

УДК 541.64:542.938

**ГИДРОЛИЗ N-(o-КАРБОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДА  
И N-ФТАЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**

Донских А. И., Томина О. И., Сайкина З. Ф.,  
Цейтлин Г. М., Дорошенко Ю. Е.

На примере модельных соединений исследована гидролитическая устойчивость поли(*o*-карбокси)амидокислоты и поли(*o*-карбоксиимида), являющихся промежуточными продуктами получения полизоиндолохиназолиндионов. Предложены механизмы гидролиза N-(*o*-карбоксифенил)фталимида и N-фталантраниловой кислоты и определены лимитирующие стадии распада поли(*o*-карбоксиимида) в различных средах.

В работах [1, 2] описан синтез гетероциклических полимеров — поли(*iso*-индолохиназолиндионов, включающий обработку поли(*o*-карбоксиамидокислоты) или поли(*o*-карбоксиимида) аммиаком, с последующей термической циклизацией полученных таким образом полимерных аммониевых солей. В указанном синтезе карбоксилодержащие полимеры подвергаются воздействию аммиака, воды и высоких температур. Известно, что имидный цикл неустойчив к действию щелочных сред [3], а карбоксильная группа кислотного фрагмента полиамидокислоты катализирует внутримолекулярный распад амидной связи [4]. Степень разновненности получаемых поли-*iso*-индолохиназолиндионов будет в значительной степени зависеть от гидролитической устойчивости звеньев промежуточных продуктов. Для количественной оценки влияния карбоксильных групп на гидролитическую устойчивость имидного цикла и амидной связи в широкой области концентраций OH<sup>-</sup> исследована кинетика распада N-(*o*-карбоксифенил)фталимида (КФИ) и N-фталантраниловой кислоты (ФАК), моделирующих элементарные звенья полимеров.

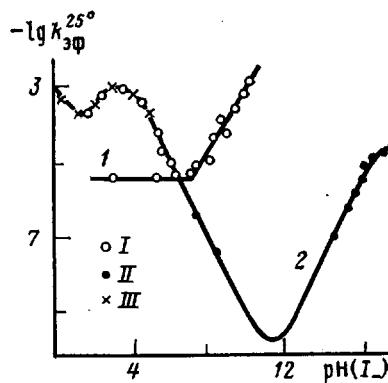
КФИ и ФАК синтезировали и очищали по методикам [5, 6], т. пл. и кислотное число полученных продуктов соответствовали литературным данным и теоретическому значению соответственно.

Для области pH 1–5,4 использовали цитратный буфер, для pH 5,4–8 – фосфатный (0,1 м. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+0,1 м. NaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), для pH 8–10 – борнощелочной, для pH 10–13 – глициновый [7]. pH буферных растворов контролировали на приборе ЭВ-74. Кинетику распада изучали спектрофотометрическим методом по изменению полосы поглощения при длине волны 264 нм. Установлено, что закон Ламберта – Бера соблюдается как для индивидуальных веществ, так и для их смесей. Гидролиз ФАК в 15–41%-ных растворах KOH проводили при 80–110° в терmostатированной ячейке, продуваемой аргоном, в буферных растворах при 25–70° в закрытой термостатированной кювете прибора. Исходные растворы модельных соединений концентрации 10<sup>-2</sup> моль/л готовили в этаноле или диоксане. Концентрация реагентов в растворах щелочи и буферных составляла (0,5–1,5)·10<sup>-4</sup> моль/л. Изменение оптической плотности реакционного раствора регистрировали на самописце и принтере телеспектрофотометра для УФ- и видимой области PU-8800 фирмы «Pue Unicam-Philips». Эффективные константы скорости гидролиза рассчитывали по уравнению для необратимой реакции первого порядка [8]. Эффективные энергии активации вычисляли по методу наименьших квадратов (коэффициенты корреляции 0,986–0,999). При концентрациях KOH 15,2; 20,6; 24,8; 28,3; 30,0; 34,0 и 41,0 вес.% величины энергии активации гидролиза ФАК E<sub>af</sub> составляют соответственно 76,5; 73,9; 67,1; 57,4; 55,0; 48,6 и 43,9 кДж/моль; при pH 5,6–97,7 кДж/моль E<sub>af</sub> гидролиза КФИ в растворе pH 9,3 равна 93,5 кДж/моль.

Концентрацию первичных аминогрупп определяли по поглощению продукта взаимодействия аминогрупп с N,N-диметиламинонаптальдегидом при λ=440 нм по методике, описанной в работе [9].

В растворах KOH 1,8–41%-ной концентрации КФИ мгновенно распадается до относительно устойчивой в этих условиях ФАК. При переходе к разбавленным щелочным средам с pH 6,5–10,5 реакции гидролиза

Зависимость эффективных констант скорости гидролиза КФИ (1) и ФАК (2) от активности ионов  $H^+$  (сплошные линии вычислены по уравнениям (1) и (2)): I – 25°; II – данные, полученные экстраполяцией к 25°; III – данные работы [13]

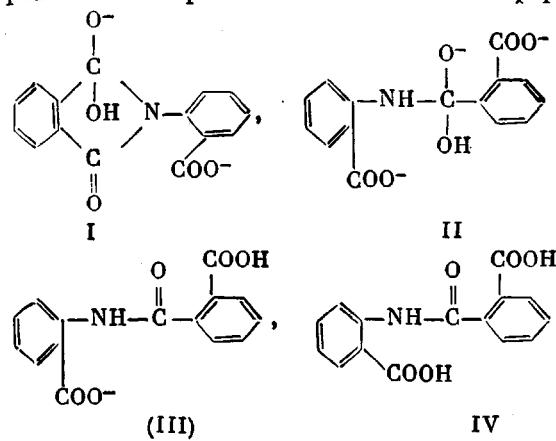


имида и образующейся амидокислоты происходят с измеримыми скоростями. УФ-спектры и коэффициенты экстинкции продуктов реакции и индивидуальных веществ совпадают. Обе реакции в данных условиях необратимы. Константы скорости распада ФАК, определенные по уменьшению поглощения и по накоплению аминогрупп, совпадают. Ранее [4, 10] было показано, что первичным продуктом гидролиза N-фенилфталаминовой кислоты в слабокислых и кислых средах является фталевый ангидрид (ФА), который в присутствии воды гидролизуется до фталевой кислоты (ФК). В области pH 1–5 скорость гидролиза ФА [11] в 10 раз больше скорости гидролиза ФАК и экспериментально обнаружить ФА трудно. Образование ФА и последующий его гидролиз наблюдаются по изменению поглощения при  $\lambda=305$  нм (что соответствует максимуму поглощения ФА) в ходе гидролиза ФАК в 25%-ном растворе  $H_2SO_4$ . Экспериментально установлено, что ФК в этих условиях не дегидратируется. Следовательно, гидролиз ФАК в кислых средах происходит через промежуточное образование ФА.

Как видно из рисунка, в растворах с pH 3–6,5 скорость гидролиза КФИ не зависит от состава среды. Наблюданное возрастание константы скорости гидролиза КФИ в щелочной среде свидетельствует о катализе распада имидного цикла ионами гидроксила и другими нуклеофильными частицами. В работе [3] было показано, что вклад в основный гидролиз изоимидов и имидов специфического катализа в 1000 раз больше, чем общего. В данной работе при выводе кинетического уравнения ограничились рассмотрением специфического основного катализа. Предположив, что в лимитирующей стадии реакции происходит атака молекулы воды на ионизованную форму I имида, получаем уравнение

$$k_{\text{аф}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{ОН}^-} - k_p [\text{ОН}^-], \quad (1)$$

где  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  – константа скорости распада, не зависящая от состава среды;  $k_{\text{ОН}^-}$  – константа скорости распада, катализируемого ионами гидроксила;  $K_p$  – константа равновесия образования ионизированной формы I



Из линейной зависимости, полученной в координатах  $\lg(k_{\text{аф}} - k_0) - \text{pH}$ , находим величину  $k_{\text{ОН}} \cdot k_p = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ ;  $k_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

Теоретическая зависимость  $k_{\text{аф}}$  гидролиза от концентрации  $\text{OH}^-$ , вычисленная с использованием найденных величин по уравнению (1), удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными (рисунок).

Увеличение скорости гидролиза ФАК с увеличением концентрации КОН (рисунок) типично для основного катализа амидной связи [12]. Изменение характера зависимости константы скорости от состава среды свидетельствует о смене механизма распада ФАК при переходе от сильнощелочной среды к буферным растворам. В этих растворах происходит частичное или полное подавление диссоциации карбоксильных групп. Для внутримолекулярного механизма распада амидной связи, катализируемого недиссоциированной карбоксильной группой, характерно наличие плато на кривой зависимости скорости гидролиза от pH среды [10]. Максимум на представленной зависимости свидетельствует о дополнительном катализитическом эффекте, обусловленном второй карбоксильной группой. В работе [13] предполагается, что наиболее активна форма III ФАК, образующаяся при диссоциации COOH-группы аминного фрагмента. Действительно, в растворах с pH 5–8 зависимость  $\lg k_{\text{аф}}$  от pH линейна, тангенс угла наклона равен единице (рисунок).

Для вывода общего уравнения для зависимости  $k_{\text{аф}}$  от состава среды примем, что в сильнощелочных средах в лимитирующей стадии гидролиза происходит атака молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на однократно ионизованную форму II ФАК. В буферных растворах активны в реакции внутримолекулярного катализа форма III и недиссоциированная по двум COOH-группам форма IV ФАК. Тогда

$$k_{\text{аф}} = k_{\text{ОН}} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} K_w}{K_p \gamma^-} + \frac{k^{\text{III}} K_2 [\text{H}^+] + k^{\text{IV}} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_2 [\text{H}^+] + K_1 [\text{H}^+] + K_2 K_3}, \quad (2)$$

где  $k_{\text{ОН}}$  – константа скорости гидролиза, катализируемого ионами гидроксила;  $K_w$  – ионное произведение воды;  $K_p$  – константа равновесия образования формы II;  $\gamma^-$  – щелочность среды:  $I = -\lg \gamma^-$  [14, 15];  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  – активность воды [16];  $K_1$  – константа диссоциации карбоксильной группы кислотного фрагмента ФАК;  $K_2$  – константа диссоциации карбоксильной группы аминного фрагмента ФАК;  $K_3$  – константа диссоциации карбоксильной группы формы III;  $k^{\text{III}}$  – константа скорости внутримолекулярного гидролиза формы III;  $k^{\text{IV}}$  – константа скорости внутримолекулярного гидролиза формы IV.

Графическое решение уравнения (2) для растворов КОН в координатах  $\lg k_{\text{аф}} / a_{\text{H}_2\text{O}} - I$  дает линейную зависимость с тангенсом угла наклона, равным единице, из которой находим величину  $k_{\text{ОН}} / K_p = 3,16 \cdot 10^{-8}$ . Решение уравнения (2) для щелочных буферных сред с использованием данных работы [13] дает величину  $K_3 = 6,2 \cdot 10^{-4}$ .

Как видно из рисунка, рассчитанная по уравнению (2) с использованием найденных и взятых из работы [13] кинетических и термодинамических параметров реакций теоретическая зависимость удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

Лимитирующая стадия гидролиза поли(*o*-карбоксиамида) определяется соотношением констант скорости распада имидных циклов и амидных связей. Анализ кривой 2, приведенный на рисунке, показывает, что при  $\text{pH} > 6,5$  и в более щелочных растворах процесс деструкции полимера будет лимитироваться гидролизом амидной связи. В растворах с  $\text{pH} < 6,5$  имидные циклы более устойчивы, чем амидная связь, и, следовательно, гидролитическая устойчивость полиимida будет определяться степенью циклизации полимера.

Сравнение  $k_{\text{аф}}$  гидролиза имидных циклов в щелочных средах показывает, что наличие карбоксильной группы увеличивает гидролитическую устойчивость КФИ более чем в 10 раз по сравнению с незамещенным N-фенилфталимидом [3]. Это согласуется с предположенным механизмом гидролиза имидного цикла, согласно которому отрицательный заряд и стерический эффект карбоксильной группы препятствуют образованию ак-

тивной ионизированной формы I КФИ. Наличие второй диссоциированной карбоксильной группы в ФАК ослабляет амидную связь в растворах с pH 3,5 по сравнению с N-фенилфталаминовой кислотой в 9 раз, а в растворах с pH 1–2 константы скорости внутримолекулярного распада ФАК и N-фенилфталаминовой кислоты становятся близкими по значению [4]. В сильнощелочных средах гидролитическая устойчивость ФАК в 100 раз больше, чем N-бензоилантраниловой кислоты [15], что может быть объяснено наличием двух карбоксилатных групп, препятствующих ионизации амидной связи. Полученные данные свидетельствуют о том, что закономерности, установленные для ПАК [4], присущи и поли(*o*-карбоксиамино-дикислотам). Снижение вязкости их растворов при хранении объясняется реакцией внутримолекулярного распада, которая может происходить и в неводных растворителях, так как первичным продуктом деструкции является фталевый ангидрид.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Дорошенко Ю. Е., Харитонова Н. К. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. № 1. С. 114.
2. Коршак В. В., Дорошенко Ю. Е., Федорова Р. Д. А. с. 291937 СССР // Б. И. 1971. № 4.
3. Ernst M. L., Schmir G. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 7. P. 5001.
4. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1667.
5. Красавицкий Б. М., Хотинская Е. Е., Оганец К. Д. // Тр. НИИ химии и химического факультета Харьковского университета. 1954. № 11. С. 141.
6. Харитонова Н. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1974. 170 с.
7. Справочник химика. Т. 3. М., 1963. С. 35.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1974. С. 17.
9. Камзолкина Е. В., Геращенко З. В., Чернявская Г. И., Блинов В. Ф., Нечаев П. П., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 876.
10. Bender M. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 5. P. 1258.
11. Камзолкина Е. В., Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 1. С. 156.
12. Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., 1979. 288 с.
13. Morawetz H. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 19. P. 3783.
14. Rochester C. H. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 2820.
15. Yagil G. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 4. P. 1034.
16. Гамметт Л. Основы физической органической химии. М., 1972. 350 с.
17. Тейес Г. А., Донских А. И., Кулагин В. Н., Мусеев Ю. В., Цейтлин Г. М. // Изв. АН СССР. 1976. № 5. С. 1185.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
12.VII.1986

#### HYDROLYSIS OF N-(*o*-CARBOXYPHENYL)PHTHALIMIDE AND N-PHTHALANTHRANYLIC ACID IN ALKALINE MEDIA

Donskikh A. I., Tomina O. I., Saikina Z. F., Tseitlin G. M.,  
Doroshenko Yu. Ye.

#### Summary

The hydrolytic stability of polyisoindoloquinazolinediones intermediates – poly(*o*-carboxy)amic acid and poly(*o*-carboxy)imide has been studied for model compounds. The mechanism of hydrolysis of N-(*o*-carboxyphenyl)phthalimide and N-phthalanthranilyc acid was proposed and the rate-limiting steps of poly(*o*-carboxyimide) degradation in various media were determined.