

ванных без складывания (структуры типа II), выше, чем $T_{пл}$ кристаллических структур со сложенными цепями (структуры типа I), при одной и той же температуре кристаллизации степень переохлаждения ΔT для первых больше, что должно приводить к значительному различию в скоростях их образования. При исследовании кинетики кристаллизации растянутого НК было установлено, что структуры типа II, характеризующиеся $T_{пл}$, возникают почти мгновенно (рис. 4). Структуры со сложенными цепями с $T_{пл}$, растут значительно медленнее. Это еще раз подтверждает реальность нашего предположения о наличии в закристаллизованном *цис*-1,4-полиизопрене структур двух типов.

Различие значений температур плавления НК и СКИ-3 в растянутом состоянии определяется более высокой чистотой микроструктуры НК по сравнению с СКИ-3 и другими особенностями строения макромолекул, обеспечивающими их большую ориентацию при данной степени растяжения [12].

Температуры плавления НК и СКИ-3 изменяются в зависимости от температуры кристаллизации (рис. 3) в соответствии с теорией кристаллизации полимеров [1].

Как видно (рис. 3), значения $T_{пл}$, зависят в основном от температуры кристаллизации, что позволило воспользоваться методом Гофмана и Уикса [13] для установления равновесных значений температур плавления $T_{пл}$ НК и СКИ-3 (рис. 5). Значение $T_{пл}$ для НК совпадает с хорошо известным для него значением равновесной температуры плавления (301 К), т. е. с термодинамической характеристикой полимера [14]. Для СКИ-3 значение $T_{пл}$ оказалось равным 297 К, т. е. несколько ниже, чем для НК, что вполне объясняет его меньшую скорость кристаллизации по сравнению с НК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966, с. 240.
2. Тейтельбаум Б. Я., Аношина Н. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 12, с. 2176.
3. Frenkel S. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1-2, p. 117.
4. Ельяшевич Е. К., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 7, с. 2074.
5. Wu W. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 9, p. 1671.
6. Марей А. И., Петрова Г. П., Курлянд С. К. Физические и механические свойства новых эластомеров / Под ред. Марея А. И. М.: ЦНИИЭТнефтехим, 1978, с. 9.
7. Марей А. И., Петрова Г. П. Каучук и резина, 1970, № 5, с. 19.
8. Göritz D., Müller F. H., Sietz V. Progr. Colloid and Polymer Sci., 1977, v. 62, № 2, p. 114.
9. Andrews E. H. Proc. Roy. Soc. A, 1964, v. 277, № 3, p. 562.
10. Andrews E. H. Angew. Chemie, 1974, B. 86, № 4, S. 151.
11. Павлова И. П., Евко Э. И., Киселев М. Р., Синегеева О. А., Зайдес А. Л., Печковская К. А., Лукьянович В. М. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 8, с. 557.
12. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И. В., Л.: Химия, 1976, с. 225.
13. Hoffman J. D., Weeks J. J. Res. Nat. Bur. Standards. A, 1962, v. 66, № 1, p. 13.
14. Mandelkern L. Chem. Revs, 1956, v. 56, № 5, p. 903.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
22.VI.1981

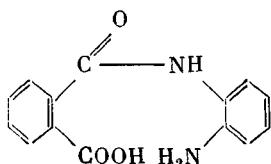
УДК 541.64 : 547.584

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ N-о-АМИНОАНИЛИДА ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Мухина О. А., Нечаев П. П., Заиков Г. Е.

Большинство известных к настоящему времени термостойких полимеров (полигетероариленов) получают двухстадийным способом. При этом предполагается, что на первой стадии закладываются молекулярно-массовые характеристики будущего полигетероарилена, а на второй —

основные физико-механические свойства, зависящие от полноты протекания внутримолекулярной реакции циклодегидратации. В некоторых случаях, например, при получении полиимидов во второй стадии процесса происходит изменение ММ полимера вследствие внутримолекулярной реакции распада [1]. Эта реакция катализируется недиссоциированной карбоксильной группой, находящейся в *ортого*-положении к амидной связи [2, 3]. В полiamминоамидокислотах (ПААК) — промежуточных продуктах получения пирронов — карбоксильная группа находится в *ортого*-положении к амидной связи и, по-видимому, способна вызывать внутримолекулярный распад. Для проверки этого предположения в настоящей работе исследовали превращения N-*o*-аминоанилида фталевой кислоты (ААК), моделирующего элементарное звено полiamминоамидокислот в кислых средах



Для изучения кинетики кислотного гидролиза N-*o*-аминоанилида фталевой кислоты использовали реакцию *o*-фенилендиамина с β -дикетонами, которые образуют в кислой среде семичленные гетероциклические соединения — гептазины, соли которых имеют интенсивную красную окраску [4]. В качестве β -дикетона был выбран ацетил — ацетон, оптимальная концентрация которого в растворителе 1%. Мольный коэффициент поглощения окрашенного комплекса $\varepsilon_{560}=9 \cdot 10^2$ л/моль·см.

Реакцию гидролиза проводили в термостатированном реакторе в водно-спиртовых растворах (20% этилового спирта) при 80° ($c_{AAK}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). pH водно-спиртовых растворов контролировали на приборе pH-340. Определение *o*-фенилендиамина проводили на спектрофотометре СФ-16.

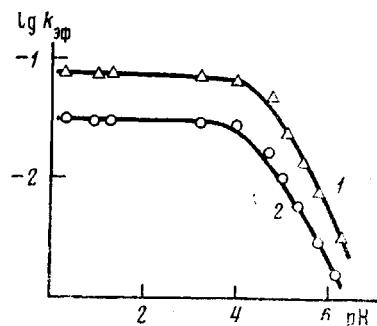
При гидролизе ААК в водно-спиртовых растворах HCl выход *o*-фенилендиамина меняется в зависимости от концентрации кислоты в растворе и не достигает 100%. Это не связано с обратимостью процесса, так как было показано, что *o*-фенилендиамин и фталевый ангидрид не реагируют в исследованных условиях.

При проведении гидролиза ААК в водных растворах HCl выпадает белый осадок, в то время как продукты гидролиза (*o*-фенилендиамин и фталевый ангидрид) в тех же условиях растворимы.

На основании этого можно предположить, что процесс превращения ААК более сложный, и наряду с продуктами распада образуется другое вещество, выпадающее в осадок в водных растворах HCl. По-видимому, в этих условиях ААК циклизуется, образуя либо N-*o*-аминофенилфталимид, либо 1,2-бензоилбензимидазол. Спектр вещества, выпадающего в осадок, имеет максимум поглощения при $\lambda=270$ нм, близкий к максимуму поглощения имидов и бензазолов.

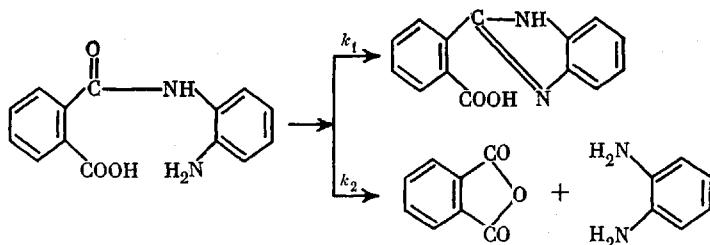
Анализируя лит. данные [5], можно заметить, что в исследованных условиях вещества с *o*-карбоксиамидной связью полностью распадаются по внутримолекулярному механизму и имиды не образуют, тогда как *o*-аминоанилид бензойной кислоты образует бензоилбензимидазол [6].

На основании этих работ можно предположить, что в данных условиях наряду с распадом идет и циклизация ААК до 1,2-бензоилбензимидазола.



Изменение эффективной константы скорости циклизации (1) и распада (2) от pH водно-спиртовых растворов

зола. Тогда схему процесса можно представить следующим образом:



Константы скорости превращения ААК рассчитывали в соответствии с этой схемой [7]¹. Полученные значения эффективных констант скорости циклизации k_1 и распада k_2 ААК описываются уравнением Аррениуса, и определенные энергии активации $E_b = E_p = 122$ кДж/моль.

На рисунке представлены зависимости констант скорости циклизации и распада от pH среды. Из рисунка видно, что эти зависимости аналогичны описанным в литературе соответствующим зависимостям для циклизации *o*-аминобензилидов [8] и распада *o*-карбоксиамидов [5]. Изменение k_1 и k_2 на рисунке описывается уравнениями, приведенными в работах [5, 8]. В более концентрированных растворах кислот k_1 должна уменьшаться [6], а k_2 возрастать [5], что отражается на соотношении продуктов реакции.

Концентрация HCl в водно-спиртовом растворе, %	область pH	3,2	8,0	14,4	21,6	24,0
Количество распавшейся ААК, %		28	34	50	76	84

Таким образом, аминоамидокислоты сочетают в себе свойства *o*-карбоксиамидов и *o*-аминоанилидов и способны к внутримолекулярным реакциям распада и циклизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Камзолкина Е. В., Маркин В. С., Выгодский Я. С., Григорьева Т. В., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 650.
2. Мухина О. А., Нечаев П. П., Кособуцкий В. А., Выгодский Я. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 7, с. 1640.
3. Leach S. J., Lindey H. Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, № 8, p. 915.
4. Коренман И. М. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970, с. 160.
5. Нечаев П. П., Моисеев Ю. В., Камзолкина Е. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 12, с. 2723.
6. Донских А. И., Кулагин В. Н., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е., Цейтлин Г. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 3, с. 562.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974, с. 201.
8. Morgan K. J., Turner A. M. Tetrahedron, 1969, v. 25, № 4, p. 915.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6.VII.1981

¹ Кинетику измеряли по накоплению *o*-фенилендиамина, концентрацию 1,2-бензодиазола находили по разности между концентрацией ААК и *o*-фенилендиамина.