

УДК 541.64:536.7

## ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ИЗОМЕРНЫХ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДОВ В РАСТВОРЕ

Карякин Н. В., Чернихов А. Я., Казакова Г. В.,  
Цейтлин Г. М., Русанов А. Л., Коршак В. В.

Определены энталпии реакций поликонденсации 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана с дихлорангидридами изо- и терефталевой кислот в различных растворителях. Рассмотрена энергетика взаимодействия амино- и оксигрупп в молекулах 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана с дихлорангидридами дикарбоновых кислот и взаимозависимость амино-групп 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана в процессе поликонденсации.

В настоящей работе приведены результаты определения энталпии реакций поликонденсации 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана (**ДОДА**) с дихлорангидридами изо- и терефталевой кислот (**ИФХ** и **ТФХ** соответственно) в различных растворителях. Эти процессы приводят к образованию поли-*o*-оксиамидов (**ПОАИ** и **ПОАТ** соответственно), являющихся промежуточными полимерами при двухстадийном синтезе полибензоксазолов [1].

Экспериментальное определение энталпий изученных реакций проводили в адиабатическом калориметре конструкции Скуратова [2] с точностью 1,0% при 298,15 K и концентрации исходных соединений 0,15 моль/1000 г растворителя.

Использованные в работе растворители – *N*-метил-2-пирролидон (МП), ДМФА, ДМАА и гексаметилфосфортиамид (ГМФА) – подвергали специальной очистке [3]. Некоторые их физико-химические характеристики, определенные нами, приведены в табл. 1.

ДОДА очищали по методике [4]. Согласно данным элементного анализа, содержание основного вещества составляло 99,9 вес. %.

ИФХ и ТФХ очищали перегонкой в вакууме. Температуры плавления и суммарное содержание примесей  $N_2$  в изученных образцах по калориметрическим данным равны: для ТФХ –  $T_{\text{пл}}=356,1 \text{ K}$  и  $N_2=0,48 \text{ моль\%}$ ; для ИФХ –  $T_{\text{пл}}=317,8 \text{ K}$  и  $N_2=0,34 \text{ моль\%}$ .

Прежде всего определили энталпии растворения исходных веществ и продуктов реакций в изученных растворителях при 298 K. Результаты представлены в табл. 2.

Анализ энталпий растворения дихлорангидридов указанных кислот позволяет заключить, что энергия взаимодействия их с изученными растворителями убывает в ряду ДМФА > ДМАА > ГМФА > МП. Таким образом, в изученной серии наиболее оптимальным растворителем для синте-

Таблица 1

**Плотность, показатель преломления и температура плавления  
изученных растворителей**

Растворитель	$\rho_1^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	$T_{\text{пл}}$ , K	$N_2^*$ , моль%
МП	1,0302	1,4643	–	–
ДМФА	0,9504	1,4272	212,61	0,50
ДМАА	0,9454	1,4356	254,12	0,50
ГМФА	1,0264	1,4580	279,95	1,05

\* Содержание примесей, определенное по депрессии температуры плавления.

Таблица 2

## Энталпии растворения реагентов в растворителях при 298,15 К

Вещество	$-\Delta H_s^\circ$ , кДж/моль			
	ДМАА	ДМФА	ГМФА	МП
ДОДА	36,59±0,60	46,73±0,70	50,50±0,38	47,76±0,60
ТФХ	169,9±0,8	211,2±2,0	157,7±1,2	56,85±0,90
ИФХ	172,8±1,0	214,3±2,0	161,0±1,5	59,83±0,75
ПОАТ	85,00±1,50	72,79±0,80	131,0±1,5	87,24±1,00
ПОАИ	91,86±1,50	79,76±0,90	138,0±1,5	94,35±1,00
HCl	76,57±0,50	89,20±0,50	64,40±0,40	84,35±0,40

Таблица 3

Энталпии реакций синтеза ПОАИ и ПОАТ в растворе \*  
([ДОДА]<sub>0</sub>=[ИФХ]<sub>0</sub>=0,15 моль/1000 г растворителя)

Реакция поликонденсации ДОДА с дихлорангидридом	$-\Delta H_r^\circ$ (298), кДж/моль		
	ДМАА	МП	ГМФА
Изофталевой кислоты	225,5±1,4	232,2±2,1	234,8±1,8
Терефталевой кислоты	204,5±2,4	215,4±0,8	215,3±1,8

\* Реакции проводили путем прибавления твердого дихлорангидрида к раствору ДОДА в соответствующем растворителе.

за поли-*o*-оксиамидов является МП, поскольку чем выше энергия взаимодействия дихлорангидрида с растворителем, тем интенсивнее протекают побочные процессы.

Энталпия растворения ТФХ всегда выше аналогичной величины для ИФХ (процесс растворения ИФХ менее экзотермичен); эта разница практически постоянна для всех изученных растворителей и составляет 3,1 (ДМФА); 2,9 (ДМАА); 3,3 (ГМФА) и 3,0 (МП) кДж/моль. Среднее значение этих величин (3,1 кДж/моль) практически совпадает с разницей энталпий плавления ТФХ (21,0 кДж/моль) и ИФХ (18,0 кДж/моль). Это позволяет сделать вывод о том, что энергия взаимодействия ТФХ и ИФХ с одним и тем же изученным растворителем одинакова и разница энталпий растворения их обусловлена полностью различием энергии разрушения кристаллической решетки ТФХ и ИФХ.

Энталпия растворения полимеров отрицательна и убывает по абсолютной величине в ряду: ГМФА>МП>ДМАА>ДМФА. Энталпия растворения ПОАТ всегда больше аналогичной величины для ПОАИ (процесс растворения ПОАИ более экзотермичен), и эта разность составляет: 7,0 (в ГМФА); 7,1 (в МП); 6,9 (в ДМАА) и 7,0 (в ДМФА) кДж/моль, т. е. среднее значение этой величины равно 7,0 кДж/моль. Следовательно, можно полагать, что характер взаимодействия ПОАТ и ПОАИ с одним и тем же растворителем практически одинаков, а разница энталпий растворения изученных полимеров в одном и том же растворителе обусловлена различием энергии межцепного взаимодействия, которая в ПОАТ выше на 7,0 кДж/осново-моль, чем в ПОАИ.

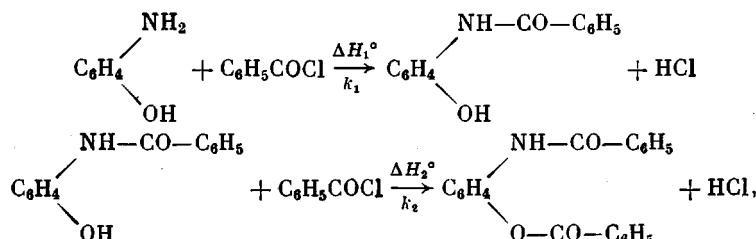
Энергия взаимодействия выделяющегося в результате реакции HCl с растворителем также играет важную роль в процессе низкотемпературной поликонденсации. Чем выше величина энергии этого взаимодействия, т. е. чем сильнее «удерживается» HCl тем или иным растворителем, тем в большей степени равновесие поликонденсации смещается в сторону образования продуктов реакции. В этом отношении энергия взаимодействия HCl с изученными растворителями уменьшается в ряду ДМФА>МП>ДМАА>ГМФА.

Выбор растворителя для реакций поликонденсации дихлорангидридов карбоновых кислот с ароматическими диаминами и их производными

играет первостепенную роль в синтезе высокомолекулярных соединений. Анализ энталпий растворения реагентов позволяет заключить, что лучшим в этом отношении растворителем для синтеза поли-*o*-оксиамидов является МП.

В табл. 3 приведены результаты экспериментального определения энталпий поликонденсации ДОДА с ИФХ и ТФХ в ряде растворителей при 298,15 К.

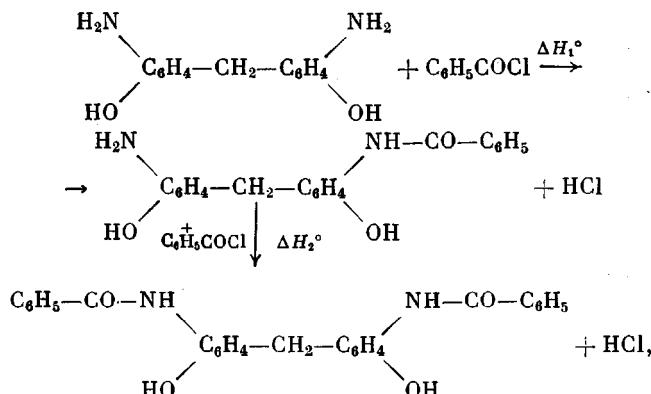
Прежде чем анализировать полученные экспериментальные данные, отметим следующее важное обстоятельство. Поскольку молекула ДОДА содержит в своем составе две различные функциональные группировки ( $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$ ), то в зависимости от того, с какой из них будет реагировать хлорангидрид, в системе может образоваться либо оксиамидная, либо аминоэфирная структура. В связи с этим определена энталпия и константа скорости реакции конденсации *o*-оксианилина с бензоилхлоридом в растворе ДМАА. Показано, что присоединение первого моля бензоилхлорида к *o*-оксианилину всегда приводит к образованию *o*-оксидифениламида, причем процесс сопровождается большей по абсолютной величине энталпиией по сравнению с энталпиией процесса взаимодействия второго моля бензоилхлорида. В том же направлении изменяются и константы скорости названных реакций.



где  $\Delta H_1^\circ = -117,2$  кДж/моль;  $k_1 = 1,01 \cdot 10^{-1}$  л/моль·с;  $\Delta H_2^\circ = -88,3$  кДж/моль;  $k_2 = 1,33 \cdot 10^{-2}$  л/моль·с.

По-видимому, отношения  $\Delta H_1^\circ/\Delta H_2^\circ = 1,33$  и  $k_1/k_2 = 7,56$  можно принять за меру различия относительной реакционной способности амино- и окси-групп в молекуле *o*-оксианилина. Можно полагать, что преимущественный рост цепи в реакциях поликонденсации *bis-o*-оксиаминов с дихлорангидридами карбоновых кислот идет по пути образования амидной связи с образованием поли-*o*-оксиамидов.

Несмотря на то, что в молекуле исходного ДОДА обе функциональные аминогруппы энергетически эквивалентны, по мере протекания реакции они становятся энергетически различными. Это следует из данных по определению энталпий последовательного присоединения двух молей бензоилхлорида к одному молю ДОДА. В растворе ДМАА получено



где  $\Delta H_1^\circ = -126,3$  кДж/моль;  $\Delta H_2^\circ = -91,7$  кДж/моль;  $\Delta H_1^\circ/\Delta H_2^\circ = 1,38$ .

Таким образом, оба процесса экзотермичны, но энталпия присоединения второго моля бензоилхлорида по абсолютной величине существен-

но меньше энталпии присоединения первого моля бензоилхлорида к одному молю ДОДА. При этом отношении  $\Delta H_1^\circ/\Delta H_2^\circ$  можно принять за меру различия поликонденсационной способности двух аминогрупп в молекуле ДОДА.

С энергетической точки зрения обе изученные реакции поликонденсации в различных растворителях (табл. 3) сопровождаются разрывом и образованием одинакового числа формально одинаковых химических связей в реагирующих веществах (рвутся две связи N—H в молекуле ДОДА и две связи C—Cl в молекуле дихлорангидрида; образуются две связи C—N в молекуле полимера и две связи H—Cl), энталпии их различаются как в зависимости от природы дихлорангидрида, так и от природы растворителя. Во всех изученных растворителях реакция поликонденсации ДОДА с ИФХ более экзотермична, чем процесс поликонденсации ДОДА с ТФХ. Различие соответствующих значений энталпий составляет 19,0 кДж/моль для каждого растворителя. То, что в случае синтеза ПОАТ выделяется меньше энергии, связано, вероятно, прежде всего с большей энергией связи C—Cl в молекуле ТФХ и большей энергией кристаллической решетки ТФХ по сравнению с ИФХ. Влияние растворителя на энталпию реакции поликонденсации ДОДА с одним и тем же дихлорангидридом таково, что она максимальна по абсолютной величине в МП и ГМФА и минимальна в DMAA. Эти различия в целом невелики и составляют в среднем 10 кДж/моль и могут быть объяснены различной основностью среды, где протекает изученный процесс.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чернихов А. Я., Исаева В. А. В кн.: Пластические массы и синтетические смолы. Обзорная информация. Синтез, свойства и применение полибензоксазолов. М.: НИИТЭХИМ, 1980.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966, ч. II, с. 177.
3. Riddick G. A., Bunger W. B. Organic solvents. N. Y.—L.: John Wiley and Sons, 1970, p. 847.
4. Шмагина Н. Н., Филина Г. А., Регутова Г. В., Исаева В. А., Чернихов А. Я. В кн.: Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. М.: НИИПМ, 1981, № 8, с. 17.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20.IX.1984

#### ENTHALPIES OF THE SYNTHESIS OF ISOMERIC POLY-*o*-OXYAMIDES IN SOLUTION

Karyakin N. V., Chernikov A. Ya., Kazakova G. V., Tseitlin G. M.,  
Rusanov A. L., Korshak V. V.

#### Summary

Enthalpies of polycondensation of 3,3'-dioxy-4,4'-diaminodiphenyl methane (DODA) with dichlorides of iso- and terephthalic acids in various solvents have been determined. The energetics of the interaction of amino- and oxy-groups in DODA molecules with dichlorides of dicarboxylic acids and the mutual dependence of amino-groups in DODA during polycondensation are discussed.