

УДК 678(67+86):541.64

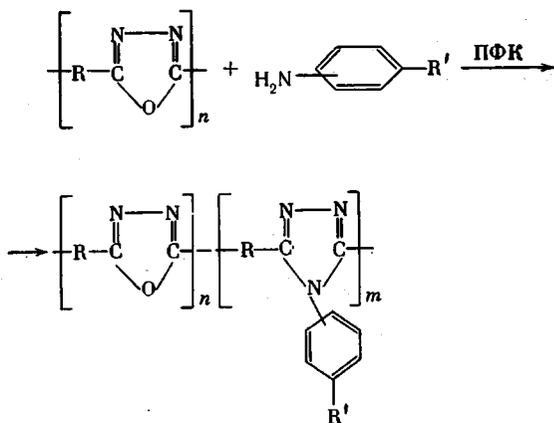
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ С ПОЛИ-1, 2, 4-ТРИАЗОЛАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ КАРБОРАНОВЫЕ ЯДРА**

Д. П. Кунчулия, В. В. Коршак, Н. И. Бекасова

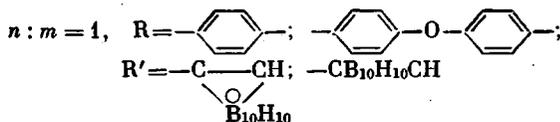
Настоящая работа является продолжением проведенных нами ранее исследований [1] и посвящена изучению влияния введения в полимерную цепь двух изомерных карборановых соединений (орто- и неокорборана) на свойства образующихся при этом сополимеров.

С этой целью, кроме синтезированного нами ранее сополимера поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола с поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фениленортокарборан)триазолом, были получены и другие сополимеры, содержащие неокорборановые или ортокарборановые ядра.

Синтез сополимеров был осуществлен путем замещения в поли-1,3,4-оксадиазолах кислородного гетероатома аминофенилортокарборановыми или аминофенилнеокорборановыми группировками в растворе полифосфорной кислоты (ПФК) в оптимальных условиях, которые были установлены в [1], по следующей схеме:



где



В таблице приведены оптимальные температуры протекания данной реакции для обоих исходных полиоксадиазолов с аминофенилортокарбораном и с аминофенилнеокорбораном и характеристика полученных сополимеров.

Оптимальные температуры реакций замещения и характеристика полученных сополимеров

Исходный поли-1,3,4-оксадиазол	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора при 25°, дЛ/г	Амин	Оптимальная температура реакции, °С	Выход полимеров, %	Содержание бора, %		$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в ДМФА *** при 25°, дЛ/г	Фазовое состояние сополимеров	Температура начала (по данным ТГА ****)		Шифр полученных сополимеров
					вычислено	найдено			окисления	разложения	
	1,5—1,8 *	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CH}$ 	225—230	100	21,39	21,10	1,8—2,0	Кристаллическое	320—350	500	СПК
		$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$	240—245	90—95		19,89	0,8—1,1	То же	400	520—540	СПНК
	1,2—1,5 **	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CH}$ 	200—210	98—100	15,60	15,90	0,9—1,2**	Аморфное	340—360	500	СПДК
		$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$	235—240	90—95		15,53	0,6—0,7**	Кристаллическое	400—420	530—550	СПДНК

* В концентрированной H_2SO_4 .

** В м-крезоле.

*** ДМФА — диметилформамид.

**** ТГА — термогравиметрический анализ.

Как видно из таблицы, процесс замещения кислородного гетероатома в поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазоле протекает в более мягких условиях, что замещение кислородного гетероатома в поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазоле, что, вероятно, можно объяснить большей реакционноспособностью кислородного гетероатома поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола (вероятно под влиянием *n,n'*-дифениленоксидного радикала)

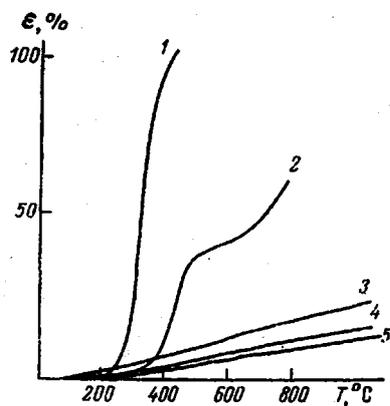


Рис. 1

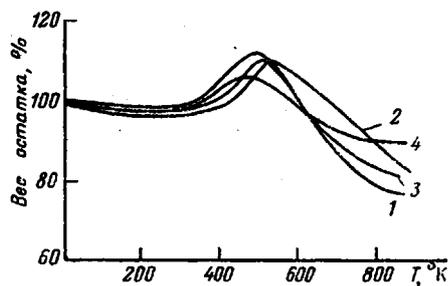


Рис. 3

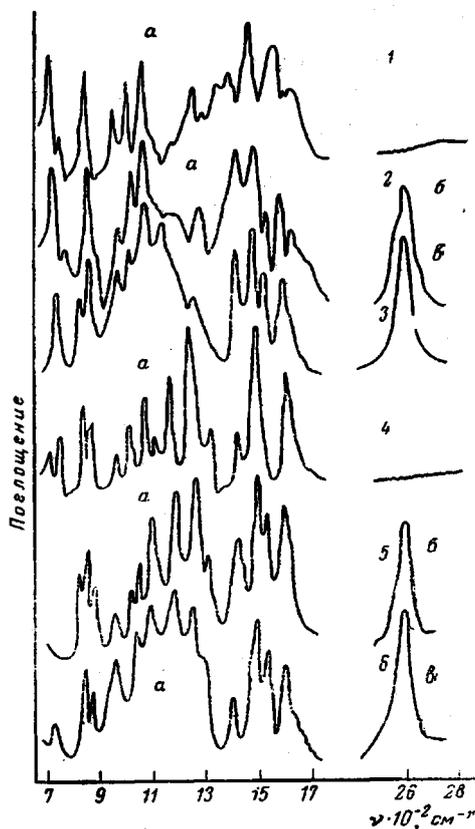


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров:

1 — СПДК, 2 — поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол, 3 — СПДК, 4 — СПК, 5 — СПНК

Рис. 2. ИК-спектры:

1 — поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол, 2 — СПК, 3 — СПНК, 4 — поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол, 5 — СПДК, 6 — СПДНК. Пики, соответствующие группировкам: а — 1,3,4-оксадиазольной; б — C—NH; в — C₁₀H₁₀CN



Рис. 3. Кривые разложения сополимеров:

1 — СПК, 2 — СПНК, 3 — СПДК, 4 — СПДНК

по сравнению с кислородным гетероатомом поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола.

Взаимодействие обоих поли-1,3,4-оксадиазолов с аминофенилортокарбораном протекает при более низких температурах, чем их взаимодействие с аминофенилнеокарбораном, что, по-видимому, обуславливается большей основностью аминофенилнеокарборана по сравнению с аминофенилортокарбораном; известно [2], что замещение кислородного гетероатома в полиоксадиазолах аминами происходит тем легче, чем меньше основность взятого для этой цели амина.

При взаимодействии исходных поли-1,3,4-оксадиазолов с аминофенилортокарбораном получены сополимеры с приведенной вязкостью, которая

мало отличается от приведенной вязкости исходных поли-1,3,4-оксадиазолов, тогда как реакция этих же поли-1,3,4-оксадиазолов с аминофенилнеокарбораном заканчивается образованием сополимеров, приведенная вязкость которых приблизительно в два раза ниже приведенной вязкости исходных поли-1,3,4-оксадиазолов. Этот факт можно объяснить тем, что реакция замещения во втором случае происходит при более высоких температурах и с более сильным основанием, чем первая, и поэтому сопровождается деструкцией полимерной цепи.

Все полученные сополимеры являются порошкообразными веществами желтого или белого цвета, хорошо растворимыми в амидных растворителях, диметилсульфоксиде, а СПНДК, СПНК и СПДК — дополнительно еще и в крезоле и в смеси тетраэтортана с фенолом (3 : 1), и не растворимы в серной кислоте. Введение карборановых ядер в полиоксадиазолы во всех изученных случаях увеличивает их растворимость в органических растворителях.

Данные рентгеноструктурного анализа сополимеров свидетельствуют о том, что СПК, СПНК и СПДНК являются кристаллическими веществами, а СПДК — аморфным.

Термомеханические кривые сополимеров СПК, СПДК, СПНК указывают на их неплавкость (рис. 1); СПНДК плавится при 270—275°. Таким образом, если сравнить термомеханические кривые СПДК, СПДНК и исходного поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола (кривые 3, 1 и 2 соответственно) можно сделать следующий вывод: введение ортокарборанового ядра в поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол превращает его в неплавкий полимер, в то время как введение неокарборанового ядра в тот же полиоксадиазол понижает его температуру размягчения.

В ИК-спектрах синтезированных сополимеров, в отличие от ИК-спектров исходных полиоксадиазолов, появляется полоса в области 2600 см⁻¹, характерная для карборановых группировок (рис. 2). Появление этой полосы возможно только лишь при замещении оксадиазольного кислорода аминофенилкарборанами, кроме того, в спектрах сополимеров присутствуют полосы 970, 1020 и 1620 см⁻¹, которые подтверждают наличие в сополимерах оксадиазольного цикла [3].

Динамический термогравиметрический анализ сополимеров (рис. 3) показал, что при нагревании со скоростью 4,5 град/мин на воздухе они начинают окисляться при 320—400° до борной кислоты [1], при этом происходит увеличение веса полимера. Выше 500—550° происходит более глубокое разложение сополимеров. Следует отметить, что, несмотря на большую термическую стойкость неокарборанового ядра по сравнению с ортокарборановым, термостойкость неокарборановых сополимеров всего на 20—30° превышает термостойкость ортокарборановых сополимеров. Вероятно, в данном случае ответственным за термическую деструкцию сополимеров являются химические свойства неокарборанового ядра, именно его устойчивость к действию азотистых соединений, которая незначительно отличается от устойчивости ортокарборанового ядра [4].

Экспериментальная часть

Аминофенилнеокарбораны были синтезированы по методике [5]. Выход 35—39%, т. пл. 105—108°. По методу [6] в автоклаве над скелетным никелем их выход составлял 59—60%, т. пл. 107—109°.

Поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол был синтезирован по методике [7].

Поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол получали по методике [8] из *n,n'*-дифениленоксиддикарбоновой кислоты и гидразинсульфата (1 : 1) в течение 4 час. при 140°; $\eta_{\text{вн}}$ 1,2—1,5 (м-крезол, 25°).

Синтез СПДК. Реакцию проводили в колбе, снабженной механической мешалкой, вводом для подачи аргона и хлоркальциевой трубкой. К 1,89 г ПФК в атмосфере аргона при 140° прибавляли 0,30 г N₂H₄·H₂SO₄ и 0,63 г *n,n'*-дифениленоксиддикарбоновой кислоты и при непрерывном перемешивании выдерживали при 140° в течение 4 час. После охлаждения до комнатной температуры из реакционной массы брали пробу для определения вязкости (0,03—0,05 г). Реакцию продолжали

после прибавления 0,60 г аминофенилкарборана и 0,98 г ПФК при перемешивании, медленно поднимая температуру до 200—210° и выдерживая при этой температуре в течение 10 час.

После охлаждения реакционную массу переносили в воду, выпавший сополимер фильтровали, промывали водой, потом аммиаком и опять водой до нейтральной реакции. Для удаления непрореагировавшего аминофенилкарборана полимер несколько раз промывали серным эфиром и сушили при 80°/10—15 мм в течение 10—15 мин. Получали 0,36 г полимера (98—99% от теоретич.). Приведенная вязкость (определена для 0,5%-ного раствора в ДМФА) 0,9—1,2.

Все другие сополимеры были синтезированы аналогичным путем.

Выводы

1. Взаимодействием поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола с аминофенилортокарбораном и с аминофенилнеокарбораном синтезированы не описанные ранее сополимеры: поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола с поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,2,4-(4-фениленортокарборан) триазолом и поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола с поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,2,4-(4-фениленнеокарборан) триазолом.

2. Взаимодействием поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола с аминофенилнеокарбораном синтезирован не описанный ранее сополимер поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола с поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фениленнеокарборан) триазолом.

3. Показано, что введение карборановых ядер в цепь полимера увеличивает их растворимость в органических растворителях, причем неокарборановые сополимеры проявляют лучшую растворимость, чем ортокарбораносодержащие.

4. Найдено, что неокарборановые сополимеры превосходят ортокарборановые по термостойкости на 20—30°.

5. Введение ортокарборанового ядра в поли-(*n,n'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол превращает его в неплавкий полимер, а введение неокарборанового ядра в тот же полиоксадиазол понижает его температуру размягчения.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1969

Литература

1. Д. П. Кунчулия, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, А12, 1403, 1970.
2. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. В. Дьяченко, *Высокомолек. соед.*, Б10, 108, 1968.
3. Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, *Высокомолек. соед.*, Б11, 463, 1969.
4. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1967, 462.
5. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1965, 2206.
6. М. F. Hawthorne, T. E. Berry, P. A. Wegner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4746, 1965.
7. А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, *Высокомолек. соед.*, А9, 2231, 1967.
8. J. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, *J. Polymer Sci.*, А3, 45, 1965.

SYNTHESIS AND STUDY OF SOME COPOLYMERS OF POLY-1,3,4-OXADIAZOLES WITH POLY-1,2,4-TRIAZOLES CONTAINING CARBORANE NUCLEI

D. P. Kunchuliya, V. V. Korshak, N. I. Bekasova

Summary

Some novel copolymers (of poly-(*p,p'*-diphenyleneoxyde)-1,3,4-oxadiazole with poly-*p,p'*-diphenyleneoxyde)-1,2,4-(4-phenyleneorthocarborane)triazole and poly-(*p,p'*-diphenyleneoxyde)-1,2,4-(4-diphenyleneocarborane)triazole) have been prepared by reaction of poly-(*p,p'*-diphenyleneoxyde)-1,3,4-oxadiazole with aminophenylorthocarborane and aminophenyleneocarborane. The copolymer of poly-(*p*-phenylene)-1,3,4-oxadiazole with poly-(*p*-phenylene)-1,2,4-(4-phenyleneocarborane)triazole has been prepared by reaction of poly-(*p*-phenylene)-1,3,4-oxadiazole with aminophenyleneocarborane. Introduction of carborane nuclei in the chain increases solubility of the polymers in the organic solvents. The neo-carborane copolymers are more easily soluble than the orthocarborane ones.