

УДК 541.64:543.253

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АМИННЫХ
И ГИДРАЗИДНЫХ ГРУПП В РЕАКЦИИ ФТАЛИРОВАНИЯ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Котон М. М., Артемьев В. Н., Кудрявцев В. В.,
Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Овсянникова Л. А.,
Рудковская Г. Д., Жукова Т. И., Кузнецов Ю. П.*

Полярографическим методом исследована реакция фталирования некоторых аминов и гидразидов и полимеров с концевыми гидразидными и аминогруппами и проведено сравнение их pK_a с константами скоростей реакций. Показано, что амины подчиняются обычной закономерности, для гидразидов же скорость реакции фталирования не зависит от pK_a , а связана с их высокой поляризуемостью. Показано также, что полистирол с концевыми гидразидными группами благодаря полимерному эффекту увеличивает константу скорости реакции фталирования, а полиметилметакрилат, наоборот, уменьшает ее.

Известно, что реакционная способность аминов и гидразидов растет с увеличением их основности [1, 2]. Однако в реакциях ацилирования эта закономерность иногда нарушается, и гидразиды, обладающие меньшей основностью, чем амины, проявляют большую активность в этих реакциях [2]. Поэтому нам казалось интересным сравнить реакционные способности некоторых аминов и гидразидов в зависимости от их pK_a .

Известно также, что переход от мономерных объектов к полимерным может приводить как к увеличению, так и к уменьшению скоростей реакции [3]. Вопрос этот до конца не изучен, и невозможно предсказать, как повлияет на скорость реакции переход от мономера к полимеру. Поэтому исследование реакции фталирования на обоих объектах представляло для нас определенный интерес.

Получение и очистка исходных веществ. N,N-Диметилформамид сушили гидридом кальция и перегоняли. 2,2'-Азобисгидразид изомасляной кислоты (АБИГ) получали как указано в работе [4]. 2,2'-Диаминодифенилдисульфид (ДАДС) синтезировали по методике [5]. Диглициламинодифенилдисульфид (ДГДС) получали взаимодействием ДАДС с глицином [6]. ПС и ПММА с концевыми гидразидными или аминогруппами синтезировали радикальной полимеризацией стирола и метилметакрилата на инициаторах АБИГ или ДГДС и ДАДС соответственно [6]. Для определения количества гидразидных и аминогрупп в полимерах и величин pK_a концевых групп использовали метод неводного титрования хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте с индикатором фиолетовым синим [7]. Молекулярные массы ПС и ПММА вычисляли по формулам

$$[\eta]_{\text{ПС}} = 3,18 \cdot 10^{-4} M^{0,603} [8]$$

$$[\eta]_{\text{ПММА}} = 1,73 \cdot 10^{-4} M^{0,645} [9]$$

Получение 4,4'-диаминостильбена (ДАС) и 4,4'-диаминотолана (ДАТ) описано в работе [10]. Температуры плавления всех использованных диаминов соответствовали литературным данным.

Полипропиленсульфид (ППС) синтезировали анионной полимеризацией в среде ТГФ на бутиллитии при -78° . Безобрывное протекание этого процесса, не осложненное побочными реакциями, позволяет получать полимер пропиленсульфида с заданной ММ. К раствору ППС в ТГФ добавляли эквимольное по отношению к бутиллитию количество толуилендиизоцианата, и реакционную смесь выдерживали 1 сут. При этом протекала реакция одной из изоцианатных групп толуилендиизоцианата с SH-концевой группой полимера, не осложненная гомополимеризацией толуилендиизоцианата. Затем в реакционные ампулы добавляли расчетное количество 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) (эквимольное количеству толуилендиизоцианата) в растворе в ТГФ, и реакционную смесь выдерживали 1 сут. Полученный ППС с концевыми аминогруппами отделяли от онойки летучих растворителей в вакууме.

Для получения полиэтиленгликоля (ПЭГ) с концевыми аминогруппами исполь-

зовали готовый ПЭГ с $M=1000$ фирмы Fluka. Реакцию ПЭГ с толуилендиизодианатом и ДАДФЭ проводили так же, как в случае ППС.

Фталевый ангидрид высушивали и сублимировали.

Кинетику изучали полярографическим методом на полярографе ОН-105 (Венгрия) с ртутным капельным электродом, донной ртутью, нормальным каломелевым электродом в среде ДМФ на фоне тетрабутиламмония иодистого при 25° . Концентрация фоновой соли 0,1 моль/л. Характеристика капилляра $m^{\eta} t^{1/4} = 6,8 \text{ mg}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/4}$. Кинетические кривые снимали непрерывным регистрированием уменьшения волны фталевого ангидрида при потенциале его предельного тока 1,48 В. Константу скорости реакции фталирования рассчитывали по формуле [11]

$$kt = \frac{1}{c_0} \cdot \frac{h_0 - h}{h_0},$$

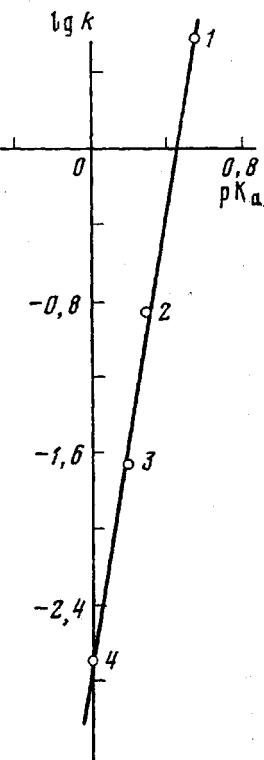
где k — константа скорости реакции фталирования, t — время реакции, c_0 — начальная концентрация фталевого ангидрида, h_0 — начальная высота волны, h — высота волны при времени t . Для фталирования брали эквимольные количества реагентов. Реакцию проводили при непрерывном перемешивании в токе аргона. Скорость перемешивания контролировали ротаметром.

Наибольшей реакционной способностью в реакции фталирования, как показывает расчетная константа скорости (таблица, опыт № 1), обладает ДГДС, имеющий наивысшее значение pK_a . Определить константу скорости фталирования ДГДС полярографическим методом не представлялось возможным, так как он восстанавливается в той же области, что и фталевый ангидрид. Исходя из предположения, что pK_a концевых групп ПС, полученного на ДГДС как инициаторе, будет равно или близко к значению pK_a ДГДС, можно было ограничиться исследованием кинетики фталирования этого полимера. Изучение кинетики показало, что реакция заканчивается очень быстро, но фталевый ангидрид, который должен весь израсходоваться, на самом деле расходуется не полностью, что обусловлено высокой реакционной способностью концевой алифатической аминогруппы, которая не только присоединяется к фталевому ангидриду с образованием амидной связи, но и образует соль с карбоксильной группой, образовавшейся при раскрытии ангидридного кольца.

Реакции фталирования ДАДФЭ, ППС и ПЭГ с $M=1000$, имеющих в качестве концевых групп остаточную структуру ДАДФЭ, проходят, как и следовало ожидать, исходя из pK_a (таблица, опыты 3—5), с меньшими скоростями по сравнению с алифатической аминогруппой. Интересно, что оба полимера, обладающие одной и той же ММ и одинаковыми концевыми группами, реагируют с фталевым ангидридом с разной скоростью. Константа скорости для ППС в 2 раза превышает константу скорости ПЭГ (таблица, опыты 4 и 5). Ясно, что такая разница в реакционной способности этих полимеров объясняется различием в структуре повторяющегося звена.

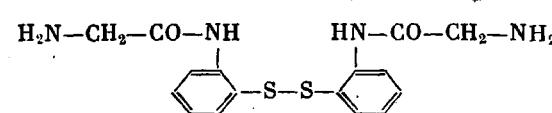
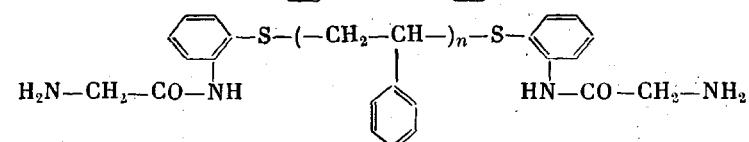
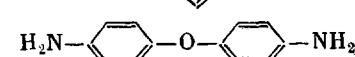
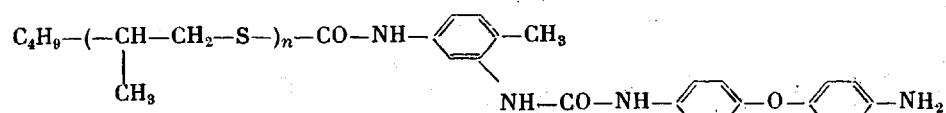
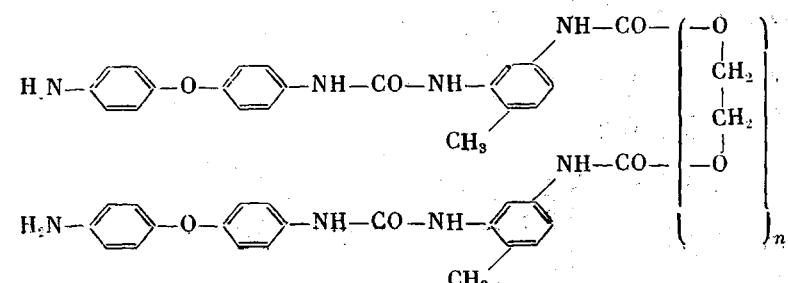
Еще большее понижение основности концевых групп полимеров приводит к дальнейшему уменьшению скорости реакции фталирования. Исследование фталирования ДАС и ДАТ, обладающих значительно меньшим значением pK_a , чем у ДАДФЭ, показало, что реакционные способности их заметно уменьшаются и константы скорости отличаются почти на порядок (таблица, опыты 6 и 7). В обоих случаях индукционный период реакции фталирования значительно больше, чем у ДАДФЭ.

ДАДС, имеющий еще меньшее значение pK_a , чем ДАТ, исследовать не удалось: ДАДС, как и ДГДС, восстанавливается в той же области, что и фталевый ангидрид. Однако ПС, полученный на ДАДС как инициаторе, по данным, полученным полярографическим методом, не вступает в реак-



Логарифмическая зависимость константы скорости реакции фталирования диамидов от их основности: 1 — ДГДС, 2 — ДАДФЭ, 3 — ДАС, 4 — ДАТ

Константы скоростей реакции фталирования и значения pK_a аминов и гидразидов

Опыт, №	Соединение	Формула	pK_a	Исходная концентрация $c \cdot 10^4$, моль/л	Константы скорости, л/моль·с	
					k_1	k_2
1	ДГДС		0,56	-	3,63 *	-
2	ПС, полученный на ДГДС ($M=40\ 000$)		-	419	Солеобразование	
3	ДАДФЭ		0,28	838	0,14±0,01	0,092±0,002
4	ППС с концевыми амино-группами ($M=1000$)		-	838	0,17±0,01	-
	ПЭГ с концевыми амино-группами ($M=1000$)		-	838	0,086±0,008	-

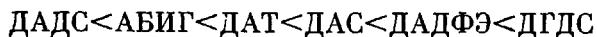
(окончание)

Опыт, №	Соединение	Формула	pK_a	Исходная концен- трация* $s \cdot 10^5$, моль/л	Константы скорости, л/моль·с	
					k_1	k_2
6	ДАС		0,19	838	$0,022 \pm 0,002$	$0,028 \pm 0,002$
7	ДАТ		-0,02	838	$0,002 \pm 0,005$	-
8	АБИГ		-0,60	838	$0,669 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,03$
9	ПС, получен- ный на АБИГ ($M=16\ 000$)	$H_2N-NH-CO-C(CH_3)_2-N=N-(CH_3)_2C-CO-NH-NH_2$ $H_2N-NH-CO-C(CH_3)_2-(CH_2-CH-)_n-(CH_3)_2C-CO-NH-NH_2$	-	419	$1,18 \pm 0,05$	-
10	ПС, получен- ный на АБИГ ($M=66\ 000$)		-	280	$1,63 \pm 0,03$	-
11	ПММА, полу- ченный на АБИГ ($M=40\ 000$)	$H-(-(CH_3)C(COOCH_3)-CH_2-)_n-C(CH_3)_2-CO-NH-NH_2$	-	280	0	-
12	ДАДС		-1,2	-	-	-
13	ПС, получен- ный на ДАДС ($M=10\ 000$)		-	838	0	-

* Константа расчетная.

цию фталирования (таблица, опыты 12 и 13). Как и следовало ожидать, в ряду аминов реакционная способность в реакции фталирования понижается с уменьшением pK_a . При этом для низкомолекулярных аминов выполняется линейная зависимость логарифма константы скорости от pK_a (рисунок).

Совершенно другие результаты были получены при переходе к гидразидам. Несмотря на более низкое (чем у диаминотолана) значение pK_a , скорость фталирования АБИГ неожиданно возрастает. Исходя из величин основности, можно полагать, что константы скорости реакции фталирования исследуемых соединений будут увеличиваться в ряду



На самом деле этот ряд имеет вид



Константа скорости фталирования АБИГ более чем в 5 раз превышает таковую для ДАДФЭ. Согласно лит. данным [2], подобное аномальное отклонение в реакционной способности можно объяснить высокой поляризумостью АБИГ.

Любопытно, что при переходе к ПС, полученному на АБИГ как инициаторе, константа скорости увеличивается почти в 2 раза, хотя pK_a концевой гидразидной группы полимера не должен отличаться от pK_a АБИГ из-за сходства структур (таблица, опыты 8–10). При этом с увеличением ММ полимера скорость реакции возрастает, что целесообразно объяснить концентрационным эффектом [3], обусловленным увеличением средней концентрации фталевого ангидрида внутри клубка ПС. Несмотря на ту же самую концевую группу, скорость реакции фталирования ПММА, полученного на АБИГ как инициаторе, падает практически до нуля, т. е. в данном случае в отличие от ПС полимерная природа реагента приводит к отрицательному влиянию на скорость реакции. Возможно, это обусловлено более обычными для полимеров стерическими затруднениями.

Таким образом, показано, что скорость реакции фталирования исследованных гидразидов не зависит от их pK_a в отличие от аминов, подчиняющихся обычной линейной логарифмической зависимости. При исследовании реакционной способности концевых аминогрупп полимеров наложение различных полимерных эффектов не позволяет говорить о линейной зависимости логарифма константы скорости от pK_a , а иногда и нарушает указанную закономерность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когон М. М., Кудрявцев В. В., Адррова Н. А., Калниньш К. К., Дубнова А. М., Светличный В. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2081.
2. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. Киев: Наукова думка, 1976, с. 38.
3. Платэ Н. А. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров / Под ред. Роговина З. А. М.: Химия, 1970, с. 58.
4. Грищенко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочеткова Г. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 3, с. 569.
5. Hofman K. A. Chem. Ber., 1894, B, 27, № 3, S. 2808.
6. Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Колмагорова Т. А., Соколова Т. А., Шепелевский А. А. А. с. 664970 (СССР). – Опубл. в Б.И., 1979, № 20, с. 91.
7. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971, с. 109.
8. Tsimpris C. W., Curyanarayanan B., Mayhan K. J. J. Polymer. Sci. A-2. 1972, v, 10, № 10, p. 1837.
9. Липатов Ю. С. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 378.
10. Kazuto Inone. J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1599.
11. Гейровский Я., Кутя Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965, с. 255.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8.X.1981

**POLAROGRAPHIC STUDY OF REACTIVITY OF AMINE
AND HYDRAZIDE GROUPS IN PHTHALATION REACTION**

*Koton M. M., Artem'eva V. N., Kudryavtsev V. V.,
Chernova Z. D., Kukarkina N. V., Ovsyannikova L. A.,
Rudkovskaya G. D., Zhukova T. I., Kuznetsov Yu. P.*

S u m m a r y

The reaction of phthalation of some amines and hydrazides and polymers with the end amino and hydrazide groups has been studied by polarographic method. pK_a values are compared with rate constants. Amines are shown to obey the usual behaviour, while for hydrazides the rate of phthalation does not depend on pK_a and is related with their high polarizability. Due to the polymeric effect polystyrene with end hydrazide groups increases the rate constant of the phthalation, while polymethyl methacrylate decreases it.