреть взаимодействие метилзамещенных аминов с ангидридами. В этом случае реакция (1) невозможна, и основным процессом является образование донорно-акцепторных комплексов.

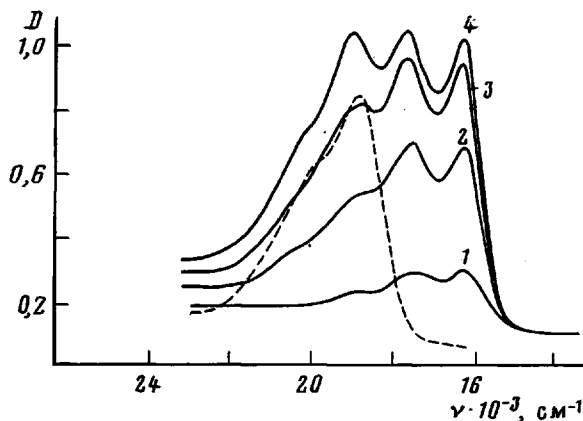
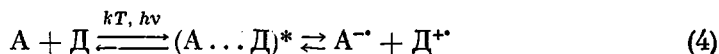


Рис. 4. Электронные спектры реакционной системы ТМФД — ДБПМ (1 : 5) в ацетонитриле при 298 К (1–4) с интервалом 300 с; пунктирная кривая — спектр аниона ДБПМ⁻ в ДМФ

При термо- и фотовозбуждении таких систем происходит перенос электрона

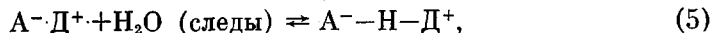


Наиболее удобным третичным амином с точки зрения электронодонорных свойств и стабильности катион-радикала является тетраметил-*n*-фенилендиамин (ТМФД), комплексы которого с ПМ и ДХПМ характеризуются дублетами полос 15 000, 21 000 и 13 000, 19 000 см⁻¹. Положение этих полос ПЗ слабо зависит от полярности растворителя и практически одинаково в ТГФ (ε=7,4) и АН (ε=37). В то же время скорость темновой реакции переноса электрона в этих средах существенно отличается: в ТГФ при комнатной температуре стабильны все исследованные системы ТМФД — ангидрид, тогда как в ацетонитриле в этих же условиях протекает реакция переноса электрона. Изучение этой реакции показало, что ее энергия активации закономерно уменьшается по мере увеличения сродства к электрону ангидрида, причем, в отличие от реакции ацилирования, в данном случае обнаруживается почти линейная зависимость между E_a и E_A [12, 13].

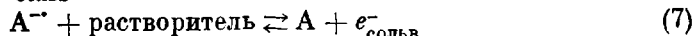
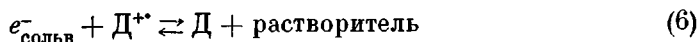
Продуктами реакции ТМФД — ангидрид являются катион-радикалы ТМФД^{·+} и анионы ангидрида. В начальный момент в системе образуется ТМФД^{·+} (полосы 16 000 и 17 500 см⁻¹, рис. 4), однако в электронных спектрах отсутствует поглощение анион-радикалов ангидрида. Последнее может означать, что электрон либо переходит в сольватированное состояние, либо участвует в химических реакциях. Подобная ситуация характерна для всех систем ТМФД — ангидрид. В случае более сильных акцепторов электрона, таких как хлоранил или тетрацианхинодиметан, перенос электрона завершается образованием как ТМФД^{·+}, так и анион-радикала акцептора.

В системе ТМФД — дибромпиромеллитовой диангидрид (ДБПМ) по мере накопления ТМФД^{·+} начинает появляться соединение, характеризующееся полосой 19 600 см⁻¹ в электронных спектрах и полосами 1630 и

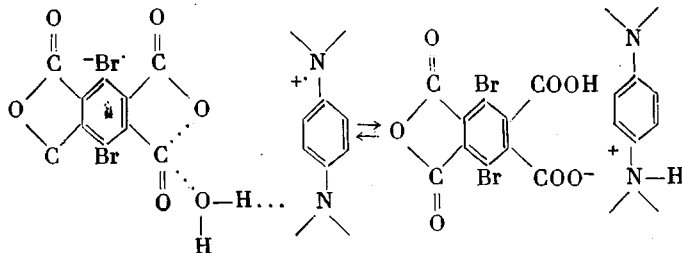
1760 см⁻¹ в ИК-спектрах (рис. 4) и идентифицированное как анион ПМ⁻. Образование ПМ⁻ можно объяснить тем, что сольватированный электрон в присутствии следов воды реагирует с молекулами ПМ



причем в системе устанавливается отчетливое равновесие, которое описывается уравнениями (4) – (7)



Электрон, локализованный на антисвязывающей орбитали ДБПМ, «разрывает» связь С–О в ангидридной группе, которая претерпевает разрыв при последующем переносе протона



Энергия активации реакции переноса электрона на начальном этапе вдали от равновесия для системы ТМФД – ДБПМ в ацетонитриле составляет 38 кДж/моль. С уменьшением полярности растворителя величина E_a

возрастает и достигает 80 кДж/моль в толуоле (рис. 5). Исходя из энергии ПЗ 13 000 см⁻¹ энергию возбужденного состояния КПЗ можно оценить примерно в 97 кДж/моль [13], что сопоставимо с энергией активации 80 кДж/моль. Этот результат дает основание говорить об участии низшего сольватированного электронно-возбужденного состояния КПЗ в термопереносе электрона.

В системах ТМФД – ангидрид можно реализовать одновременно термо- и фотоперенос электрона. Фотооблучением создается неравновесная заселенность радикальных частиц, причем после облучения система возвращается к равновесному состоянию, характерному для темной

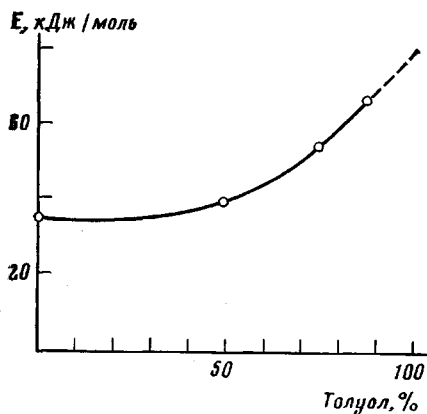


Рис. 5. Зависимость энергии активации реакции переноса электрона в системе ТМФД – ДБПМ от состава смешанного растворителя ацетонитрил – толуол

реакции (рис. 6). При низких температурах происходит лишь накопление катион-радикалов ТМФД⁺. Уменьшение концентрации ТМФД⁺ после очередной дозы облучения обусловлено рекомбинацией ТМФД⁺ и сольватированного электрона. Такой вывод можно сделать, учитывая высокую собственную стабильность ТМФД [12], а также отсутствие в спектрах поглощения анион-радикалов ангидрида (равновесие (7) смещено вправо). Участие молекул ангидрида в акте переноса электрона доказываетея тем, что облучение в стационарных условиях одного амина в ДМФ не приводит к образованию ТМФД⁺. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае комплексов третичных аминов с ангидридами термо- и фотовозбуждение вызывает перенос электрона, причем оба процесса могут быть рассмотрены в рамках единой схемы [13].

Каталитический перенос электрона и механизм реакции ацилирования. Каталитический процесс, согласно [12], характеризуется тем, что между

молекулами А и Д помимо донорно-акцепторной связи образуется дополнительная мостиковая связь, в частности водородная связь, стабилизирующая возбужденный уровень комплекса. Энергия стабилизации зависит от ряда факторов (геометрия комплексов, прочность водородной связи в возбужденном состоянии и др.) и может достигать значительной величины. Показательна в этом отношении система бензохинон — гидрохинон (хингидрон), для которой в кристаллическом состоянии за счет умеренно прочной водородной связи $\text{OH}\dots\text{O}$ (2,71 Å [19]) полоса поглощения комплекса смещается в низкочастотную область с $24\,000\text{ см}^{-1}$ (парный донорно-акцепторный комплекс) до $16\,000\text{ см}^{-1}$ (кристалл). Термокинетические из-

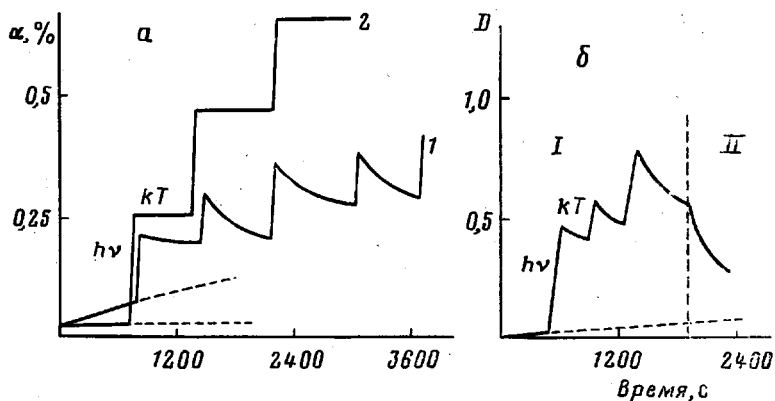


Рис. 6. Термо- и фотоперенос электрона в системах: а — ТМФД — ФОФ (1 : 1) в ДМФ при облучении по полосе ТМФД $30\,000\text{ см}^{-1}$; 1 — 298 и 2 — 220 К; б — облучение системы ТМФД — малеиновый ангидрид (1 : 1,5) в ДМФ при 280 (область I) и 340 К (область II);

$$\alpha = \frac{D}{D + D^+} \cdot 100\%$$

мерения, выполненные в работе [20], приводят к энергии активации реакции переноса электрона, равной 134 кДж/моль , что близко к энергии возбужденного уровня хингидрона (примерно 155 кДж/моль). Эти данные свидетельствуют о том, что при наличии подвижного атома водорода перенос электрона может протекать через электронно-возбужденное состояние комплекса с водородной связью.

Участие первичных ароматических аминов в реакции переноса электрона демонстрируется системой *n*-фенилендиамин — хлоранил, для которой в метаноле обнаружено образование эквимольных количеств катион-радикалов диамина ($20\,000$ и $21\,200\text{ см}^{-1}$) и анион-радикалов хлоранила ($21\,900$ и $23\,300\text{ см}^{-1}$). Перенос протона, требующий дополнительную активацию, становится возможным при высоких температурах, что приводит к образованию продукта присоединения. В данной реакции, напоминающей реакцию ацилирования аминов хлорангидридами, удается выделить последовательно стадии переноса электрона и протона.

Процесс взаимодействия первичных аминов с ангидридами (реакции (1), (2)), как уже упоминалось, не сопровождается появлением измеримого количества радикальных частиц, что, очевидно, обусловлено быстрой рекомбинацией радикалов, возникших в результате переноса электрона и протона (атома водорода). То обстоятельство, что в переходном состоянии реакции не происходит заметного разделения зарядов (быстрый последовательный перенос электрона и протона), вытекает из слабой зависимости скорости реакции (2) от полярности растворителя. Так, при замене ТГФ на ДМФ скорость реакции возрастает всего лишь в 3 раза, тогда как для реакции (4) эффект составляет несколько порядков.

Особый интерес представляет выяснение природы состояния, в котором осуществляется перенос электрона. Из приведенных данных можно заключить, что энергия франк-кондоновских переходов в несколько раз превышает энергию активации темновой реакции (2). Например, для системы МФД — ДБПМ низкочастотная полоса ПЗ $16\,000\text{ см}^{-1}$ отвечает равновес-

ному возбужденному уровню в полярном растворителе с энергией $\sim 1-1,3$ эВ ($97-125$ кДж/моль), что в 3 раза превышает E_a (табл. 1). По этой причине указанные состояния не могут быть ответственными за процесс. Следует отметить, что полоса $16\ 000\text{ см}^{-1}$ относится к комплексам МФД — ДБПМ, связанным в основном донорно-акцепторными силами без заметного вклада водородной связи. Этот вывод вытекает из близости энергий ПЗ для комплексов первичного амина МФД ($I_d=7,2$ эВ) и третичного амина диметиланилина с близким потенциалом ионизации ($7,3$ эВ).

Реальный процесс, как можно полагать, протекает через низколежащее электронное состояние, возникающее в результате образования дополнительной водородной связи $O\dots HN$. Стабилизация возбужденного уровня на величину $0,5-1,0$ эВ может обеспечить достаточно заметную его заселенность уже при обычных температурных условиях. Эффекты такого порядка найдены в кристаллическом хингидроне. В растворе можно ожидать образования возбужденных донорно-акцепторных комплексов с водородной связью непосредственно в процессе столкновения молекул реагентов в случае благоприятной ориентации, причем большую роль в организации комплекса играет растворитель. Участие растворителя в стабилизации возбужденного комплекса и в процессах переноса электрона отчетливо проявляется в экспериментах по тушению люминесценции [21, 22]. На основании полученных данных механизм элементарной стадии реакций (1) и (2) представляется как последовательный перенос электрона и протона в электронно-возбужденном состоянии комплекса молекул реагентов и растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1348.
2. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Адрова Н. А., Калниньш К. К., Светличный В. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2081.
3. Калниньш К. К., Соловьева Г. И., Белевский Б. Г., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 4, с. 876.
4. Кардаш И. Е., Праведников А. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, № 1, с. 14.
5. Калниньш К. К., Светличный В. М., Антонов Н. Г., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 4, с. 849.
6. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Котов Б. В., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 6, с. 1293.
7. Оглобьстин О. Ю. Перенос электрона в органических реакциях. Ростов н/Д: Изд-во Ростовск. ун-та, 1974.
8. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977. 276 с.
9. Bard A. F., Ledwith A., Shine H. G. Advances Phys. Organ. Chem. 1976, v. 13, p. 155.
10. Зубков В. А., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Калниньш К. К., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 862.
11. Коршак В. В., Кособуцкий В. А., Болдузев А. И., Русанов А. А., Беляков В. К., Дорофеева И. Б., Берлин А. М., Адырхаева Ф. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 7, с. 1553.
12. Калниньш К. К., Антонов Н. Г., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 3, с. 641.
13. Kalnins K. K. Trans. Faraday Soc., 1981, v. 77, № 2, p. 227.
14. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 5, с. 777.
15. Mather J. G., Shorter I. J. Chem. Soc., 1961, № 11, p. 4744.
16. Светличный В. М., Калниньш К. К., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 3, с. 612.
17. Литвиненко Л. М., Александрова Д. М., Прокопович С. Ф. Укр. хим. ж., 1961, т. 27, вып. 4, с. 494.
18. Mobley M. J., Rieckhoff K. E., Voigt E. M. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, № 18, p. 2205.
19. Michaelis L., Granick S. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 6, p. 1023.
20. Бродский А. И., Грагеров И. П. Докл. АН СССР, 1951, т. 79, № 2, с. 277.
21. Ibemesi J. A., El-Bayomi H. A. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, № 24, p. 3142.
22. Hatao Y., Yamamoto M., Kischijima Y. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, № 3, p. 367.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.II.1981

ELEMENTARY STAGES OF POLYCONDENSATION PROCESS

Kalnin'sh K. K., Lyubimova G. V.

Summary

The spectral-kinetic study of the reaction of *m*-phenylene diamine with piromellitic and dichloropiromellitic dianhydrides in THF has been performed. The coinciding values of the rate constants and the activation energies of the reaction were found by electronic (following the change of the intensity of bands of charge transfer) and IR-spectroscopy (following the change of intensities of the bands of the reagents and of the product) methods. Photo- and thermo-transfer of an electron in model systems containing primary and substituted aromatic diamines and acceptors of electrons was studied. The reactions of self- and catalytic transfer of an electron were compared. On the basis of obtained data the mechanism of the elementary stage of the polycondensation reaction was assumed as a consistent electron and proton transfer in electron-excited state of the complex of reagents and solvent molecules.
