

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XII

№ 12

1970

УДК 541.64:678.86

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИЭФИРКАРБОРАНОВ

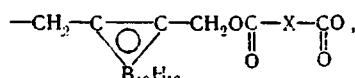
*В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский,
И. Г. Саришвили, И. М. Леонова*

В последнее время полимеры карборана получили широкое развитие. Исследования в этой области привели к созданию большого числа поликарборанов, отличающихся высокой термической и гидролитической устойчивостью [1].

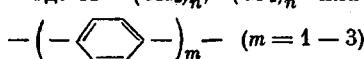
Высокая термостойкость поликарборанов, по-видимому, обусловлена структурой карборанового ядра, в котором десять атомов бора связаны с двумя атомами углерода в икосаэдр и электроны всех атомов ядра карборана участвуют в образовании многоцентровых связей. Сильные электронно-акцепторные свойства карборанового ядра придают карборановым соединениям гидролитическую устойчивость [2].

Основным методом синтеза полимеров карборана является поликонденсация бифункциональных карборановых производных с бифункциональными органическими производными.

Так, взаимодействием карборандиолов с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами или их хлорангидридами был получен ряд сложных полиефирикарборанов строения [3–6]



где $X = (\text{CH}_2)_n, (\text{CF}_2)_n$ или



В настоящей статье изложены результаты исследований полиефирикарборанов, полученных на основе ди-(оксиметил)-*o*, *m*-карборанов и различных дикарборановых кислот.

Свойства полученных полиефиров приведены в таблице.

Молекулярные веса определяли криоскопическим методом. Температуру размягчения находили по появлению липкости вещества [7].

Как видно из таблицы, на основе щавелевой и малоновой кислот полимеры не образуются, по-видимому, вследствие способности указанных кислот при нагревании с гликолями декарбоксилироваться с образованием муравьиной кислоты [8].

Полученные полиефирикарбораны представляли собой смолы, растворимые в углеводородах ароматического ряда, хлоруглеводородах, ацетоне, изопропилкарборане и нерастворимые в алифатических углеводородах, спиртах и воде.

Исследования показали, что с увеличением числа углеродных атомов в кислоте молекулярные веса полиефиров возрастают и соответственно уменьшаются их температуры размягчения (рис. 1). Полиефирикарбораны ароматических дикарбоновых кислот (изофталевой, терефталевой, 4,4'-бензофенондикарбоновой) имеют температуры размягчения значительно выше полиефирикарборанов полиметилендикарбоновых кислот (таблица).

Полиефир-*m*-карбораны имеют температуры размягчения ниже и молекулярные веса выше, чем соответствующие полиефир-*o*-карбораны (таблица). Это явление можно объяснить структурными особенностями ядра.

m-карборана. В структуре *m*-карборана атомы углерода разделены между собой атомами бора и принимают участие в трехцентровых связях с ближайшими атомами бора, вследствие чего структура *m*-карборана отличается меньшей напряженностью. Вероятно, благодаря такой структуре *m*-карборан не способен образовывать циклические соединения. Полимеры *m*-карборана имеют линейное строение и отличаются более высокими молекулярными весами и низкими температурами размягчения.

Карборановая группа оказывает влияние не только на свойства получаемых полиэфиров, но и на сам процесс поликонденсации в целом.

Исследования показали, что полиэтерификация карборандиолов протекает значительно медленнее полиэтерификации органических диолов.

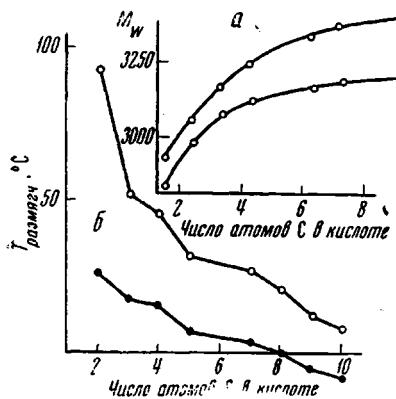


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса и температуры размягчения полиэфиркарборанов от числа атомов углерода в дикислоте

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полиэфиркарборанов от времени синтеза

Так, полиэфирадипинат из 1,4-бутандиола с молекулярным весом около 3000 был получен за 24 часа. Полиэфиркарборанадипинат с тем же молекулярным весом был получен за 185 час.

Об этом же свидетельствуют невысокие значения скоростей реакции образования полиэфир-*o*-карборанадипината k , представленные ниже

Температура, °C	170	190	205
k , моль/г·мин	$7,46 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$

Трудности, возникающие при синтезе полиэфиркарборанов, объясняются стерическими препятствиями, создаваемыми карборановым ядром.

Полиэтерификация *o*-карборандиолов не отличается существенно от полиэтерификации *m*-карборандиолов.

В начальный период синтеза рост молекулярных весов полиэфир-*o*-карборанов выше, чем полиэфир-*m*-карборанов. Однако за 185 час. синтеза полиэфир-*m*-карбораны достигают больших молекулярных весов, чем полиэфир-*o*-карбораны (рис. 2). Это явление объясняется меньшими пространственными затруднениями, создаваемыми карборановым ядром, углеродные атомы которого расположены в *мета*-положении.

Константы скорости реакции образования полиэфир-*m*-карборанадипината также не намного отличаются от констант скоростей реакции образо-

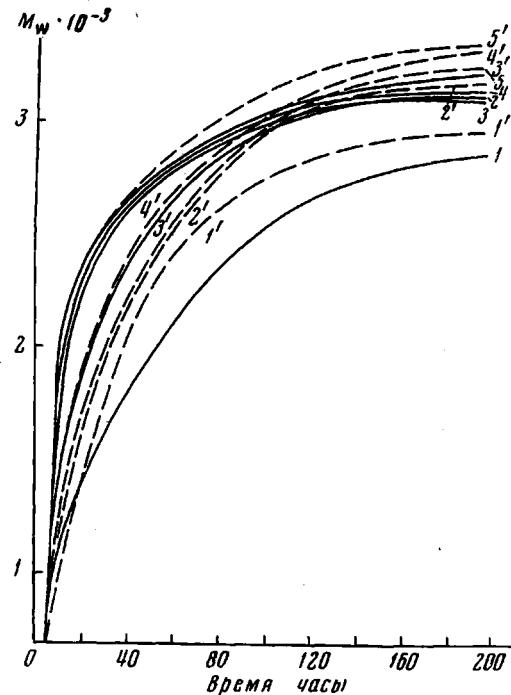


Рис. 2

вания полиэфир-*o*-карборанадипината

Температура, °С	170	190	205
<i>k</i> , моль/г·мин	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$5,68 \cdot 10^{-3}$

Если *o*- и *m*-карборановые ядра присутствуют и в диоле, и дикарбоновой кислоте, то отрицательное действие обеих карборановых групп настолько велико, что полимерное соединение вообще не получается (таблица).

Свойства полиэфиркарборанов

Исходная кислота	Полиэфиркарбораны на основе			
	ди-(оксиметил)- <i>o</i> -карборана		ди-(оксиметил)- <i>m</i> -карборана	
	мол. вес	т. разм-мягч., °С	мол. вес	т. разм-мягч., °С
Щавелевая	365	—	360	—
Малоновая	364	—	335	—
Янтарная	2820	93	2918	26
Глутаровая	2980	—	—	—
Адипиновая	3050	45	3140	15
Пимелиновая	3080	31	3214	7
Азелаиновая	3120	27	3295	4
Себациновая	3200	21	3316	1
Нонаандикарбоновая	3230	19	3350	—1
Декантикарбоновая	3250	16	3370	—3
Изофталевая	—	88	—	64
Терефталевая	—	221	—	208
44'-Бензофенондикарбоновая (хлорангидрид)	—	204	—	180
<i>o</i> -Карборандикарбоновая	Полимер не образуется	—	Полимер не образуется	—
<i>m</i> -Карборандикарбоновая	Полимер не образуется	—	—	—

Однако, как показано в [4], уменьшению влияния стерического фактора карборанового ядра способствует увеличение расстояния между карборановым ядром и функциональными группами молекулы.

Экспериментальная часть

Получение *m*-карборана. *m*-Карборан получали по методике [8].

Получение С,С'-бис-(оксиметил)-*m*-карборана. К раствору 5,112 г бутиллития в 100 мл серного эфира при 0° по каплям приливали раствор 5,760 г *m*-карборана в 100 мл серного эфира. После прибавления всего количества раствора *m*-карборана полученную смесь перемешивали еще 2 часа и затем добавляли 2,4 г парофурмальдегида, поддерживая температуру реакционной смеси на уровне 34° в течение двух часов. Затем полученный продукт гидролизовали, приливая его при интенсивном перемешивании к охлажденной до 0° разбавленной соляной кислоте ($\text{pH} = 3$). Далее раствор в эфире, содержащий целевой продукт, отделяли от водного слоя, эфир отгоняли, а полученный продукт сушили сульфатом натрия.

О чистоте продукта судили по его температуре плавления (193°). В случае необходимости очистку продукта проводили перекристаллизацией из толуола; выход 36%.

Найдено, %: В 52,82; С 23,9; Н 7,71. Вычислено, %: В 52,98; С 23,5; Н 7,83.

ИК-спектр продукта соответствовал приписанной ему структуре.

Получение С,С'-карбокси-*m*-карборана. К раствору 11,9493 г *n*-бутиллития в 100 мл безводного серного эфира при 0—5° по каплям приливали раствор 13,536 г *m*-карборана в 100 мл безводного серного эфира. После прибавления всего количества раствора метакарборана полученную смесь перемешивали еще 0,5 часа и затем через нее барботировали двуокись углерода до появления кислой реакции на лакмусовую бумажку. Затем реакционную смесь подвергали гидролизу добавлением по каплям при интенсивном перемешивании концентрированного раствора соляной кислоты. Далее эфирный раствор, содержащий целевой продукт, отделяли от водного слоя, эфир отгоняли, а полученный продукт сушили сульфатом натрия.

Полученный продукт представляет собой белое кристаллическое вещество с мол. весом 232, т. пл. 202—203°.

Найдено, %: С 21,12; Н 5,36; В 47,2. $C_4H_{12}B_{10}O_4$. Вычислено, %: С 20,69; Н 5,17; В 46,55. ИК-спектр продукта соответствует приписанной ему структуре.

Получение полиэфир-*м*-карборанадипината. Смесь, состоящую из 1,46 г адипиновой кислоты и 2,45 г С'-бис-(оксиметил)-*м*-карборана, помешали в пробирку и нагревали с помощью металлического блока в токе сухого очищенного от кислорода азота. В течение первых двух часов температуру реакционной смеси поддерживали на уровне 160°, во время которой расплавлялась адипиновая кислота и в ней растворялся карборандиол с образованием однородной прозрачной реакционной массы. Далее температуру поднимали до 180°, и эту температуру поддерживали в течение 190 час.

Об окончании синтеза судили по молекулярным весам, которые определяли криоскопическим методом. По окончании синтеза для удаления оставшейся воды полиэфир нагревали в вакууме еще в течение 2 час. при 180°.

Полученный продукт представлял собой светло-желтое смолоподобное вещество с мол. весом 3140 и т. размягч. 15°.

Найдено, %: С 37,6; Н 7,1; В 35,1. $C_{97}H_{220}B_{102}O_{39}$. Вычислено, %: С 37,2; В 35,62; Н 7,07. ИК-спектр продукта соответствовал приписанной ему структуре. Другие полимеры получали аналогичным способом.

Выводы

Получен ряд сложных полиэфиркарборанов взаимодействием орто- и метакарборандиолов с алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами или их хлорангидридами.

Приведены свойства полиэфиркарборанов.

Поступила в редакцию
16 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. Г. Сарышвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 12, 2068, 1967.
2. Л. В. Вилков, В. С. Мастрюков, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, Ж. структ. химии, 8, 3, 1967.
3. J. Green, N. Mayes, A. F. Cotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., B2, 109, 1964.
4. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3113, 1964.
5. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A3, 3275, 1965.
6. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Сарышвили, Б. А. Акимов, Пласт. массы, 1965, 5, 20.
7. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 11.
8. D. Grafstein, J. Dvorak, J. Inorg. Chem., 2, 1128, 1963.

POLYESTERCARBORANES

V. V. Korshak, A. F. Zhigach, M. V. Sobolevskii,
I. G. Sarishvili, I. M. Leonova

Summary

The results on synthesis and studies of polyestercarbaboranes on the basis of di-(hydroxymethyl)-ortho and metha-carboranes are reported.