

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА С 3- И 4-{3-АМИНОМЕТИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-2-ИЛ}- АНИЛИНАМИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2022 г. И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин*, А. А. Горбункова, И. А. Колиев

Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия
**e-mail: brunilin@vstu.ru*

Поступило в Редакцию 1 октября 2021 г.
После доработки 2 декабря 2021 г.
Принято к печати 5 декабря 2021 г.

Методом калориметрии исследованы реакции пиромеллитового диангидрида с 3- и 4-[3-(аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинами. Определены энтальпии, константы скорости и энергии активации реакции. По своей реакционной способности при образовании полиамидокислот 3- и 4-[3-(аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилины существенно превосходят 4,4'-диоксиданилин. Величина pK_a практически не зависит от стерических факторов и не может быть достаточно чувствительным критерием реакционной способности 3- и 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов при образовании полиамидокислот.

Ключевые слова: кинетика, микрокалориметрия, пиромеллитовый диагидрид, диамины, 2-фенил-бицикло[2.2.1]гептан

DOI: 10.31857/S0044460X22010036

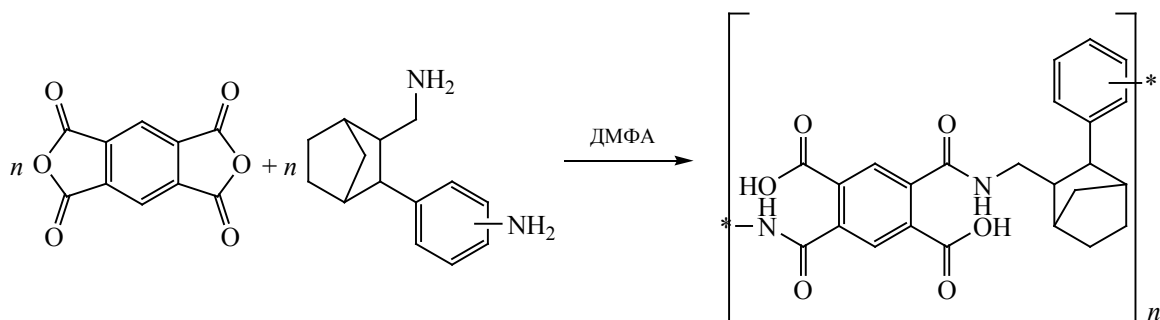
Изучение реакционной способности новых мономеров – важный этап при разработке полимеров с улучшенными характеристиками. Традиционный метод получения полиимидов включает две реакции: полиацилирование диаминов диангидридами тетракарбоновых кислот и имидизацию полученных полиамидокислот. Каждая из этих реакций имеет свои кинетические особенности.

Кинетика синтеза полиамидокислот исследуется методами ИК и УФ спектроскопии по убыли концентрации ангидридных или аминогрупп [1–4], методом калориметрии тепловых потоков [5, 6], а также электрометрическим титрованием выделяющейся воды реактивом Фишера [7]. Последний метод используется при изучении кинетики синтеза растворимых полиимидов одностадийным методом и позволяет изучать одновременно первую и вторую стадии. В ряде случаев при изучении модельных реакций применяется метод потенци-

ометрического титрования [8]. Изучение кинетики стадии имидизации обычно проводят методами ИК спектроскопии [3, 9], ДСК [10, 11] и ТГА [12].

К преимуществу калориметрического метода исследования образования полиамидокислот относится возможность изучения кинетики брутто-процесса, а не начальной быстрой стадии, как, например, при использовании метода ИК спектроскопии. Калориметрическим методом нами определены тепловые эффекты и кинетические характеристики образования полиамидокислот из пиромеллитового диангидрида **1**, 3-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина **2** и 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилина **3** (схема 1). Для сравнения проведены калориметрические исследования образования ароматической полиамидокислоты из диангидрида **1** и 4,4'-диоксиданилина **4**. В качестве растворителя использовали ДМФА.

Схема 1.



Согласно литературным данным, поликонденсация диаминов с диангидами – это обратимая реакция второго порядка. Однако, принимая во внимание большую величину константы равновесия реакции ацилирования, вполне допустимо проводить кинетические расчеты по уравнениям для необратимых реакций [4, 13].

В ходе предварительных экспериментов было изучено влияние эффектов прокола мембраны, растворения и смешения реагентов, типа ячейки сравнения, а также наличия или отсутствия перемешивания на воспроизводимость экспериментальных данных и определены условия проведения калориметрического анализа, обеспечивающие хорошую сходимость получаемых результатов. Дальнейшие эксперименты проводили при концентрации мономеров после смешения 0.025 моль/л, перемешивание реакционной массы происходило за счет свободно падающей струи при проколе мембраны калориметрической ячейки. Такая концентрация позволяет, с одной стороны, уменьшить влияние диффузионных факторов на протекание реакции, с другой, – снизить вклад эффектов прокола, разбавления и смешения реагентов в экспериментально

определяемую величину теплового потока (величина этих эффектов не превышала 1% от теплового эффекта реакции ацилирования).

Результаты калориметрических исследований представлены в табл. 1. Тепловые эффекты образования полиамидокислот из исследованных диаминов изменяются с увеличением температуры незначительно, и какая-либо закономерность отсутствует. При взаимодействии диангида **1** и диаминов **2**, **3** наблюдается некоторое увеличение теплового эффекта, а при взаимодействии диангида **1** с диамином **4** зависимость $-\Delta H = f(T)$ носит экстремальный характер, достигая максимального значения при 308 К.

Анализ полученных данных показывает, что для диаминов **2** и **3** эффективные константы скорости ацилирования больше, чем для ароматического диамина **4**, взятого для сравнения. Это хорошо согласуется со величинами pK_a диаминов, определенными методом потенциометрического титрования в нитрометане. Необходимо отметить, что значения $k_{эф}$ для диамина **3** несколько больше, чем для *мета*-изомера **2**, что, вероятно, объясняется стерическими факторами.

Таблица 1. Изменение энтальпии и кинетические характеристики реакции пиромеллитового диангида **1** с диаминами **2–4** в ДМФА при различных температурах

| Диамин | pK_{a1} | $-\Delta H$, кДж/моль | | | $k_{эф} \times 10^3$, л/(моль·с) | | | E_a , кДж/моль |
|----------|------------|------------------------|--------|--------|-----------------------------------|-------|-------|------------------|
| | | 303 К | 308 К | 313 К | 303 К | 308 К | 313 К | |
| 2 | 16.80 [14] | 111.07 | 115.61 | 118.36 | 67.04 | 72.07 | 82.65 | 16.48 |
| 3 | 16.80 [14] | 113.25 | 117.80 | 121.81 | 71.23 | 81.30 | 87.15 | 15.93 |
| 4 | 9.97 [15] | 105.81 | 107.40 | 101.90 | 54.84 | 65.52 | 75.98 | 25.72 |

При изучении термодинамики реакций ароматических диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот [16] были установлены корреляции между тепловыми эффектами образования полиамидокислот и основностью диаминов, между тепловыми эффектами реакции и логарифмами констант скоростей реакции, а также между значениями pK_a и логарифмами констант скоростей реакции [17, 18].

Для изученных нами диаминов **2**, **3** такой явной корреляции не наблюдается. Если с возрастанием констант скоростей реакции абсолютное значение энтальпий реакции увеличивается, то зависимость ΔH и $k_{эф}$ от pK_a диаминов **2**, **3** не соблюдается: диамины **2** и **3** имеют одинаковые значения pK_{a1} , в то же время величины ΔH и $k_{эф}$ реакций с участием данных диаминов существенно различаются, что связано с большим влиянием стерических факторов на полиацилирование диаминов диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот по сравнению с протонированием аминогруппы неорганическими кислотами при определении pK_a .

Зависимости логарифма эффективных констант скорости образования полиамидокислот от обратной температуры хорошо линеаризуются (коэффициент корреляции 0.97–0.99), т. е. подчиняются уравнению Аррениуса. Это позволило рассчитать эффективные энергии активации (табл. 1). Хотя энергии активации всех исследованных реакций близки, для бициклических диаминов **2**, **3** значения E_a реакции полиацилирования несколько ниже, чем для полностью ароматического диамина **4**, что соответствует более высоким константам скорости ацилирования диаминов на основе 2-фенилбициклогептана.

Таким образом, проведенные кинетические исследования свидетельствуют о высокой реакционной способности 3- и 4-[3-(аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилинов при образовании полиамидокислот, что позволяет прогнозировать возможность получения на их основе полимеров с достаточно высокой молекулярной массой и, как следствие, с хорошими эксплуатационными характеристиками. Величины pK_{a1} не могут быть достаточно чувствительным критерием оценки реакционной способности стерически затрудненных диаминов в реакциях образования полиамидокислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиромеллитовый диангидрид **1** очищали сублимацией в вакууме при 220–230°C (266 Па). 4,4'-Диоксианилин **4** (Ч, доля основного вещества 99.8%) использовали без дополнительной очистки. 3-[3-(Аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]-анилин **2** и 4-[3-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]анилин **3** получали и очищали в соответствии с методикой [19]. ДМФА (ХЧ) предварительно кипятили над СаН₂, затем перегоняли и хранили над молекулярными ситами 4Å.

Кинетические исследования образования полиамидокислот на основе 2-фенилбицикло[2.2.1]гептана проводили методом калориметрии тепловых потоков [20] на микрокалориметре Calve С80 Setaram в температурном интервале 303–313 К. В качестве растворителя использовали ДМФА. Концентрация исходных реагентов в реакционной массе после смешения 0.025 моль/л. Растворы реагентов заливали в мембранную калориметрическую ячейку, не допуская смешивания растворов при термостатировании. Термостатированные реагенты смешивали путем прокола мембраны специальным устройством. Ячейка сравнения – пустая. Погрешность определения количества тепла, выделяемого в эксперименте, не превышала 3%.

$$W^{-0.5} = a + bt, \quad (1)$$

$$k_{эф} = \frac{b}{a \cdot c_0}. \quad (2)$$

Расчет $k_{эф}$ проводили в соответствии с термокинетическим уравнением (1) для неравновесных реакций второго порядка, где начальная ордината a и наклон b соответствующего графика связаны с $k_{эф}$ соотношением (2), c_0 – начальная концентрация реагентов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Новаков Иван Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Брунилин Роман Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4678-4181>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Адрова Н.А., Кальниньш К.К., Дубнова А.М., Светличный В.М. // Высокомогл. соед. (А). 1974. Т. 16. № 9. С. 2081; Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Adrova N.A., Kalnin'sh K.K., Dubnova A.M., Svetlichnyi V.M. // Polymer Sci. USSR. 1974. Vol. 16. N 9. P. 2411. doi 10.1016/0032-3950(74)90245-7
2. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.Н., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомогл. соед. (А). 1990. Т. 32. № 10. С. 2075; Svetlichnyi V.M., Arkhipova Ye.V., Denisov V.M., Kol'tsov A.I., Kopylov V.M., Reikhsfel'd V.O., Svetlichnaya V.M. // Polymer Sci. USSR. 1990. Vol. 32. N 10. P. 1985. doi 10.1016/0032-3950(90)90350-F
3. Артемьева В.Н., Шаманин В.В., Боровик В.П., Шкурко О.П., Некрасова Е.М., Любимова Г.В., Кудрявцев В.В. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 1. С. 123; Artem'eva V.N., Shamanin V.V., Borovik V.P., Shkurko O.P., Nekrasova E.M., Lyubimova G.V., Kudryavtsev V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2000. Vol. 73. N 1 P. 131.
4. Выгодский Я.С., Спирина Т.Н., Нечаев П.П., Чудина Л.И., Заиков Г.Е., Коршак В.В., Виноградова С.В. // Высокомогл. соед. (А). 1977. Т. 19. № 7. С. 1516; Yugodskii Ya.S., Spirina T.N., Nechayev P.P., Chudina L.I., Zaikov G.Ye., Korshak V.V., Vinogradova S.V. // Polymer Sci. USSR. 1977. Vol. 19. N 7. P. 1738. doi 10.1016/0032-3950(77)90186-1
5. Жубанов Б.А., Соломин В.А., Мессерле П.Е., Аветисян Н.Г., Моисеев В.Д. // Высокомогл. соед. (А). 1977. Т. 19. № 11. С. 2500; Zhubanov B.A., Solomin V.A., Messerle P.Ye., Avetisyan N.G., Moiseyev V.D. // Polymer Sci. USSR. 1977. Vol. 19. N 11. P. 2878. doi 10.1016/0032-3950(77)90307-0
6. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Зауэр Е.А., Брунилин Р.В., Кулаго И.О. // Высокомогл. соед. (А). 1998. Т. 40. № 10. С. 1544; Novakov I.A., Orlinson B.S., Zauer E.A., Brunilin R.V., Kulago I.O. // Polymer Sci. (A). 1998. Vol. 40. N 10. P. 942.
7. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Кузнециков О.А., Брунилин Р.В., Кулаго И.О., Павлючко А.И., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомогл. соед. (А). 1999. Т. 41. № 1. С. 79; Novakov I.A., Orlinson B.S., Kuznechikov O.A., Brunilin R.V., Kulago I.O., Pavlyuchko A.I., Sabirov Z.M., Urazbaev V.N., Monakov Yu.B. // Polymer Sci. (A). 1999. Vol. 41. N 1. P. 73.
8. Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Бузин П.В. // Высокомогл. соед. Серия А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1895; Kuznetsov A.A., Tsegel'skaya A.Yu., Buzin P.V. // Polymer Sci. (A). 2007. Vol. 49. N 11. P. 1157. doi 10.1134/S0965545X0711003X
9. Dong J., Xu Y., Xia Q., Yin C., Zhang Q. // High Performance Polymer. 2014. Vol. 26. N 5. P. 517. doi 10.1177/0954008314520790
10. Schab-Balcerzak E., Skorus B., Siwy M., Janeczek H., Sobolewska A., Konieczkowska J., Wiacek M. // Polymer Intern. 2015. Vol. 64. N 1. P. 76. doi 10.1002/pi.4752
11. Zhang C., Song H., Ding H., Chen H., Sun Y., Su G. Tong L. // J. Thermal Anal. Calorim. 2015. Vol. 120. N 2. P. 1457. doi 10.1007/s10973-015-4435-1
12. Mohan D. Jagan, Ahmad A. L. // J. Macromol. Sci. (B). 2011. Vol. 50. N. 7. P. 1388. doi 10.1080/00222348.2010.516707
13. Ардашников А.Я., Кардаш И.Е., Праведников А.Н. // Высокомогл. соед. Серия А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1863; Ardashnikov A.Ya., Kardash I.Ye., Pravednikov A.N. // Polymer Sci. USSR. 1971. Vol. 13. N 8. P. 2092. doi 10.1016/0032-3950(71)90411-4
14. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Потаенкова Е.А., Сорокина Е.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1840; Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova, E.A., Sorokina E.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 11. P. 2037. doi 10.1134/S107036321311011X
15. Стил Д.К., Кемпбелл Т.В. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976. С. 459.
16. Карякин Н.В., Рабинович И.Б., Пальцева Н.Г. // Высокомогл. соед. (А). 1978. Т. 20. № 9. С. 2025; Karyakin N.V., Rabinovich I.B., Pal'tseva N.G. // Polymer Sci. USSR. 1978. Vol. 20. N 9. P. 2274. doi 10.1016/0032-3950(78)90396-9
17. Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Адрова Н.А., Котон М.М. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. Вып. 9. С. 1896.
18. Зубков В.А., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Светличный В.М. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. Вып. 8. С. 1682.
19. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Бакшаева А.А., Сорокина Е.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 511; Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Bakshaeva, A.A., Sorokina E.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 3. P. 761. doi 10.1134/S1070363215030378
20. Кальве Э. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М: ИЛ, 1963. 479 с.

Reaction of Pyromellitic Dianhydride with [2-(Aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines by Calorimetric Method

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin*, A. A. Gorbunkova, and I. A. Koliev

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

**e-mail: brunilin@vstu.ru*

Received October 1, 2021; revised December 2, 2021; accepted December 5, 2021

For the first time, a study of the reaction of pyromellitic dianhydride with [3-(aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines by the calorimetric method was carried out. The enthalpies, rate constants and activation energies of the reaction were determined. It was found that the reactivity in the reactions of the formation of polyamide acids, [3-(aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines are significantly superior to aromatic diamines. It was shown that in the case of 3-[3-(aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]aniline pK_a values do not fully take into account steric factors and, therefore, are not a sufficiently sensitive measure of the reactivity of [3-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]anilines in the reactions of polyamide acids formation.

Keywords: kinetics, microcalorimetry, pyromellitic dihydride, bicyclic diamines