

УДК 541(127+64):547.553.1

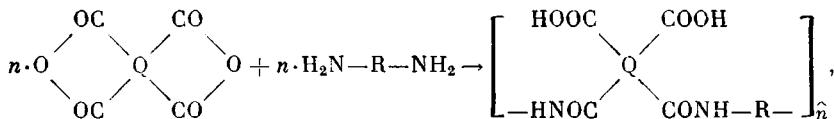
**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ МНОГОЯДЕРНЫХ  
МОСТИКОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ**

Светличный В. М., Антонов Н. Г., Черница Б. В., Денисов В. М.,  
Кольцов А. И., Кудрявцев В. В., Котон М. М.

Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика реакции диангидридов 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола и 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона с анилином и его *n*-метил-, *n*-фенокси-, *n*-бром-, *n*-нитропроизводными и четырехъядерными мостиковыми диаминами в ДМАА при 298 К. Методом ПМР-спектроскопии исследована кинетика циклизации *o*-карбоксиамидов, полученных на основе диангидрида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола и указанных выше моно- и диаминов, в растворе ДМАА при 433 К. Влияние заместителя в нуклеофиле (амине) на скорость ацилирования диангидридами тетракарбоновых кислот описывается уравнением Гамметта с параметрами  $\rho = -3,6$  и  $-3,4$  соответственно. Скорость реакции циклизации *o*-карбоксиамидов слабо зависит от строения исходных аминов. Величина параметра  $\rho$  для циклизации модельных *o*-карбоксианилидов составляет  $-0,2$ . В ряду рассмотренных полимеров, обладающих гибкостью цепи, скорости образования и циклизации полiamидокислот определяются факторами электронной структуры реагирующих функциональных групп.

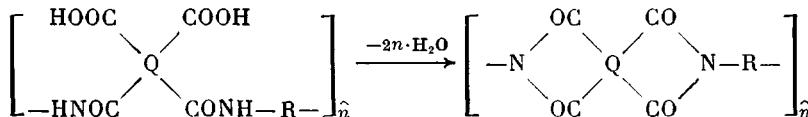
Ароматические ПИ относятся к группе термостойких полимеров, имеющих важное значение для техники.

При исследовании кинетики реакций образования ароматических ПИ двухстадийным методом большое внимание было уделено реакции образования полiamидокислот (ПАК) [1], осуществляемой в полярных растворителях по схеме



где Q — четырехвалентный, а R — двухвалентный радикалы.

Кинетические закономерности второй стадии термической циклизации ПАК в ПИ, в тех случаях когда этот процесс протекал в растворе, представлены сравнительно небольшим числом работ [2-5].



Так, имеются сведения [5] о влиянии химического строения фталамидокислот на скорость их термической циклизации в растворе ДМФА. Сопоставление кинетических экспериментов, позволяющих оценить характер влияния химического строения диаминов и соответствующих им радикалов при «амидных атомах» азота в ПАК на скорость реакций, относящихся к каждой из стадий синтеза ПИ, в литературе отсутствует.

В настоящей работе проведено исследование влияния химического строения ароматических моноаминов и четырехъядерных мостиковых диаминов на кинетику реакций образования амидокислот, ПАК и их циклодегидратации с применением корреляционного анализа и использова-

нием уравнения Гаммета [6]:  $\ln k = \ln k_0 + \rho\sigma$ , где  $k_0$  и  $k$  — соответственно константы скоростей незамещенного соединения и с пара- или мета-заместителем в ароматическом ядре;  $\rho$  — мера чувствительности данной серии соединений к структурным изменениям в молекуле;  $\sigma$  — константа, характеризующая электронное влияние заместителя. Цель работы установить, в какой мере полимерная цепь осложняет процесс циклизации о-карбоксиамидных звеньев, включенных в ее состав при образовании ПИ в растворе.

Исследовали ароматические диангидриды 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона (БЗФ) и 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (Р); ароматические моноамины: анилин и его производные *n*-Br-, *n*-OCH<sub>3</sub>-, *n*-CH<sub>3</sub>-, *n*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-; четырехъядерные мостиковые диамины: 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилоксид (II), 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфон (III), 4,4'-бис-(4"-аминофенилтио)дифенилсульфид (IV), 4,4'-бис-(4"-аминофенилтио)дифенилсульфон (V), а также амидокислоты, полученные на основе диангидрида Р и использованных моно- и диаминов.

В качестве растворителя использовали N,N-диметилакетамид (ДМАА), который осушали над СаН<sub>2</sub> и очищали перегонкой на ректификационной колонке под уменьшенным давлением.

Диангидриды тетракарбоновых кислот очищали сублимацией в вакууме, а моноамины перед проведением кинетических опытов подвергали многократной очистке.

Диамины очищали перекристаллизацией: 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилоксид (т. пл. 124–125°) (из спирта) получен, как в работе [7]; 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфон (т. пл. 190–191°) [7]; 4,4'-бис-(4"-аминофенилтио)дифенилсульфид (т. пл. 134–135°) (из изопропанола) и 4,4'-бис-(4"-аминофенилтио)дифенилсульфон (т. пл. 204–205°) (из *n*-бутанола) получены в условиях работы [8].

Измерение кинетики ацилирования аминов ангидридами кислот в растворе в ДМАА проводили по методике [9], применяли метод ИК-спектроскопии.

Таблица 1

Константы скорости ацилирования замещенных анилинов  
X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> диангидридами БЗФ и Р в ДМАА при 298 К

Заместитель X—	<i>k</i> , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		$\sigma$ (по Джонсону [11])
	БЗФ	Р	
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> —	0,007	—	+0,710
<i>n</i> -Br—	0,217	0,018	+0,232
H—	1,370	0,101	0
<i>n</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	1,980	0,190	-0,028
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> —	6,890	0,454	-0,170
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub> —	—	1,220	-0,270

Результаты исследования скорости реакций взаимодействия диангидридов БЗФ и Р с замещенными анилинами представлены в табл. 1. После обработки представленных в табл. 1 величин констант скорости при помощи уравнения Гаммета были получены корреляционные уравнения соответственно для диангидридов БЗФ и Р

$$\lg k = 0,19 - 3,4\sigma \quad (r=0,998; s_0=0,07)$$

$$\lg k = -0,92 - 3,6\sigma \quad (r=0,995; s_0=0,08),$$

где  $r$  — коэффициент корреляции,  $s_0$  — остаточная дисперсия.

Величины параметра  $\rho$  при ацилировании анилинов диангидридами БЗФ и Р близки; большое абсолютное значение параметра  $\rho$  указывает на высокую чувствительность данной реакции к структурным изменениям в молекуле амина. С увеличением электронодонорного характера заместителя скорость ацилирования возрастает.

В табл. 2 представлены константы скорости ацилирования четырехъядерных диаминов диангидридами БЗФ и Р в ДМАА. Для сравнения в табл. 2 приведены величины констант скоростей ацилирования двуядерных диаминов I и VI. В рассматриваемых четырехъядерных диаминах аминогруппа экранирована от мостикового бифенильного фрагмента посредством *n*-оксифениленовой или *n*-тиофениленовой группировки. Видно, что при переходе от диамина I к диамину II экранирование фрагмен-

Таблица 2

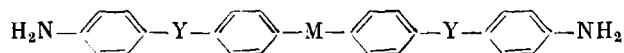
Константы скорости ацилирования диаминов диангидридами БЗФ и Р в ДМАА при 298 К и величины  $\sigma$ -констант сложных заместителей в молекулах аминов типа  $H_2NC_6H_4-X$

Диамин, №	Формула	$k$ , дм <sup>3</sup> /моль· с	$\sigma$	$k$ , дм <sup>3</sup> /моль· с	$\sigma$
		БЗФ		Р	
I		4,780	-0,058	0,38	-0,056
II		3,190	-0,004	0,25	-0,005
III		0,480	+0,238	0,056	+0,197
IV		0,074	+0,476	0,0048	+0,456
V		0,026	+0,609	0,0022	+0,551
VI		0,0021	+0,923	0,0002	+0,880

Примечание. Сложный заместитель X в молекулах диаминов подчеркнут.

та дифенилоксида приводит к умеренному ослаблению реакционной способности. В случае экранирования фрагмента дифенилсульфона при переходе от диамина VI к V и III наблюдается резкое возрастание реакционной способности за счет уменьшения влияния акцепторной группировки  $-SO_2$  на аминогруппу в диамине. Большой эффективностью экранирования аминогруппы от акцепторного мостикового дифенильного фрагмента обладает *n*-оксифениленовая группировка по сравнению с тиофениленовой. Существенно меньшую реакционную способность диаминов, содержащих сульфидные мостики по сравнению с аналогичными диаминами, имеющими в молекуле простые эфирные связи, по-видимому, можно объяснить тем, что атомы серы в аминофенилтиогруппировках (находящиеся в *n*-положении к  $NH_2$ -группам) участвуют в сопряжении с атомами азота за счет предоставления своих вакантных *d*-орбит ( $2d_{\pi}-3d_{\pi}$ -взаимодействие) [10], что приводит к понижению основности аминогрупп.

Использованные четырехъядерные диамины общего формулы



были представлены как производные анилина со сложным заместителем X в *para*-положении  $X-C_6H_4NH_2$ , где  $X=H_2N-\underset{\text{Y}}{\text{---}}-\underset{\text{Y}}{\text{---}}-\underset{\text{M}}{\text{---}}-\underset{\text{Y}}{\text{---}}-\text{---}(Y-\text{---} \text{ и } M-\text{---}$  соответственно равны  $-O-$  и  $-O-$ ;  $-S-$  и  $-S-$ ;  $-O-$  и  $-SO_2-$ ;  $-S-$  и  $-SO_2-$ ).

Согласно выведенной корреляционной зависимости дляmonoаминов (табл. 1), рассчитали  $\sigma$ -константы сложных заместителей X при ацилировании указанных диаминов диангидридами БЗФ и Р по формуле  $\sigma=(lg k - lg k_0 - lg 2)/\rho$ , где  $lg 2$  — статистическая поправка на количество реакционных центров в молекуле диамина по сравнению с monoамином. Величины  $\sigma$ -констант представлены в табл. 2. Видно, что, за исключением диамина II, сложные заместители в четырехъядерных диаминах обладают электроноакцепторными свойствами, а  $\sigma$ -константы имеют смысл

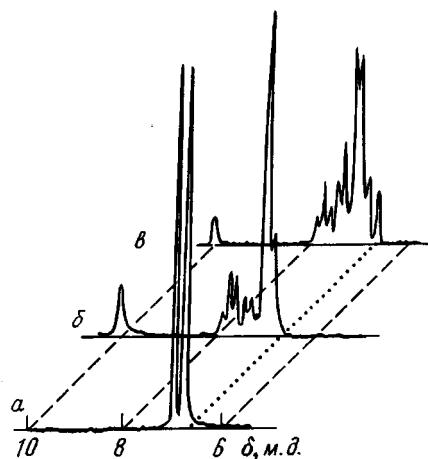


Рис. 1

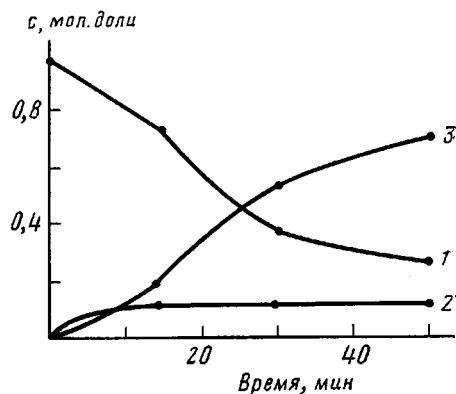


Рис. 2

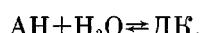
Рис. 1. ПМР-спектры амина II (а), амидокислоты на основе диангидрида Р и диамина II при времени прогревания, равном 0 (б) и 30 мин (в). Шкала δ

Рис. 2. Зависимость от времени прогревания при 433 К содержания амидокислотных (1), аминных (2) и имидных групп (3) в ПАК на основе диангидрида Р и диамина II

нуклеофильных констант. Рассчитанные σ-константы из двух серий хорошо совпадают. Как и в рядуmonoаминов, скорость ацилирования падает с увеличением электроноакцепторных характеристик сложного заместителя.

Вторую стадию — имидизацию — изучали методом ПМР. Исследовали 10%-ные растворы амидокислот в ДМАА, которые в запаянных ампулах выдерживали в термостате при 433 К. Спектры снимали при комнатной температуре, через определенные промежутки времени вынимая ампулы с образцами из термостата. Концентрации реагентов и продуктов при охлаждении раствора изменялись слабо в течение часа. Спектры 10%-ных растворов аминов и диангидрида Р были сняты предварительно. При получении амидокислот для каждого случая исходные реагенты брали в количествах, обеспечивающих строгое эквивалентное соотношение ангидридных и аминных групп.

При циклизации *o*-карбоксиамидов в системе протекают следующие основные реакции [1]:



где АМ — аминная, АН — ангидридная, АК — амидокислотная, ИМ — имидная, ДК — дикислотная группы.

Атомы азота в исходных веществах и продуктах изученных реакций могут находиться в трех группах: аминных, амидных и имидных. Метод ПМР позволяет оценить доли атомов азота во всех трех группах, причем в аминных и амидных — непосредственно из спектра ПМР (рис. 1). На рис. 2 представлены типичные зависимости содержания азотсодержащих групп от времени прогревания. Абсолютная погрешность оценки долей этих групп не превышает 0,05. Видно, что амидокислотные группы расходуются при прогревании не только на имидизацию, но и в заметной степени на деструкцию. Доля атомов азота в концевых аминогруппах в области плато рис. 2 колеблется от 0,1 до 0,2. Константы имидизации  $k_n$  исследованных амидокислот были рассчитаны для участка кривой, на котором концентрация аминогрупп АМ меняется слабо (плато на рис. 2).

Таблица 3

Константы скорости циклизации амидокислот, полученных на основе диангидрида Р и ароматических аминов (производные анилина и четырехъядерные мостиковые диамины)  
(Растворитель ДМАА, 433 К)

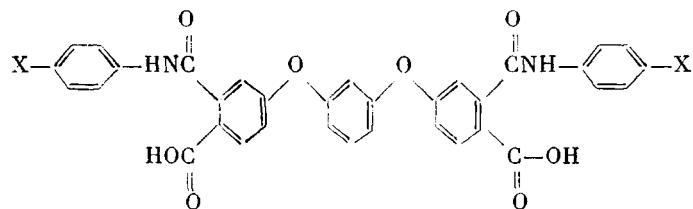
Амин, №	Формула	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	Хим. сдвиг NHCO-групп
1		40	10,25
2		38	10,20
3		42	10,20
4		43	10,05
5		47	10,00
6		65	10,10
7		58	10,20
8		30	10,30
9		33	10,40

Приложение. Относительная погрешность в определении констант скоростей циклизации 20%.

Расчет проводили по уравнению первого порядка по расходу амидокислотных групп по формуле

$$k_u = (1/[AK]) (d[AK]/dt).$$

Величины констант скоростей циклизации амидокислот, полученных на основе диангидрида Р и ароматических аминов различного химического строения, представлены в табл. 3. Зависимость констант имидизации от строения заместителя X в ароматическом радикале при амидных атомах азота в модельных амидокислотах (табл. 3, образцы 1–5)



(X=*n*-Br—, H—, *n*-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—, *n*-CH<sub>3</sub>—, *n*-OCH<sub>3</sub>—) оказалась очень слабой по сравнению с зависимостью констант ацилирования от строения моноамина (табл. 1). На это указывает меньшее значение вычисленного для случаев циклизации аминов 1–5 (табл. 3) параметра гамметовской зависимости  $\rho = -0,2$ . Величина и знак параметра  $\rho$  свидетельствуют о том, что донорные заместители в ароматическом радикале при амидном атоме азота хотя и слабо, но все же ускоряют реакцию циклизации. Константы скорости имидизации ароматических ПАК находятся в пределах одного порядка. Труднее оценить влияние на реакционноспособность сложных

заместителей, входящих в состав амидной группировки ПАК. Однако при сравнении образцов 6–9 табл. 3 с образцами II–V табл. 2 видно, что значения констант циклизации ПАК выше в тех случаях, когда в радикалах при амидных атомах азота в цепи ПАК заключены четырехъядерные фрагменты, соответствующие более реакционноспособным диаминам в реакции ацилирования.

Из данных по химическим сдвигам ПМР амидных групп (табл. 3) видно, что их значения уменьшаются с уменьшением акцепторных свойств соответствующих сложных заместителей в молекулах четырехъядерных диаминов. Следует при этом указать, что хим. сдвиги аминов различаются гораздо сильнее и тесно коррелируют с логарифмами констант скоростей первой стадии (рис. 3).

Использование четырехъядерных диаминов позволило изучить кинетику циклизации соответствующих ПАК в растворе. Сравнение результатов циклизации модельных амидокислот и исследованных ПАК позволяет сделать вывод о том, что малая чувствительность скорости имидизации к химическому строению ПАК, по-видимому, не связана с включением четырехъядерного мостикового радикала при амидных атомах азота в полимерную цепь. Согласно работам [12, 13], ПАК на основе многоядерных диаминов и диангидридов соответствует повышенная гибкость полимерной цепи. По-видимому, скорость циклизации ПАК в рассматриваемых случаях определяется факторами электронного строения циклизующихся группировок.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
- Бублик Л. С., Моисеев В. Д., Чернова А. Г., Пилляева В. Ф., Некрасова Л. П. Пласт. массы, 1974, № 3, с. 10.
- Денисов В. М., Кольцов А. И., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Бессонов М. И., Глухов Н. А., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1556.
- Выгодский Я. С., Спирин Т. Н., Нечаев П. П., Чудина Л. И., Заиков Г. Е., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1516.
- Лавров С. В., Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1052.
- Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972.
- Котон М. М., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Маричева Т. А., Александрова Е. П., Миронов Г. С., Устинов В. А., Москвичев Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1058.
- Глаз А. Ш., Иванов А. В., Андрианов В. Ф., Каминский А. Я., Глаз А. И. В кн.: Синтез, анализ и структура органических соединений. Тула, 1976, вып. 7, с. 38.
- Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Адрюха Н. А., Котон М. М. Журн. орган. хим., 1974, т. 10, № 9, с. 1896.
- Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. М.: Химия, 1968, с. 148.
- Jaffe H. H. Chem. Revs, 1953, v. 53, p. 191.
- Эскин В. Е., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Светличный В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 363.
- Сидорович А. В., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Лаврентьев В. К., Светличный В. М., Силинская И. Г., Александрова Е. П., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 565.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

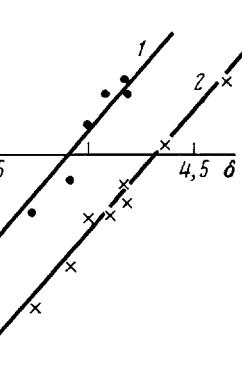


Рис. 3. Взаимосвязь  $\ln k$  реакции ацилирования диангидрида БЗФ (1) и Р (2) с хим. сдвигом группы  $\text{NH}_2$  в амине

Поступила в редакцию  
8.IV.1985

KINETIC STUDY OF FORMATION OF AROMATIC POLYIMIDES  
ON THE BASIS OF MULTINUCLEAR BRIDGE-CONTAINING  
AROMATIC DIAMINES

Svetlichnyi V. M., Antonov N. G., Chernitsa B. V., Denisov V. M.,  
Kol'tsov A. I., Kudryavtsev V. V., Koton M. M.

S u m m a r y

Kinetics of the reaction of dianhydrides of *1,3-bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene* and *3,3',4,4'-tetracarboxybenzophenone* with aniline and its *p*-methyl-, *p*-phenoxy-, *p*-bromo-, *p*-nitroderivatives and tetrานuclear bridge-containing diamines in *N,N*-dimethylacetamide (DMAA) at 298 K has been studied by IR-spectroscopy method. Kinetics of cyclization of *o*-carboxyamides obtained from dianhydride of *1,3-bis(3,3-dicarboxyphenoxy)benzene* and mono- and diamines mentioned above in DMAA solution at 433 K has been studied by PMR-spectroscopy method. The effect of a substituent in the nucleophil (amine) on the rate of acylation with tetracarboxylic dianhydrides is described by the Gammet equation with  $\rho = -3.6$  and  $-3.4$  correspondently. The rate of cyclization weakly depends on the structure of initial amines. The  $\rho$  value for cyclization of model *o*-carboxyanilides is equal to  $-0.2$ . In the range of polymers under study having the elevated chain flexibility the rates of formation and cyclization of polyamide acids depend on factors of the electronic structure of reactive functional groups.