

УДК 541.64:547.244

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХЛОРАНГИДРИДНЫХ ГРУПП
В ДИХЛОРАНГИДРИДАХ
м- И *n*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

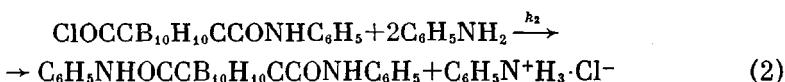
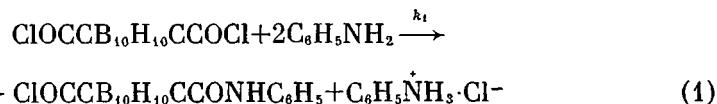
***B. B. Коршак, И. К. Воробьев, Н. И. Бекасова,
Е. А. Чижова, Л. Г. Комарова***

Приведены результаты изучения кинетики реакций ацилирования анилина дихлорангидридами *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот в растворителях различной природы. Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на молекулярную массу и выход полиамидов, образующихся при неравновесной поликонденсации в растворе указанных дихлорангидридов с ароматическими диаминами.

За последнее время возрос интерес к новому классу бороуглеродных соединений — карборанам. В литературе появилось значительное количество работ, в которых описаны синтезы и некоторые свойства полимеров, содержащих карборановые структуры [1—3], откуда следует, что в большинстве случаев введение карборановых групп в полимерную цепь значительно повышает термическую и химическую стойкость полимеров. Карборановые полиамиды и полизэфиры получают низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот с ароматическими или алифатическими диаминами, а также с диолами. Синтез полиамидов и полизэфиров осуществляют в растворителях различной природы, природа последних оказывает существенное влияние на свойства получаемых полимеров.

Для оценки реакционной способности хлорангидридных групп в дихлорангидридах и для целенаправленного поиска растворителей при получении карборановых полиамидов и полизэфиров необходимо знание кинетических закономерностей процесса поликонденсации, что сопряжено с большими экспериментальными трудностями: одновременное протекание особенно на начальных стадиях процесса ряда последовательных и параллельных реакций не позволяет четко определить, в какой именно реакции расходуется тот или иной реагент, а следовательно, и определить константы скоростей каждой отдельной стадии.

В связи с последним реакционная способность хлорангидридных групп в дихлорангидридах *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот была изучена на следующих модельных реакциях ацилирования анилина указанными дихлорангидридами:



где k_1 и k_2 — константы скоростей стадий 1 и 2 соответственно.

В качестве растворителей при изучении скорости реакции ацилирования анилина дихлорангидридами выбраны хлорпроизводные насыщенных и ненасыщенных углеводородов, бензол, простые и сложные эфиры, кетоны, нитрилы и нитросоединения. Дихлорангидриды *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот синтезировали и очищали соответственно по методикам [4, 5]. Очистка анилина и растворителей проведена по известным методикам. Методики измерения скорости и обработки результатов приведены в работе [6].

В табл. 1 сведены значения констант скоростей k_1 и k_2 при 25°, энергии активации E_1 и E_2 и энтропии активации ($\Delta S_{298}^{\ddagger}$)₁ и ($\Delta S_{298}^{\ddagger}$)₂ для реакции анилина с дихлорангидридами *n*- и *m*-карборандикарбоновых кислот.

Данные табл. 1 показывают, что обе стадии реакции ацилирования анилина дихлорангидридами *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот протекают с низкими значениями энергии и энтропии активации, при этом константы скорости k_1 и k_2 для реакции ацилирования анилина дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты во всех растворителях больше соответствующих констант скоростей для реакции *пара*-изомера.

В работе [7] показано, что электроноакцепторные свойства *n*-карборанового ядра выражены слабее по сравнению с *m*-карборановым ядром. Этим и обусловливаются более низкие скорости ацилирования анилина дихлорангидридом *n*-карборандикарбоновой кислоты по сравнению со скоростью ацилирования анилина *мета*-изомером.

Из данных табл. 1 вытекает, что реакционная способность первой хлорангидридной группы в дихлорангидридах *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот незначительно отличается от реакционной способности второй хлорангидридной группы во всех изученных растворителях*. Резкое различие реакционной способности первой и второй хлорангидридных групп наблюдается в ТГФ, где отношение $k_1/2k_2=15$. Такое же резкое увеличение реакционной способности первой хлорангидридной группы по сравнению со второй было обнаружено для дихлорангидридов изо- ($k_1/2k_2=5$) и терефталевой кислот ($k_1/2k_2=15$) в ТГФ [8].

Так как изученные нами реакции ацилирования анилина хлорангидридами, содержащими карборановые ядра, являются однотипными, то можно ожидать корреляции между логарифмами констант скоростей этих реакций. Опытные данные подтверждают это предположение.

Как видно из табл. 1, природа среды оказывает значительное влияние на величину k_1 и k_2 . К примеру, значения константы скорости k_1 в ацетонитриле в 3000 раз больше, чем в CCl₄, для реакции ацилирования анилина дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты и в 5300 раз больше для реакции ацилирования анилина *пара*-изомером. По реакционной способности хлорангидридных групп *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот все растворители можно грубо разбить на две группы: к первой группе относятся алифатические и ароматические углеводороды, хлорпроизводные насыщенных и ненасыщенных углеводородов и ко второй — кислород- или азотсодержащие растворители.

Для синтеза *m*- и *n*-карборансодержащих полiamидов были использованы кислород- и азотсодержащие растворители (ТГФ, ацетон, диоксан, ацетонитрил, нитробензол, этилацетат и пиридин).

Зависимость от природы растворителя вязкостных характеристик и выхода *m*-карборансодержащих полiamидов на основе бензидина приведена в табл. 2. Наиболее высокомолекулярные полiamиды получены при проведении поликонденсации в ТГФ, пиридине, нитробензоле и этилацетате. Следует отметить, что именно в этих растворителях, за исключением этилаце-

* Для оценки реакционной способности хлорангидридных групп необходимо значение константы скорости k_1 разделить на два, так как в первой стадии реакции (1) принимают участие две хлорангидридные группы, а во второй стадии — только одна.

Таблица 1

Результаты исследования кинетики взаимодействия анилина
с дихлорангидридами *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот *

Растворитель	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₁ /2 <i>k</i> ₂	<i>E</i> ₁	<i>E</i> ₂	$(\Delta S_{298}^{\#})_1$	$(\Delta S_{298}^{\#})_2$
	л/моль·мин	кал/моль		э.е.д.			
Метиленхлорид	13,9	5,9	1,17	8500	5550	-34,9	-46,5
	43,4	18,8	1,16	7100	7300	-37,5	-38,4
Хлороформ	4,8	2,4	1,00	7650	5750	-39,9	-47,6
	12,2	5,4	1,13	7700	7100	-43,8	-43,3
CCl ₄	0,66	0,27	1,22	10 900	11 150	-32,9	-33,9
	3,7	1,3	1,42	8800	8000	-36,2	-41,3
1,2-Дихлорэтан	32,7	15,2	1,08	6400	6700	-40,4	-40,8
	92,7	40,5	1,15	5300	6000	-42,0	-41,3
Тетрахлорэтан	11,3	5,25	1,08	9800	5900	-31,0	-45,6
	38,15	13,1	1,45	7600	7300	-35,9	-39,2
Трихлорэтилен	2,7	1,3	1,02	10 800	9400	-30,3	-36,5
	11,4	4,3	1,32	7900	7800	-37,5	-39,6
Тетрахлорэтилен	1,1	0,28	1,96	8900	13 100	-38,7	-27,3
	4,9	2,5	0,99	9600	11 250	-33,2	-29,1
Бензол	8,1	3,8	1,07	6450	7250	-42,8	-41,7
	29,9	16,2	0,93	7300	5300	-37,4	-45,3
<i>n</i> -Ксиол	9,0	3,5	1,28	7100	7050	-41,7	-42,5
	35,6	15,2	1,17	6100	5600	-41,0	-44,5
Бромбензол	14,2	7,1	1,00	7500	6100	-38,2	-44,0
	49,1	19,6	1,25	6400	6800	-39,6	-39,8
Дибутиловый эфир	6,45	1,7	1,85	3600	1900	-52,8	-61,1
	36,8	10,8	1,70	1850	1400	-55,3	-59,2
Дизоамиловый эфир	5,0	1,7	1,47	5050	6100	-48,5	-47,1
	21,9	5,6	1,95	3900	4800	-49,4	-49,1
Диоксан	849	348	1,22	1400	5300	-50,6	-39,2
	2230	764	1,47	630	5850	-51,2	-35,8
ТГФ	1370	46	14,9	4900	—	-37,8	—
	—	—	—	—	—	—	—
Этилацетат	1020	302	1,69	2650	2750	-46,0	-48,1
	3170	845	1,87	2950	2250	-42,7	-47,7
Бутилацетат	472	184	1,28	3450	3400	-44,9	-46,8
	1345	560	1,20	2950	3350	-44,4	-44,7
Ацетон	1595	825	0,97	2150	4700	-46,7	-39,5
	3200	620	2,58	1220	980	-48,5	-52,6
Ацетофенон	4600	1770	1,30	2200	2100	-45,9	-48,3
	6070	2250	1,35	1800	1700	-45,4	-47,5
Ацетонитрил	3530	1860	0,95	3000	3000	-42,4	-43,0
	11 250	2250	1,08	2100	1850	-43,1	-45,4
Бензонитрил	1200	300	2,00	3450	1900	-42,8	-50,9
	1735	325	2,67	2050	3600	-47,0	-45,2
Нитробензол	431	173	1,25	2400	2900	-48,4	-48,7
	1380	375	1,84	2750	4700	-45,2	-41,1
Нитрометан	955	476	1,00	2350	2650	-47,0	-47,5
	—	—	—	—	—	—	—

* В числителе — для дихлорангидрида *n*-, в знаменателе — *m*-карборандикарбоновой кислоты.

Таблица 2

**Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ и выхода полидифенилен-*m*-карборанилендикарбамида
от природы растворителя**

Растворитель	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$ (ДМФА, 25°)	Выход полимера, %	Растворитель	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$ (ДМФА, 25°)	Выход полимера, %
ТГФ	2,20	~100	Нитробензол	0,94	87
Пиридин	0,95	98	Диоксан	0,48	56
Ацетон	0,68	90	Этилацетат	0,93	91
Ацетонитрил	0,75	~100			

тата, растворяются как исходные соединения, так и полимеры, что является одним из общепризнанных требований, предъявляемых в настоящее время к растворителям для неравновесной поликонденсации. В таких растворителях, как ацетон и ацетонитрил, несмотря на высокие значения k_1 и k_2 , получаются полимеры с умеренными вязкостными характеристиками, что, по-видимому, можно объяснить плохой растворимостью карборансодержащих полиамидов в этих растворителях.

Таким образом, знание кинетических закономерностей процесса поликонденсации, полученное на модельных реакциях, позволяет более целенаправленно подойти к выбору растворителей для синтеза полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1975

Ивановский химико-технологический
институт

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Williams, Pure Appl. Chem., 29, 569, 1972.
2. H. A. Schroeder, Nuova Chim., 50, 65, 1974.
3. В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 36, 2068, 1967.
4. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1761, 1972.
5. D. Grafstein, J. Dvorak, J. Inorgan. Chem., 2, 1128, 1963.
6. Н. К. Воробьев, Л. И. Смирнова, Е. А. Чижова, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 14, 955, 1971.
7. В. И. Станко, А. И. Климова, А. Н. Кашин, Ж. общ. химии, 39, 1895, 1969.
8. Л. В. Курицын, Н. К. Воробьев, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 12, 416, 1969.