

Применение для этих целей волокнистых активных углей в виде волокон, ткани, нетканого материала и других вместо жидких поглотителей и твердых адсорбентов, обладающих малой емкостью по этим газам, улучшает технико-экономические показатели процессов.

Summary

Sorption of the carbon dioxide by the activated fiber carbons with maximal sorption capacities at relatively low partial pressure of CO₂ (7.5 mm Hg) has been investigated. The investigations have been carried out in a wide pressure range at 20°C by the bath and column procedures. The specimens with 50—60% degree of burn are found to possess the largest capacities. The fiber capacity increases (approximately twice) after treating by iodine and decreases after treating by chlorine or amines.

Литература

1. Пинаев В. А., Мошаров В. Я. ЖФХО им. Д. И. Менделеева, 14, 394, 1969.
2. Dupen. Inform. Chim., 73, 87, 1970.
3. Иванов Д. И., Хромушкин А. И. Системы жизнеобеспечения человека при высотных и космических полетах. М., 1968.
4. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М., 1969.
5. Сисин М. Ф., Свинухов А. Г., Панченков Г. М. и др. Авт. свид., № 363508. Бюл. изобр., № 4, 1973.
6. Лосева Т. И., Кочурихин В. Е., Зельвенский Я. Д. ЖФХ, 47, № 1, 200, 1973.
7. Agons G. N., Masnair R. N. Text. Res. J., 42, № 1, 60, 1972.
8. Швейцарский патент, № 514500, 1971.
9. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Гаврилов М. З. ДАН БССР, 18, № 3, 1974.
10. Фридман Л. И., Морозова А. А., Старк И. М., Ермоленко И. Н. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 2, 1974.
11. Dubinin M. M. Chemistry and Physics of Carbon, a mon. Ser. of Recent adv. New York, 1966, p. 51.
12. Дубинин М. М., Радушкевич Л. В. ДАН СССР, 55, 331, 1974.
13. Астахов В. А., Меерсон Л. А., Пищулина Т. Г., Лукин В. Д. ЖПХ, 48, № 1, 65, 1975.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
28.01.1977

УДК 547.52 : 547.553 : 542.951.1

А. И. ВОЛОЖИН, Э. Т. КРУТЬКО, А. М. ШИШКО, Я. М. ПАУШКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ ДИАНГИДРИДАМИ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Исследования закономерностей реакции ацилирования диаминов диангидридами тетракарбонových кислот представляют большой научный и практический интерес, поскольку эта реакция является первой стадией получения полиимидов по двухстадийному способу.

Несмотря на многочисленные кинетические исследования данной реакции [1—6], которые проведены на различных объектах с использованием в основном методов УФ и ИК спектроскопии, детальный механизм и термодинамические закономерности реакции ацилирования остаются невыясненными.

В настоящей работе нами изучена реакция ацилирования ряда ароматических диаминов — *n*-фенилендиамина (*n*-ФД), 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФО), 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона (ДФЭГ), 4,4'-диаминодифенилметана (ДФМ), бензидина (БД) стереоизомерными диангидридами 1,2,3,4-циклогексанта тетракарбоновой кислоты

с *цис*- (*цис*-ДАЦГ) и *транс*- (*транс*-ДАЦГ) расположением ангидридных циклов и бицикло[2,2,2]окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (ДАБЦО) с *цис*-расположением ангидридных циклов относительно плоскости циклогексанового кольца. Строение и пространственная конфигурация диангидридов приведены на рис. 1. Указанные диангидриды и диамин представляют интерес не только как мономеры для синтеза полиимидов, но и как удобные объекты для изучения влияния химического и пространственного строения мономеров на их реакционную способность и свойства полимеров, получаемых на их основе.

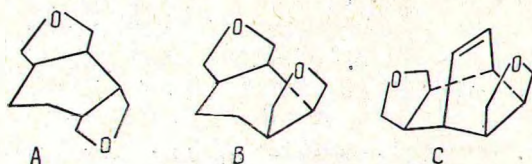


Рис. 1. Пространственное строение *транс*-ДАЦГ — А, *цис*-ДАЦГ — В, ДАБЦО — С

Для исследования этой реакции мы использовали метод калориметрии. Конструкция микрокалориметра и методика измерения тепловыделения [7], позволяющая обеспечивать быстрое и надежное смешение реагирующих веществ, а также высокая чувствительность прибора дают возможность устранить основные недостатки метода ИК спектроскопии, который дает большие ошибки по определению концентрации прореагировавших соединений в ходе реакции [1].

Полученные экспериментально величины энтальпий ($-\Delta H_{298}^0$) реакций ацилирования диаминов исследуемыми диангидридами тетракарбоновых кислот приведены в таблице. Вычисленные на их основе величины констант равновесия (K_p) (таблица) свидетельствуют о равновесном характере реакции ацилирования ароматических диаминов диангидридами исследуемых циклоалифатических тетракарбоновых кислот. На сдвиг равновесия существенное влияние оказывает основность диаминов, а также химическое и пространственное строение диангидридов. Так, если K_p ДАБЦО с ДФЭГ, ДФМ, БД в условиях проведения эксперимента малы, то равновесие в системах исследуемых диангидридов и *n*-ФД в этих же условиях сильно сдвинуто в сторону образования полиамидокислот (ПАК). Для каждого диангидрида наблюдается симбатное изменение K_p и основности применяемого диамина.

Для определения кинетических характеристик реакции ацилирования использовали кривые тепловыделения, полученные в процессе реакции. На рис. 2 приведены кривые тепловыделения во времени при ацилировании ряда ароматических диаминов диангидридом *транс*-ДАЦГ. Аналогичный характер имели кривые тепловыделения при взаимодействии *цис*-ДАЦГ и ДАБЦО с диаминами. На основании величин констант равновесия (таблица), позволяющих судить о сдвиге равновесия в системе диамин—диангидрид, мы рассчитали константы скоростей начальной стадии ацилирования, используя координаты обратимых реакций второго порядка (рис. 3), за исключением реакции ацилирования ДФО диангидридом *цис*-ДАЦГ и *n*-ФД всеми исследуемыми диангидридами, для которых K_p в условиях эксперимента высокие, т. е. равновесие полностью смещено в сторону образования ПАК. Для них константы скоростей рассчитывали по уравнению необратимой реакции второго порядка. Текущую концентрацию реагирующего вещества (x) определяли из линейной пропорциональной зависимости между количеством прореагировавшего вещества и количеством выделившегося тепла, установленной специальными опытами. Равновесное значение $x - \bar{x}$ и \bar{x}' определяли из уравнения K_p реакций типа $A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k']{k} B$ [8]. В таблице приведены вычис-

Термодинамические и кинетические характеристики реакции ароматических диаминов диангидами циклоалифатических

Диамин	цис-ДАЦГ				транс-ДАЦГ			
	$-\Delta H_{298}^0$	K_p	k	k'	$-\Delta H_{298}^0$	K_p	k	k'
n-ФД	23,10	10^{17}	48*	—	18,20	$2,5 \cdot 10^{13}$	28,3*	—
ДФО	8,96	$4,0 \cdot 10^6$	1,28*	—	6,50	$5,9 \cdot 10^4$	0,69	$11,7 \cdot 10^{-6}$
ДФЭГ	7,84	$5,8 \cdot 10^5$	0,81	$1,4 \cdot 10^{-5}$	5,90	$2,2 \cdot 10^4$	0,52	$2,36 \cdot 10^{-5}$
ДФМ	4,11	$1,1 \cdot 10^3$	0,26	$2,8 \cdot 10^{-4}$	3,68	$5,1 \cdot 10^2$	0,23	$4,45 \cdot 10^{-4}$
БД	3,16	$2,1 \cdot 10^2$	0,1	$4,6 \cdot 10^{-4}$	2,75	$1,1 \cdot 10^2$	0,08	$7,7 \cdot 10^{-4}$

Примечание. $-\Delta H_{298}^0$, ккал/г·моль; K_p , л/г·моль; k , л/г·моль·с; k' , л/г·моль·с.

* Константы скорости определены в координатах необратимых реакций второго порядка.

ленные величины констант скоростей прямой (k) и обратной (k') реакций ацилирования. Значения k для изученных нами систем сопоставимы с константами скоростей ацилирования тех же диаминов диангидами циклоалифатических тетракарбоновых кислот иного строения [1].

Исследованные нами диангидриды по уменьшению реакционной способности располагаются в следующей последовательности: *цис*-ДАЦГ > > *транс*-ДАЦГ > ДАБЦО. Более низкую реакционную способность *транс*-ДАЦГ по сравнению с *цис*-ДАЦГ можно, по-видимому, объяснить различной напряженностью их ангидридных циклов. ДАБЦО значитель-

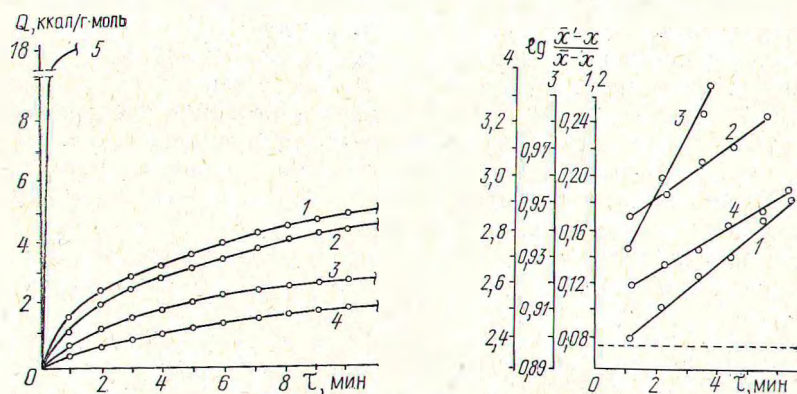


Рис. 2. Кривые тепловыделения во времени при ацилировании диаминов *транс*-ДАЦГ: 1 — ДФО, 2 — ДФЭГ, 3 — ДФМ, 4 — БД, 5 — n-ДФ

Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{x'-x}{x-x}$ от времени при ацилировании диаминов *транс*-ДАЦГ. Обозначения см. на рис. 2

но уступает в ацилирующей способности изомерным диангидам циклогексанта тетракарбоновой кислоты как вследствие меньшей напряженности ангидридных циклов, обусловленной более симметричным строением, так и из-за пространственного затруднения нуклеофильной атаки ангидридных циклов диаминами вследствие наличия эндоэтиленового мостика. Для каждого диангида в ряду диаминов наблюдается линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от относительной величины основности диамина pK_a .

ацилирования
тетракарбоновых кислот

ДАБЦО			
$-\Delta H_{298}^0$	K_p	k	$k \cdot 10^3$
6,51	$5,7 \cdot 10^4$	1,45*	—
2,76	$1,0 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,8
2,39	$0,6 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,53
1,01	5,5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,64
0,97	5,2	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,57

Таким образом, проведенное нами исследование реакции ацилирования ряда ароматических диаминов диангидридами циклоалифатических тетракарбоновых кислот позволило установить некоторые закономерности образования указанных ПАК, определить относительную реакционную способность исследованных диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот и показать, что пространственное строение диангидрида оказывает существенное влияние на скорость реакции ацилирования.

Экспериментальная часть. Определение тепловыделения при ацилировании диаминов диангидридами тетракарбоновых кислот проводили в изотермическом микрокалориметре при температуре $25 \pm 0,001$ °C и суммарной концентрации эквимолекулярных количеств исходных веществ $0,00214$ моль/л в диметилформамиде, высушенном и перегнанном в вакууме над гидридом кальция. Методика измерения теплот взаимодействия приведена в [7].

Диамины после многократной перекристаллизации имели температуры плавления, соответствующие литературным. Методики синтеза *цис*-ДАЦГ, *транс*-ДАЦГ, ДАБЦО описаны в [9, 10].

Определения $-\Delta H_{298}^0$ и расчет k , K_p проводили по результатам, полученным в трех опытах. Погрешность в определении $-\Delta H_{298}^0$ составляла $\sim 2\%$, а при определении k не превышала 5 %.

Summary

The thermodynamic and kinetic characteristics are studied of acylation of the aromatic diamines by dianhydrides of the 1^c, 2^c, 3^c, 4^c-cyclohexane tetracarboxylic, 1^c, 2^c, 3^t, 4^t-cyclohexane tetracarboxylic and bicyclo[2,2,2]octene-7-2,3,5,6-tetracarboxylic acids. The enthalpies of interaction are determined and the equilibrium constants as well as the reaction rate constants are calculated.

Литература

1. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Адрова Н. А., Кальпиньш К. К., Дубнова А. М., Светличный В. М. Высокомол. соед., **16A**, № 9, 2081, 1974.
2. Кальпиньш К. К., Федорова Е. Ф., Новожилова И. В., Бельский Б. Г., Котон М. М. ДАН СССР, **195**, 364, 1970.
3. Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Адрова Н. А., Котон М. М. ЖОРХ, **10**, № 9, 1896, 1974.
4. Жубанов Б. А., Мессерле П. Е., Соломин В. А., Рафиков С. Р. ДАН СССР, **220**, № 2, 362, 1975.
5. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомол. соед., **13A**, № 8, 1863, 1971.
6. Соломин В. А., Мессерле П. Е., Жубанов Б. А. ДАН СССР, **234**, № 2, 397, 1977.
7. Олейник Б. И. Точная калориметрия. М., 1973.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969, стр. 171.
9. Воложин А. И., Крутько Э. Т., Воробьева Л. И., Паушкин Я. М. Вестн АН БССР, сер. хим. наук, № 2, 109, 1976.
10. Diels O., Alder K. Ann., **490**, 257, 1931.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
31.10.1977