

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVI

1984

№ 1

УДК 541.64:547.458.82

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ *o*-, *m*- и *n*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

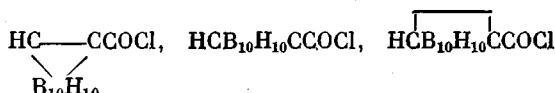
*Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г.,
Кац Г. А., Бабчиницер Т. М.*

С целью получения *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащих эфиров целлюлозы проведено ацилирование ее хлорангидридами *o*-, *m*- и *n*-карборанкарбоновых кислот в толуоле в присутствии пиридина. Установлено, что в указанных условиях происходит расщепление карборанового ядра в хлорангидридах *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот до аниона дикарбандекаборана, в то время как ацилирование целлюлозы протекает лишь в незначительной степени. Хлорангидрид *n*-карборанкарбоновой кислоты активно взаимодействует с целлюлозой с образованием *n*-карборансодержащего эфира целлюлозы с 40% бора. Изучены некоторые свойства *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащей целлюлозы.

Хорошо известен факт увеличения термостойкости полимеров различных классов при введении в макромолекулы (в основную или боковую цепь) карборановых фрагментов [1–3]. При этом не только повышается температура начала разложения полимеров, но также меняется характер их термической и термоокислительной деструкции (изменение скорости на отдельных температурных участках, изменение состава продуктов деструкции, увеличение «коксовых остатков»).

Нам казалось интересным ввести карборановое ядро в целлюлозу, модификация которой в настоящее время является одним из важнейших направлений макромолекулярной химии. В литературе нет данных по ацилированию целлюлозы карборансодержащими кислотами или их производными. Имеются лишь сведения о синтезе *o*-карборансодержащей целлюлозы из 6-иод-6-дезоксицеллюлозы иmono-1-литий-*o*-карборана по реакции Вюрца [4, 5].

С целью получения целлюлозы с карборановыми группировками было проведено ацилирование активированной целлюлозы хлорангидридами *o*-, *m*- и *n*-карборанкарбоновых кислот



в среде органических растворителей в присутствии пиридина при 70–130°. Для определения оптимальных условий ацилирования целлюлозы использовали хлорангидрид *m*-карборанкарбоновой кислоты, а в качестве реакционной среды применяли разнообразные растворители, хорошо зарекомендовавшие себя при получении эфиров целлюлозы из хлорангидридов алифатических и ароматических кислот [6–8]: толуол, пиридин, диоксан, декалин, нитробензол, ДМФ. Наибольшее содержание бора в целлюлозе было достигнуто при осуществлении реакции в толуоле в присутствии пиридина в качестве акцептора HCl (таблица).

Анализ экспериментальных данных, приведенных в таблице, показывает, что температура влияет на содержание бора в целлюлозе. Максимальное количество бора, которое удается ввести в целлюлозу, составляет 2,3% и достигается при 100° в толуоле. При понижении температуры содержание бора в целлюлозе уменьшается, а при температуре 70° в то-

толуоле хлорангидрид *m*-карборанкарбоновой кислоты практически не взаимодействует с целлюлозой. Использование ДМФ также не приводит к росту количества бора в целлюлозе. Увеличение времени взаимодействия целлюлозы и хлорангидрида *m*-карборанкарбоновой кислоты от 4 до 7 ч не повышает содержание бора в целлюлозе.

Аналогичные результаты были получены при ацилировании целлюлозы хлорангидридом *o*-карборанкарбоновой кислоты. Максимальное количество бора, которое удается ввести при этом в целлюлозу, также составляет ~2%.

**Зависимость вязкостных характеристик *m*-карборансодержащей целлюлозы и содержания в ней бора от температуры реакции и природы растворителя
(Время реакции 4 ч)**

| Растворитель | Температура реакции, °С | Содержание бора в <i>m</i> -карборансодержащей целлюлозе, вес. % | η^{**} | $\eta_{\text{пр}}^{*}$ (в кадоксене) <i>m</i> -карборансодержащей целлюлозы, дл/г |
|--------------|-------------------------|--|-------------|---|
| Толуол * | 110 | — | — | 3,96 |
| | 110 | 2,3 | 0,06 | 1,65 |
| | 100 | 2,3 | 0,06 | 1,70 |
| | 90 | 0,6 | 0,01 | 1,86 |
| | 80 | Следы | — | 2,60 |
| | 70 | Нет | — | 4,00 |
| Пиридин | 100 | 0,7 | 0,02 | 0,50 |
| | 80 | Нет | — | 4,00 |
| Декалин | 120 | Следы | — | 0,19 |
| Диоксан | 100 | 1,1 | 0,03 | 1,10 |
| Нитробензол | 110 | Нет | — | 4,00 |
| ДМФ | 130 | 0,8 | 0,02 | 1,40 |

* Целлюлоза прогрета в отсутствие хлорангидрида *m*-карборанкарбоновой кислоты.
** Степень замещения, определенная из калибровочного графика рис. 1.

Столь низкое содержание бора в целлюлозе после ее ацилирования хлорангидридами *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот, по-видимому, является не только следствием трудностей, связанных с гетерогенностью реакционной среды, но зависит также от расщепления *o*- и *m*-карборанового ядра в хлорангидридах *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот, которое происходит, как нам удалось установить, одновременно с ацилированием целлюлозы.

o- и *m*-Карборановое ядро в хлорангидридах расщепляется до аниона дикарбаундекаборана под действием пиридина аналогично тому, как это наблюдалось ранее для различных производных *o*- и *m*-карборана под действием других нуклеофильных реагентов [9, 10]. Действительно, при нагревании хлорангидридов *o*- и *m*-карборановых кислот с пиридином в растворе в толуоле в условиях ацилирования целлюлозы образуется с выходом ~50% соль пиридина



состав и строение которой было подтверждено данными ИК-спектроскопии, элементного анализа и эбулиоскопии.

Участие этого соединения в процессе ацилирования целлюлозы мало вероятно, так как оно нерастворимо в толуоле и пиридине и накапливается в осадке по мере увеличения времени реакции.

Целлюлоза, содержащая ~2% бора, представляет собой волокнистое белое вещество, в ИК-спектрах которого имеется полоса поглощения в области ~1700 cm^{-1} , свидетельствующая о наличии сложноэфирной связи, и ~2600 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний В–Н-связей карборанового ядра. *o*- и *m*-Карборансодержащая целлюлоза, так же как исходная целлюлоза, не растворяется в органических растворителях, а лишь в специальных, таких как водный раствор медноаммиачного комплекса или кадоксен.

Следует отметить, что, так же как при этерификации целлюлозы неорганическими и органическими кислотами, ацилирование целлюлозы хлорангидридами *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот сопровождается ее деструкцией. С увеличением температуры ацилирования целлюлоза подвергается деструкции в большей степени, что подтверждают данные таблицы.

Можно было предположить, что при ацилировании целлюлозы хлорангидридом *n*-карборанкарбоновой кислоты, соединением более устойчивым к действию нуклеофильных реагентов (как все производные *n*-карборана [11]), нам удастся добиться большей степени замещения гидроксильных групп в целлюлозе.

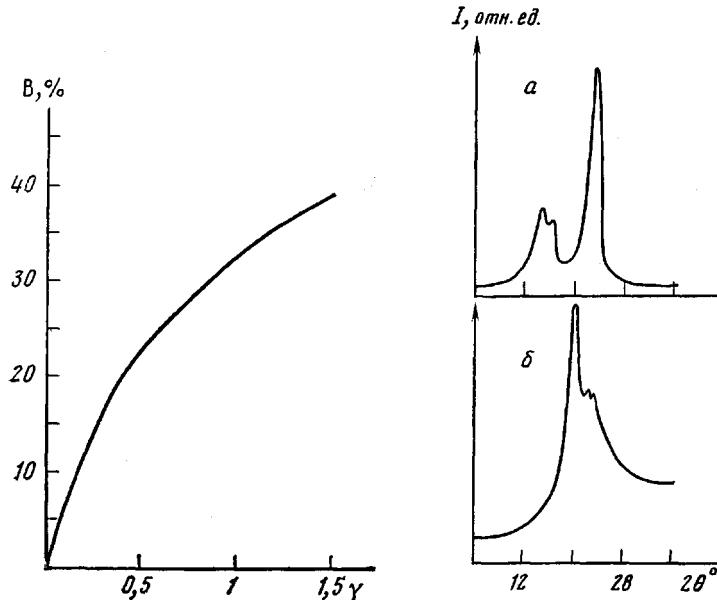


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Калибровочный график для определения степени замещения гидроксильных групп в целлюлозе по содержанию бора в карборансодержащей целлюлозе

Рис. 2. Дифрактограммы исходной (а) и *n*-карборансодержащей целлюлозы (б)

С этой целью было осуществлено взаимодействие целлюлозы с хлорангидридом *n*-карборанкарбоновой кислоты в условиях, аналогичных условиям ацилирования целлюлозы хлорангидридами *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот, при котором наблюдалось образование *n*-карборансодержащего эфира целлюлозы со степенью замещения $\gamma=1,7$ (определенна по рис. 1; содержание бора 40%).

По-видимому, большой объем карборанового ядра (эффективный вандерваальсовый радиус 4 Å) препятствует полному замещению гидроксильных групп целлюлозы на остаток *n*-карборанкарбоновой кислоты. Из литературы известно, что в случае объемистых заместителей эфиры целлюлозы имеют невысокие степени замещения. Например, получить простой трифенилметиловый эфир целлюлозы со степенью замещения больше единицы также не удается [12]. В случае трифенилуксусной кислоты степень замещения гидроксильных групп в целлюлозе составляет только 0,02 [13].

n-Карборансодержащая целлюлоза не растворяется ни в органических растворителях, ни в специальных.

При кипячении *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащей целлюлозы в воде в течение 3 ч гидролиза сложноэфирной связи не наблюдается (содержание бора остается практически неизменным до и после гидролиза). При действии 0,25 н. раствора спиртовой щелочи на *o*-, *m*- и *n*-карборансодержа-

щую целлюлозу при комнатной температуре в течение 1 сут происходит полное омыление сложноэфирных групп.

Сравнительные данные динамического термогравиметрического анализа (скорость нагревания 4,5 град/мин) показывают, что по температуре начала разложения как *o*-, *m*-, так и *n*-карборансодержащая целлюлоза не отличаются от исходной целлюлозы, однако при нагревании на воздухе до 500° «коксовый» остаток *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащей целлюлозы составляет ~23%, тогда как исходная целлюлоза при этой температуре разлагается полностью.

При нагревании в инертной среде в изотермическом режиме при 300° в течение ~2 ч «коксовые» остатки *o*-, *m*- и *n*-карборансодержащей целлюлозы равны соответственно 48, 39 и 38% от исходной массы. «Коксовый» остаток исходной целлюлозы в таких же условиях не превышает 22%.

Структура *o*- и *m*-карборансодержащей целлюлозы исследована рентгеновским дифрактометрическим методом на приборе ДРОН-1 с CuK_α -излучением. На рис. 2, *a* представлена дифрактограмма исходной целлюлозы, содержащая три кристаллических пика с центрами $2\theta=14,6^\circ$, $16,3^\circ$ и $22,1^\circ$, что соответствует рефлексам целлюлозы 110 ($d=6,01 \text{ \AA}$), 110 ($d=5,34 \text{ \AA}$) и 200 ($d=4,02 \text{ \AA}$) и согласуется с лит. данными [14] для одной из модификаций хлопковой целлюлозы.

Как показали исследования, активация целлюлозы этилендиамином и пиридином не изменяет ее кристаллической структуры. После обработки целлюлозы производными *o*- и *m*-карборанкарбоновой кислоты дифрактограмма остается неизменной, что обусловлено малой степенью замещения гидроксильных групп в целлюлозе. В то же время взаимодействие с хлорангидридом *n*-карборанкарбоновой кислоты приводит к значительным изменениям в кристаллической структуре целлюлозы, как можно видеть из сопоставления рис. 2, *b* с рис. 2, *a*. На дифрактограмме конечного продукта имеются три кристаллических пика с центрами $2\theta=20,0^\circ$, $22,1^\circ$ и $22,7^\circ$. Такая кристаллическая структура модифицированной целлюлозы не описана в литературе.

Хлорангидриды *o*-, *m*- и *n*-карборанкарбоновых кислот получали по методике [15], кадоксен – по методике [16].

В работе использовали хлопковую целлюлозу, активированную различными способами: этилендиамином, 18%-ным водным раствором КОН, пиридином. Установлено, что способ активации существенного влияния на выход ацилированной целлюлозы не оказывает.

Получение эфиров целлюлозы и *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот. Ацилирование проводили в токе аргона следующим образом. К 0,25 г активированной целлюлозы, полностью смоченной толуолом (10 мл), добавляли 2 мл пиридина. Реакционную массу нагревали до 100–110° и прибавляли 1,25 г хлорангидрида *o*- или *m*-карборанкарбоновой кислоты в 3 мл толуола, после чего выдерживали при этой температуре ~4 ч. Затем осадок, состоящий из ацилированной целлюлозы, пиридиневой соли хлорангидрида дикарбаундекабораткарбоновой кислоты и солянокислого пиридина, отфильтровывали, промывали ДМФ и ацетоном в аппарате Сокслета для удаления непрореагировавших продуктов реакции и пиридиневой соли дикарбаундекабораткарбоновой кислоты, затем водой для удаления солянокислого пиридина и вновь ацетоном и сушили при 70°/10 тор. Вес ацилированной целлюлозы 0,29 г (96%), $\eta_{\text{Дж}}^{25}=1,70 \text{ дL/g}$ (в кадоксene); содержание бора 2,3%. По внешнему виду как *o*-, так и *m*-карборансодержащие эфиры целлюлозы очень напоминают исходную целлюлозу. По растворимости *o*- и *m*-карборансодержащая целлюлоза не отличается от исходной целлюлозы, температура плавления этих эфиров по термомеханическим кривым выше температуры разложения.

Получение эфира целлюлозы и *n*-карборанкарбоновой кислоты. Ацилирование проводили по вышеописанной методике получения эфиров целлюлозы *o*- и *m*-карборанкарбоновых кислот. После завершения реакции солянокислый пиридин и ацилированную целлюлозу отфильтровывали. Ацилированную целлюлозу отмывали водой от солянокислого пиридина и ацетоном от непрореагировавшего хлорангидрида *n*-карборанкарбоновой кислоты в аппарате Сокслета. Вес ацилированной целлюлозы после сушки при 70°/10 тор составил 0,68 г (98% от веса исходной целлюлозы). *n*-Карборансодержащий эфир целлюлозы нерастворим ни в кадоксene, ни в медно-аммиачном комплексе. Температура плавления его по термомеханической кривой выше температуры разложения. По внешнему виду он практически не отличается от исходной целлюлозы. Содержание бора 39,8%.

Взаимодействие хлорангидрида *m*-карборанкарбоновой кислоты и пиридина

в толуоле. К раствору 1 мл пиридина в 5 мл толуола добавляли 0,75 г хлорангидрида *m*-карборанкарбоновой кислоты в токе аргона.

Реакционную смесь нагревали при 90–100° в течение 4 ч, после чего осадок пиридиниевой соли хлорангидрида дикарбаундекабораткарбоновой кислоты отфильтровывали, промывали толуолом, сушили. Вес ~0,5 г (50%).

Вещество легко гидролизуется влагой воздуха, образуя пиридиниевую соль дикарбаундекабораткарбоновой кислоты



Строение этого соединения было подтверждено данными ИК-спектроскопии (наличие полос поглощения в области 2560 cm^{-1} , характерной для В–Н-связи в анионе дикарбаундекабората); т. пл. 120–130°. Найдено, %: С 38,58; Н 6,27; В 36,51; Н 5,63. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_9\text{O}_2\text{N}$, %: С 37,29; Н 6,53; В 37,90; Н 5,10. Молекулярная масса, определенная эбуллиоскопией в ацетоне, составляет 260 (вычислено 257).

Взаимодействие хлорангидрида *o*-карборанкарбоновой кислоты и пиридина в толуоле проводили аналогичным образом. Найдено, %: 38,43; Н 6,42; В 36,40; Н 5,74. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_9\text{O}_2\text{N}$, %: С 37,29; Н 6,53; В 37,90; Н 5,10.

ЛИТЕРАТУРА

1. Green J., Mays N. J. *Macromolec. Sci. A*, 1967, v. 1, № 1, p. 135.
2. Green J., Meys N., Kotloby A., Fain M., O'Brien E., Cohen M. J. *Polymer Sci. B*, 1964, v. 2, № 1, p. 109.
3. Delman A., Kelly J., Sten A., Simms B. J. *Polymer Sci. A-1*, 1967, v. 5, № 1, p. 2119.
4. Акобян Э. М., Чайкина Е. А., Гольбрахт А. С., Брегадзе В. И., Охлобыстин О. Ю., Роговин З. А. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 566.
5. Акобян Э. М., Чайкина Е. А., Гольбрахт А. С., Брегадзе В. И., Охлобыстин О. Ю., Роговин З. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 5, с. 428.
6. Попов П. В. Ж. прикл. химии, 1946, т. 19, № 2, с. 304.
7. Malm C. J., Mench J. W., Kendall D. L., Hiatt C. D. *Industr. and Engng Chem.*, 1951, v. 43, № 3, p. 684.
8. Никитин Н. И., Керческин Ф. И. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1940, № 2, с. 245.
9. Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1967, № 4, с. 462.
10. Станко В. И., Братцев В. А. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, № 3, с. 662.
11. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974, с. 189.
12. Helferich B., Koester H. *Ber.*, 1924, B, 57, S. 587.
13. Stanonis D., King W. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1964, v. 8, № 2, p. 943.
14. Woodcock C., Sarko A. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 6, p. 1183.
15. Захаркин Л. И., Станко В. И., Братцев В. А., Чаповский Ю. А., Климова А. И., Охлобыстин О. Ю., Попомаренко А. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 5, с. 1119.
16. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза И. и Сегала Л. М.: Мир, 1974, т. 2, с. 47.

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

Поступила в редакцию
21.VI.1982

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF *o*, *m*- AND *p*-CARBORANE-CONTAINING CELLULOSE ESTERS

Korshak V. V., Bekasova N. I., Komarova L. G.,
Katz G. A., Babchinitz T. M.

Summary

o-, *m*- and *p*-carborane-containing cellulose esters were obtained by acylation of cellulose with chlorides of *o*-, *m*- and *p*-carboranecarboxylic acids in toluene with pyridine added. The carborane cycle of *o*- and *m*-carboranecarboxylic acid chlorides was shown to split, forming dicarbaundecaborane anion, cellulose having been acylated only slightly. *p*-carboranecarboxylic acid chloride reacted readily with cellulose, which resulted in *p*-carborane-containing cellulose ester with 40% boron content. Some of the properties of *o*-; *m*- and *p*-carborane-containing cellulose esters were established.