

УДК 542.61:541.64:547.492

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ
ПОЛИЦИЛОТРИМЕРИЗАЦИИ
2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана**

**Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель Д. М.,
Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В.**

Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость и тепловой эффект поликлотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана в присутствии ацетилацетоната хрома. По скорости поликлотримеризации использованные растворители можно расположить в следующий ряд: дитолилметан > нитробензол > анизол > диглим. Тепловой эффект поликлотримеризации в нитробензоле, анизоле и диглиме на 5–10 ккал/моль меньше, чем в дитолилметане.

Поликлотримеризация мономеров с кратными связями является новым перспективным методом синтеза трехмерных термостойких полимеров. В последние годы успешно развиваются исследования в области поликлотримеризации циановых эфиров, в результате которых был обнаружен ряд интересных закономерностей общего характера.

Однако в опубликованной по настоящее время литературе практически отсутствуют данные о влиянии природы растворителя на закономерности протекания поликлотримеризации цианатов, необходимые для изучения механизма этого нового процесса.

Цель настоящей работы — исследование влияния природы растворителя на кинетические закономерности поликлотримеризации циановых эфиров. Объектом исследования был выбран 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропан (ЦФП), катализатором служил ацетилацетонат хрома. В качестве растворителей были использованы: дитолилметан, анизол, диглим и нитробензол, отличающиеся как по своей полярности, так и по донорно-акцепторным свойствам.

Кинетику поликлотримеризации ЦФП в присутствии ацетилацетоната хрома изучали с помощью двойного калориметра с компенсационным методом измерения [1] по методике, описанной ранее [2]. Скорость процесса измеряли по количеству выделяющейся во времени теплоты. Тепловой эффект реакции определяли интегрированием кинетических кривых. Глубину конверсии поликлотримеризации определяли методом ИК-спектроскопии по уменьшению оптической плотности полосы поглощения OCN-группы в области 2240–2280 см⁻¹.

На рис. 1 и 2 приведены в качестве примера кинетические кривые поликлотримеризации ЦФП в нитробензоле. Аналогичные кривые были получены в дитолилметане, анизоле и диглиме. Во всех исследованных случаях реакция носит автокатализический характер. Максимальная скорость поликлотримеризации ЦФП в нитробензоле возрастает пропорционально концентрации катализатора (рис. 1, б) и исходной концентрации ЦФП (рис. 2, б).

Ранее [3] было установлено, что в неполярном дитолилметане увеличение содержания влаги в реакционной системе существенно увеличивает

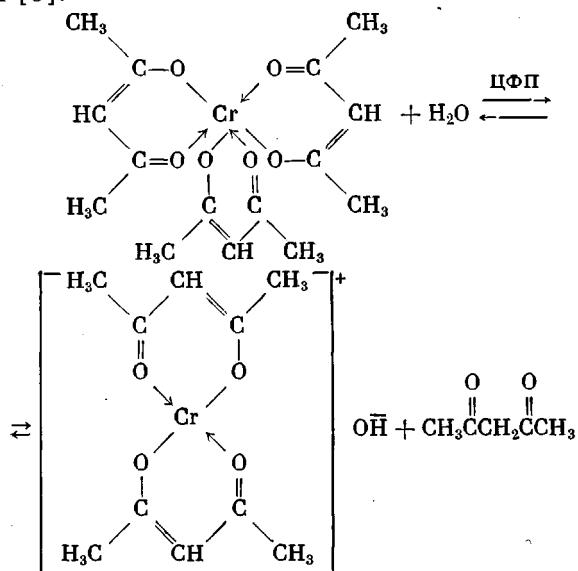
скорость полициклотримеризации ЦФП. Представлялось интересным выяснить также влияние воды при проведении полициклотримеризации в сильно полярном нитробензоле.

Как видно из рис. 3, а, с увеличением содержания * воды в нитробензоле скорость реакции резко возрастает, время же достижения максимальной скорости уменьшается. Максимальная скорость полициклотримеризации ЦФП в нитробензоле (рис. 3, б), как и в случае дитолилметана [3], пропорциональна корню квадратному из концентрации воды. Следовательно, увеличение содержания воды ускоряет полициклотримеризацию ЦФП как при проведении реакции в неполярном дитолилметане, так и в сильно

Значения максимальной скорости полициклотримеризации ЦФП при 140° в различных растворителях при $c_{\text{кат}} = 0,05 \text{ моль/л}$; $c_{\text{ЦФП}} = 0,5 \text{ моль/л}$

Растворитель	ε	Значения максимальной скорости (моль/л·сек) при влажности растворителя, %				
		0,20	0,08	0,04	0,02	0,012
Дитолилметан	2,3	—	132	120	95	54
Нитробензол	34,8	109	98	62	39	20
Анизол	4,3	—	—	51	—	—
Дигли́м	7,0	51	31	—	—	—

полярном нитробензоле. Это свидетельствует о том, что ускорение полициклотримеризации с увеличением содержания воды в реакционной системе связано не с изменением полярности среды, а вода непосредственно участвует в реакции. Таким образом, подтверждается высказанное ранее предположение об участии молекул воды в образовании активного центра полимеризации [3].



Аналогичное влияние влаги наблюдалось и при проведении полициклотримеризации в диглиме и анизоле.

В таблице сопоставлены значения максимальных скоростей полициклотримеризации ЦФП в изученных растворителях. По скорости полициклотримеризации ЦФП в вышеуказанных растворителях (при одинаковом содержании влаги) их можно расположить в следующий ряд: дитолилме-

* Содержание воды определяли по Фишеру.

тан > нитробензол > анизол > диглигидрофuran. Наибольшая скорость наблюдается в неполярном дитолилметане. При переходе к сильно полярному нитробензолу, диэлектрическая проницаемость которого на порядок выше, максимальная скорость значительно понижается. Так, например, при влажности растворителей 0,04% максимальная скорость в нитробензоле в 2 раза ниже, чем в дитолилметане. Однако сравнимая с нитробензолом скорость поликлотимеризации наблюдается в анизоле, в то время как диэлектрическая проницаемость его близка к значению в дитолилметане. Таким образом, для рассмотренных растворителей не наблюдается корреляции между показателем полярности растворителя и скоростью реакции. При наличии между молекулами реагентов и растворителя только электростатического взаимодействия типа диполь — диполь или ион — диполь обычно существует линейная зависимость между логарифмом константы скорости (в нашем случае максимальной скорости) и величиной $\epsilon - 1/2\epsilon + 1$ [4], являющейся мерой сольватирующей способности растворителя с учетом только физической сольватации. Отсутствие этой зависимости свидетельствует о том, что на реакцию поликлотимеризации ЦФП помимо физической оказывает влияние еще и специфическая сольватация. В отличие от физической сольватации, специфическая сольватация обеспечивается водородными связями или образованием комплексов типа донорно-акцепторных, значительно превосходящими силы кулоновского притяжения.

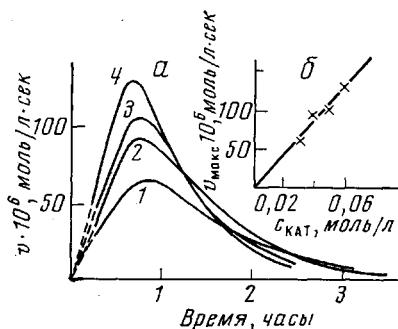


Рис. 1

Рис. 1. Изменение во времени скорости поликлотимеризации ЦФП в нитробензоле при 140° в присутствии ацетилацетоната хрома (а) и зависимость максимальной скорости реакции от концентрации катализатора (б); а — концентрация катализатора, моль/л: 1 — 0,03; 2 — 0,04; 3 — 0,05; 4 — 0,06; [ЦФП] — 0,5 моль/л

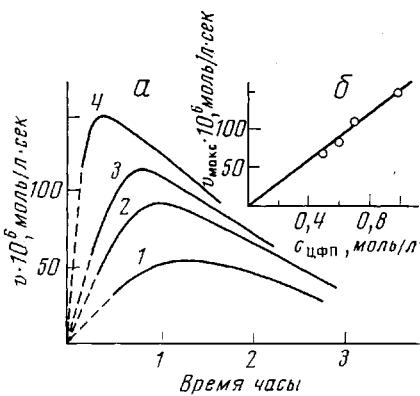


Рис. 2

Рис. 2. Изменение во времени скорости поликлотимеризации ЦФП в нитробензоле при 160° и $c_{\text{кат}} = 0,06$ моль/л (а) и зависимость максимальной скорости реакции от концентрации ЦФП (б); а — концентрация ЦФП, моль/л: 1 — 0,5; 2 — 0,6; 3 — 0,7; 4 — 1,0

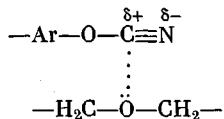
Влияние растворителя на скорость химической реакции определяется сольватацией исходных и переходных состояний. Большая сольватация исходных реагентов приводит к замедлению процесса, преимущественная же сольватация активированного комплекса ускоряет реакцию [4].

Дитолилметан с точки зрения вышеизложенного представляет собой неполярный растворитель, способный образовывать слабые π-комплексы за счет π-электронов ароматического ядра. В данном ряду растворителей он, видимо, в наименьшей степени взаимодействует с исходными реагентами и переходными комплексами как с точки зрения физической, так и специфической сольватации.

При переходе от неполярного дитолилметана к нитробензолу, анизолу и диглигидрофuranу скорость поликлотимеризации значительно понижается.

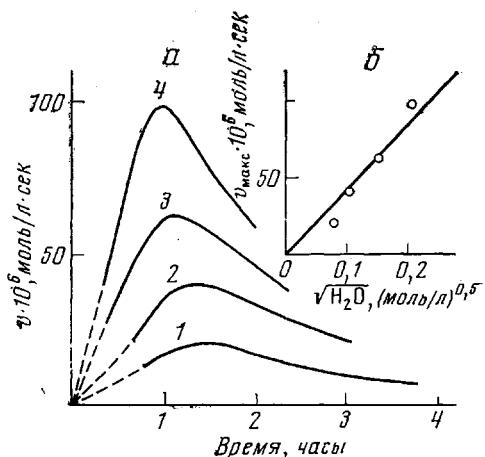
В случае сильно полярного нитробензола в отличие от анизола и диглима решающая роль, видимо, принадлежит физической сольватации. Исходный полярный реагент — $\text{Ar}-\overset{\delta+}{\text{O}}-\overset{\delta-}{\text{C}\equiv\text{N}}$ сильно сольватирован в нитробензоле, что значительно замедляет реакцию.

Диглим является растворителем средней полярности, однако довольно сильным донором электронов за счет неподеленной электронной пары у атома кислорода. Вероятно, он способен к образованию достаточно прочных комплексов за счет специфической сольватации полярной молекулы мономера



Вследствие блокирования электрофильного центра молекула ЦФП стабилизируется, уменьшается ее реакционная способность и, следовательно, общая скорость поликлопримеризации. Следовательно, наименьшая скорость поликлопримеризации ЦФП в диглиме, по-видимому, обусловлена его сильным специфическим воздействием.

Рис. 3. Изменение во времени скорости поликлопримеризации ЦФП при 140° в нитробензоле от влажности среды (а) и зависимость максимальной скорости поликлопримеризации ЦФП от концентрации воды в нитробензоле (б); а — $[\text{ЦФП}] = 0,5 \text{ моль/л}; c_{\text{кат}} = 0,05 \text{ моль/л}; [\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^2, \text{ моль/л}: 1 - 0,67; 2 - 1,11; 3 - 2,38; 4 - 4,55$



В отличие от диглима неподеленная пара электронов кислорода в аниsole, обуславливающая его электронодонорные свойства, не свободна, а со-пряжена с системой π -электронов бензольного кольца (так называемое p — π -сопряжение). Как правило, такие соединения оказываются более слабыми донорами, чем соединения, у которых неподеленная пара электронов гетероатома не связана с π -системой молекулы, и чем соответствующие соединения алифатического ряда [5].

Это, по-видимому, и обуславливает значительно большие скорости поликлопримеризации ЦФП в аниsole по сравнению с диглимом. Однако и ослабленных донорных свойств анисола оказывается достаточно для существенного замедления реакции поликлопримеризации ЦФП по сравнению с дитолилметаном.

Различное специфическое воздействие выбранных растворителей должно оказывать влияние и на величину эффективной энергии активации, которая (оцененная из температурной зависимости скорости поликлопримеризации ЦФП в исследованных растворителях) имеет следующие значения.

Растворитель <i>E, ккал/моль</i>	дитолилметан 19,6	нитробензол 23,0	анизол 22,0	диглим 20,6

Как видно, в выбранном ряду растворителей наблюдается тенденция к увеличению эффективной энергии активации при переходе от неполярного дитолилметана к растворителям, в которых возрастает роль физической и специфической сольватации.

О значительном влиянии специфической и физической сольватации в исследованном ряду растворителей свидетельствует также обнаруженное различие в значении тепловых эффектов при проведении полициклотримеризации ЦФП в различных растворителях.

Растворитель	дитолилметан	нитробензол	анизол	дигли́м
— ΔH , ккал/моль	57	47	52	49

Как видно, при переходе от диголилметана к нитробензолу, анизолу и диглиму тепловой эффект полициклотримеризации уменьшается на 5–10 ккал/моль. Это понижение ΔH процесса полициклотримеризации вызвано, по-видимому, различием в ΔH сольватации исходного мономера молекулами растворителей. В случае сильно полярного или электронодонорного растворителя прочность сольватов значительно выше, чем в неполярном растворителе, и на их разрушение требуется значительная теплота.

Таким образом, результаты исследования полициклотримеризации ЦФП в среде различных растворителей показали, что скорость и тепловой эффект реакции в значительной мере определяются природой растворителя. Уменьшение скорости и теплового эффекта полициклотримеризации ЦФП при переходе от дитолилметана к нитробензолу, анизолу и диглиму, по-видимому, связано как с физической, так и специфической сольватацией ЦФП молекулами растворителя.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 VII 1976

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 34, 1794, 1965.
2. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. В. Коршак, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., Б17, 282, 1975.
3. В. В. Коршак, А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 433.
4. Х. Райхардт, Растворители в органической химии, «Химия», 1973, стр. 52, 67.
5. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», 1973, стр. 359.