

УДК 541(64+24):547.415

**ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ  
МАССУ *м*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ**

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

Изучено влияние солей третичных аминов, вводимых в реакционную систему при поликонденсации ароматических диаминов и дихлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты в хлороформе в присутствии третичных аминов, на ММ образующихся при этом полиамидов. Показано, что участие растворимых хлоргидратов третичных аминов в синтезе *м*-карборансодержащих полиамидов приводит к значительному увеличению вязкостных характеристик этих полимеров. Меняя количество вводимого хлоргидрата третичного амина, можно целенаправленно регулировать величину ММ полиамидов, а также заменять легко окисляющиеся ароматические диамины их более устойчивыми дигидрохлоридами.

Ранее с целью нахождения оптимального растворителя для синтеза карборансодержащих полиамидов была исследована кинетика ацилирования анилина дихлорангидридами *м*- и *п*-карборандикарбоновых кислот в различных растворителях, в частности в хлороформе и ТГФ [1]. Было показано, что значения констант скоростей в ТГФ для реакции ацилирования анилина дихлорангидридами карборандикарбоновых кислот значительно превосходят величины соответствующих констант для указанной реакции в хлороформе [1]. Следовательно, ТГФ более предпочтителен в качестве реакционной среды для получения карборансодержащих полиамидов, чем хлороформ.

**Влияние природы третичного амина на вязкостные  
характеристики поли-*n*, *n'*-дифенилен-*м*-карбораниленамида**

Растворитель	Третичный амин	$\eta_{\text{пр}}^*$ , дL/г
ТГФ	Триэтиламин	2,20
	Пиридин	1,80
	3-Метилпиридин	2,32
	4-Метилпиридин	2,50
Хлороформ	Триэтиламин	2,20
	Пиридин	1,85
	3-Метилпиридин	2,65
	4-Метилпиридин	2,75

\* Измерена для 0,5%-ного раствора в ДМФ при 25°.

Однако при проведении неравновесной поликонденсации дихлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты с бензидином в присутствии третичных аминов как в ТГФ, так и в хлороформе образуются полиамиды с практически одинаковыми вязкостными характеристиками (таблица).

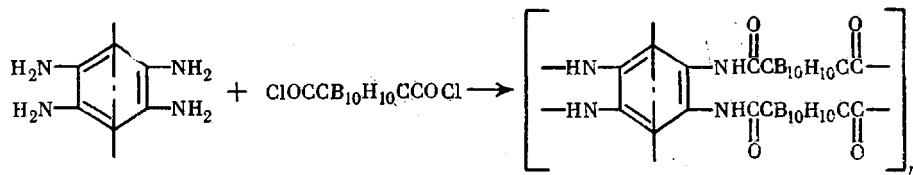
Такой результат, по-видимому, можно объяснить тем, что образующийся в данной реакции хлоргидрат третичного амина, растворимый в хлороформе и нерастворимый в ТГФ, катализирует ацилирование диамина дихлорангидридом *м*-карборандикарбоновой кислоты в первом случае и не оказывает на нее никакого влияния во втором.

Автокаталит хлоргидратами третичных аминов, образующихся при ацилировании ароматических аминов хлорангидридами кислот, отмечали в работах [2-4].

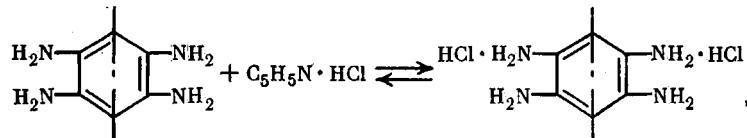
Влияние хлоргидрата третичного амина на вязкостные характеристики образующегося в его присутствии полимера уже отмечалось ранее при взаимодействии аро-

матических тетрамипов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты в растворе в пиридине в присутствии солянокислого пиридина [5].

Зависимость вязкостных характеристик образующихся при этом полиаминоамидов от количества хлоргидрата пиридина объяснено следующим образом. Без добавления соли реакция протекает по схеме



которая приводит к образованию нерастворимых полимеров спиральной структуры. По мере увеличения количества вводимого хлоргидрата пиридина в реакционной смеси повышается роль реакции



в результате которой появляются протонированные аминогруппы. Значительное различие в реакционной способности свободных и протонированных аминогрупп тетраамина приводит к избирательному ацилированию свободных аминогрупп и к образованию растворимых полиаминоамидов, причем разветвленность их по мере добавления  $C_5H_5N \cdot HCl$  уменьшается, что и способствует росту вязкостных характеристик полимеров.

Влияние количества гидрохлорида третичного амина на вязкостные характеристики полимеров, получающихся при взаимодействии ароматических диаминов и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты, ранее не изучали.

Такая задача была поставлена в настоящей работе на примере синтеза *m*-карборансодержащего полиамида из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических диаминов в растворе в хлороформе в присутствии третичных аминов (триэтиламина и 4-метилпиридина) и различных количеств их хлоргидратов.

Результаты проведенных нами исследований показали, что введение хлоргидрата триэтиламина в раствор бензидина и триэтиламина в хлороформе до прибавления дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты приводит к резкому возрастанию вязкостных характеристик образующегося полиамида, что видно из рис. 1, а.

Увеличение вязкости поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленамида почти вдвое наблюдается при мольном соотношении хлоргидрата триэтиламина и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты  $\sim 0,75:1,0$ .

Аналогичные результаты были получены при поликонденсации дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилсульфидом. В этом случае максимальные вязкостные характеристики полиамида наблюдаются при соотношении вводимого хлоргидрата триэтиламина и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты 1,5:1,0 (рис. 1, б, кривая 2). Использование в качестве акцептора  $HCl$  4-метилпиридина, являющегося более эффективным катализатором реакции ацилирования ароматических аминов хлорангидридами кислот, чем триэтиламин [2], и его хлоргидрата приводит к такому же увеличению вязкостных характеристик образующихся полиамидов (рис. 1, б, кривая 1).

Следует также отметить, что при введении в реакционную систему даже двух молей хлоргидрата третичного амина на моль хлорангидрида значение вязкостных характеристик образующихся полиамидов не ниже, чем полиамидов, полученных в отсутствие соли (рис. 1).

Полученные данные позволяют производить полную или частичную замену ароматических диаминов в процессе поликонденсации их гидрохлоридами.

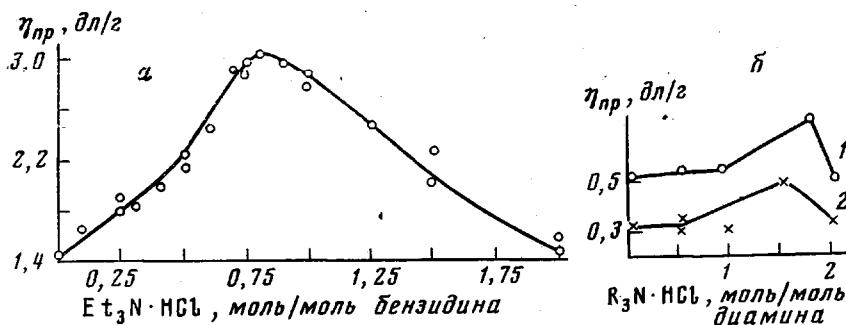


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\eta_{pr}$  0,5%-ного раствора ДМФ полиариленкарборилиамида от количества добавленного хлоргидрата третичного амина (температура комнатная, концентрация  $\sim 0,2$  моль/л, время 1 ч, хлороформ). а: полимер на основе бензидина,  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ ; б: полимер на основе 4,4'-диаминодифенилсульфида; 1 – хлоргидрат 4-метилпиридинина, 2 –  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$

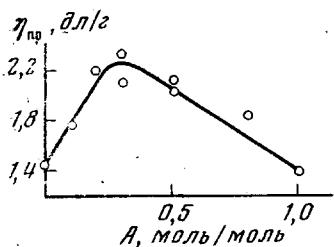


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\eta_{pr}$  0,5%-ного раствора в ДМФ полидифениленкарборилиамида от мольного соотношения дигидрохлорида бензидина  $A$  (температура комнатная, концентрация  $\sim 0,2$  моль/л, время 1 ч, хлороформ, триэтиламин)

Действительно, в случае полной замены бензидина на дигидрохлорид бензидина в поликонденсации с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты в растворе в хлороформе в присутствии триэтиламина получаются полiamиды с такими же вязкостными характеристиками, как у полiamидов, образующихся при использовании диаминов. При этом триэтиламин вводится в реакционную систему в таком количестве, которое необходимо для связывания всего хлористого водорода.

На рис. 2 представлены результаты, полученные при полной и частичной замене бензидина на дигидрохлорид бензидина в поликонденсации с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты в растворе в хлороформе в присутствии триэтиламина.

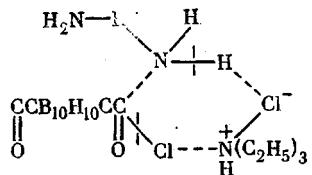
Наиболее высокие вязкостные характеристики полимеров наблюдались при частичной замене бензидина на его дигидрохлорид, а именно при мольном соотношении бензидина и его дигидрохлорида 0,70 : 0,30. Эти результаты можно объяснить также катализитическим влиянием хлоргидрата триэтиламина, образующегося сразу же после добавления в реакционную систему более основного (чем бензидин) триэтиламина (для триэтиламина  $pK_a$  10,87, для бензидина  $pK_a$  4,70 [6]).

Именно при соотношении бензидина и его дигидрохлорида 0,70 : 0,30 реализуется оптимальное количество хлоргидрата триэтиламина в реакционной системе до начала поликонденсации, соответствующее  $\sim 0,75$  моля на 1 моль дихлорангидрида.

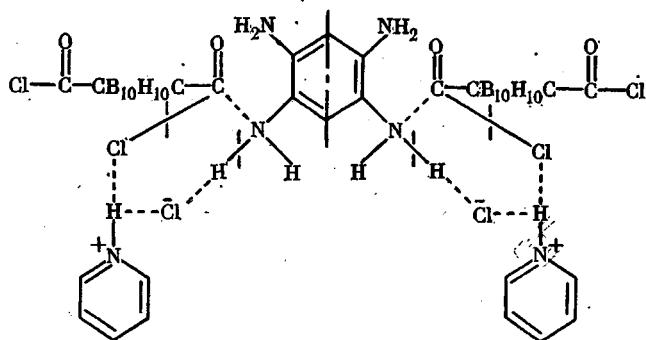
Можно предположить, что хлоргидраты третичных аминов катализируют поликонденсацию диаминов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты подобно карбоновым кислотам, являющимся эффективными бифункциональными катализаторами ацилирования ароматических аминов хлорангидридами кислот [7].

Катализитическая активность хлоргидратов третичных аминов определяется, по-видимому, наличием в их молекуле двух противоположных центров: электрофильного  $-\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$  и нуклеофильного иона хлора  $\text{Cl}^-$ , благодаря которым они образуют водородную связь, участвуя, таким образом, в образовании переходного активного циклического комп-

лекса типа



Образование активного переходного комплекса, по-видимому, происходит и при взаимодействии ароматических тетраминов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты в пиридине в присутствии солянокислого пиридина [5]. В данном случае из-за пространственных затруднений маловероятно участие в образовании активного переходного комплекса аминогрупп, находящихся в *o*-положении друг к другу. Поэтому через активный переходный циклический комплекс строения



возможен синтез только полiamиноамидов линейной структуры. Такое объяснение образования линейных полiamиноамидов при взаимодействии ароматических тетраминов и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты в присутствии хлоргидрата пиридина не противоречит объяснению авторов работы [5], а дополняют его.

Понижение вязкостных характеристик полiamидов, образующихся при введении хлоргидратов третичных аминов в количестве, большем оптимального, можно объяснить следующими факторами: возможностью протекания обменной реакции между хлоргидратами третичных аминов и диаминами, приводящей к образованию хлоргидратов диаминов, менее активных в условиях реакции, и уменьшением вероятности взаимодействия аминных и хлорангидридных групп при большем разбавлении их хлоргидратами третичных аминов.

Понижение вязкостных характеристик полимеров вследствие их ветвления, которое можно предположить в результате активации амидных протонов в полiamиде, маловероятно, так как полимеры с приблизительно равными вязкостными характеристиками, полученными в отсутствие хлоргидрата триэтиламина ( $[\eta]=0,81$ ) и в присутствии 1,5 моля  $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$  ( $[\eta]=0,83$ ), имеют ММ (определенные светорассеянием в ТГФ) 43 000 и 39 000 соответственно. При этом следует отметить, что при оптимальном количестве хлоргидрата триэтиламина в реакционной смеси ММ полiamida составляет 89 000 при  $[\eta]=1,40$ .

Таким образом, участие растворимых хлоргидратов третичных аминов в процессе синтеза *m*-карборансодержащих полiamидов приводит к значительному увеличению вязкостных характеристик этих полимеров. Меняя количество вводимого хлоргидрата третичного амина, можно целенаправленно регулировать величину ММ полiamидов. Кроме того, в процессах образования полiamидов можно использовать вместо легко окисляющихся на воздухе ароматических диаминов их более устойчивые дигидрохлориды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Воробьев П. К., Бекасова Н. И., Чижови Е. А., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 632.
2. Литвиненко Л. М., Кириченко А. И. В кн.: Тр. конф. «Корреляционные уравнения в органической химии». Тарту: Изд-во Тартусск. ун-та, 1962, т. 1, с. 151.
3. Литвиненко Л. М., Рудаков Е. С., Кириченко А. И. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, вып. 5, с. 651.
4. Литвиненко Л. М., Кириченко А. И. Укр. хим. ж., 1965, т. 31, № 1, с. 67.
5. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изынцев А. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 6.
6. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1964, с. 136, 142.
7. Литвиненко Л. М., Семенюк Г. В., Олейник Н. М. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 5, с. 1107.

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

Поступила в редакцию  
7.VII.1982

## THE EFFECT OF SALTS OF TERTIARY AMINES ON THE MOLECULAR MASS OF *m*-CARBORANE-CONTAINING POLYAMIDES

*Korshak V. V., Bekasova N. I., Komarova L. G.,  
Katz G. A.*

### Summary

The effect of salts of tertiary amines introduced into the reaction system on MM of polyamides produced via polycondensation of aromatic diamines with *m*-carborane-dicarboxylic acid dichloride performed in chloroform in the presence of tertiary amines was investigated. It is shown, that soluble chlorohydrates of tertiary amines having been involved in the synthesis of *m*-carborane containing polyamides, it results in a significant increase of viscosity parameters of these polymers. Varying the introduced amount of tertiary amine chlorohydrate, it is possible to regulate expediently MM of polyamides as well as to substitute easily oxidized aromatic diamines for a more stable dihydrochlorides.