

УДК 541.64:678.675-13

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ  
ПОЛИ-(*n*-ФЕНИЛЕН)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА  
С ПОЛИ-(*n*-ФЕНИЛЕН)-1,2,4-(4-ФЕНИЛЕНКАРБОРАН)-  
ТРИАЗОЛОМ**

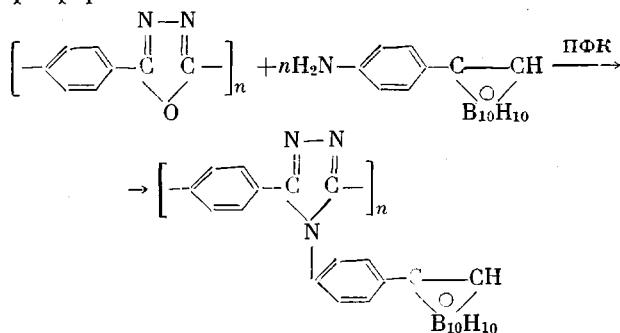
*Д. П. Кунчулля, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак*

В последнее время в литературе появились работы, в которых описываются синтез и некоторые свойства полимеров, содержащих карборановые ядра [1—6]. Из этих работ следует, что в большинстве случаев введение карборанового ядра в полимерную цепь (как в основную, так и в виде бокового заместителя) значительно повышает термическую устойчивость полимеров.

В литературе нет сведений о карборансодержащих политриазолах.

Нам казалось интересным попытаться ввести в полимерную цепь ароматических политриазолов, которые отличаются большой термической устойчивостью и плохой растворимостью в органических растворителях, карборановое ядро и исследовать влияние этого ядра на свойства полученных карборансодержащих политриазолов.

С этой целью была сделана попытка синтезировать поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фениленацборан)триазол замещением оксациазольного кислородного атома в поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксациазоле аминофенилкарбораном в среде полифосфорной кислоты по схеме:



Реакция замещения гетероатома кислорода в полиоксациазолах в среде полифосфорной кислоты (ПФК) изучена Кронгауз, Коршаком и Дьяченко [7]. Они показали, что ароматические поли-1,3,4-оксациазолы в ПФК, которая одновременно играет роль растворителя и дегидратирующего агента, взаимодействуют с комплексом анилина с ПФК при 225° с образованием соответствующего поли-1,2,4-(4-фенил)триазола.

В аналогичных условиях нами было исследовано взаимодействие поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксациазола с аминофенилкарбораном.

Получение карборансодержащих политриазолов проводили двумя способами: двухстадийным [7] и одностадийным [8]. По первому способу синтезированный в растворе в ПФК полиоксациазол выделяли, очищали от следов ПФК и прибавляли к ПФК, содержащей аминофенилкарборан. По-

лученные таким образом полимеры имели молекулярные веса намного ниже, чем исходные полиоксадиазолы (см. табл. 1).

По второму способу к полученному в ПФК полиоксадиазолу (без выделения из реакционной среды) прибавляли аминофенилкарборан, растворенный в ПФК. В этом случае карборансодержащие полимеры имели молекулярные веса, такие же, как исходные полиоксадиазолы (см. табл. 1).

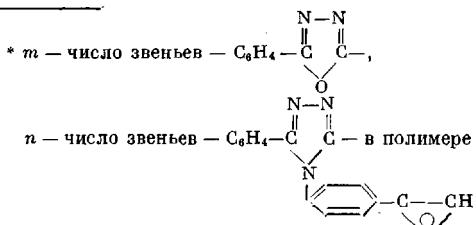
Таблица 1  
Зависимость приведенной вязкости и состава полимера от способа проведения реакции  
(Исходный полимер — поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол)

$\eta_{\text{прив исходного полимера в конц. H}_2\text{SO}_4, \text{дл/г при } 25^\circ}$	Температура реакции, °C	$\eta_{\text{прив полученного полимера в конц. H}_2\text{SO}_4, \text{дл/г при } 25^\circ}$	Метод
1,5	170	0,88	Двухстадийный
1,8	170	1,96	Одностадийный
1,8	225—230	2,08 *	»
1,8	225—230	0,34 *	Двухстадийный

\* Приведенная вязкость в диметилформамиде (ДМФА).

Таблица 2  
Зависимость состава и приведенной вязкости полимера от температуры реакции

Температура реакции, °C	$\eta_{\text{прив полученных полимеров в конц. H}_2\text{SO}_4, \text{дл/г при } 25^\circ}$	Содержание бора в полученных полимерах, %	Предполагаемый состав полученных полимеров $m/n$ *
170—172	1,89	3,1	21
190—195	1,96	3,2	20
210—215	1,45	6,28	9
225—230	2,08 **	20,4	1
235—240	0,92 **	22,3	0,7
245—250	0,24 **	15,0	2



\*\* Приведенная вязкость в ДМФА.

$\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

С целью выяснения оптимальных условий превращения поли-1,3,4-оксадиазола в поли-1,2,4-(4-фенилкарборан)триазол были изучены некоторые закономерности реакции, а именно влияние соотношения исходного полимера и аминофенилкарборана, продолжительности и температуры реакции на состав и приведенную вязкость полученного полимера. В качестве исходного полиоксадиазола был выбран поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол.

Изучение влияния температуры на ход реакции проводили в интервале температур 170—250° при длительности реакции в течение 10 час. и мольном соотношении исходного полиоксадиазола и аминофенилкарборана 1 : 3. Данные о составе и вязкости полимеров, полученных при разных температурах, приведены в табл. 2.

Предполагаемый состав образующегося полимера определяли на основании содержания бора в полимере. Как видно из табл. 2, с повышением

температуры реакции до  $240^\circ$  происходит увеличение содержания бора в полимере и, следовательно, увеличение степени превращения полиоксациазола в политриазол. Однако уже при  $235-240^\circ$ , наряду с ростом содержания бора в полимере, происходит его деструкция, что выражается в понижении приведенной вязкости полимера в растворе в ДМФА. При  $245-250^\circ$  происходит не только деструкция, но и падение содержания

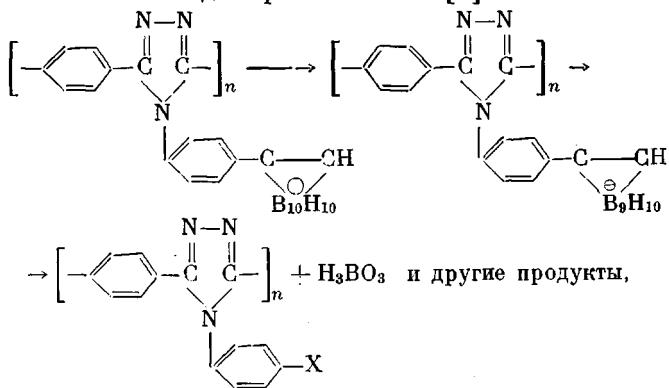
Таблица 3

Зависимость приведенной вязкости и состава полимера от соотношений исходного полимера и аминофенилкарборана

Мольное соотношение полиоксациазол: аминофенилкарборан	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{прив}}^{\text{в ДМФА}},$ $\text{dL/g}$ при $25^\circ$	Продолжительность реакции, часы	Содержание бора в полимере, %	Предполагаемый состав полученного полимера $m/n^*$
1:2,0	190	0,61*	20	6,50	9
1:4,2	190	0,54*	20	10,68	5
1:7,0	190	0,15	20	15,0	2,5
1:11,4	190	0,12	20	18,22	1,5
1:14,0	190	0,40	20	23,70	0,5
1:18,0	190	0,33	20	16,6	2
1:3,0	225-230	2,08	10	20,40	1
1:4,0	225-230	0,89	10	20,91	1
1:5,0	225-230	0,30	10	20,90	1

\* Приведенная вязкость в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

бора. Последнее, вероятно, можно объяснить частичным превращением при высоких температурах карборанового ядра в дикарбоундекарборан, который легко окисляется до борной кислоты [9]:



где  $X = -\text{COOH}, -\text{OH}, -\text{CHO}$ .

ИК-спектры полимеров, полученных при этой температуре, подтверждают такое предположение: полоса поглощения в области  $2600 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для карборанового ядра, сдвигается в область  $2550-2590 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующую дикарбоундекаборановой группировке.

На основании вышеописанного можно сделать вывод, что температура  $225-230^\circ$  является оптимальной для превращения данного полиоксациазола в карборановый политриазол.

Влияние соотношения исходного поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксациазола и аминофенилкарборана на приведенную вязкость и состав полимера было исследовано при  $225-230^\circ$  и при  $190^\circ$ . Полученные результаты представлены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что степень превращения полиоксациазола в политриазол зависит от соотношения исходного полимера и аминофенилкарборана и от температуры.

При  $190^\circ$ , когда скорость превращения ниже, чем при  $225-230^\circ$ , с увеличением количества амина в реакционной среде увеличивается содержа-

чие бора в полимере и происходит понижение приведенной вязкости полимера в растворе ДМФА, вероятно, вследствие деструкции полимера. При 225—230° увеличение количества амина не влияет на содержание бора в полимере, но вызывает его деструкцию так же, как и при 190°.

Аналогичная деструкция происходит при действии больших количеств анилина на поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол [7].

Таблица 4

Зависимость приведенной вязкости и состава полимера от продолжительности реакции при 225—230°

Продолжительность реакции, часы	$\eta_{\text{прив}}^{\circ}$ в ДМФА, д.л./г при 25°	Содержание бора в полимере, %
6	1,98	18,0
10	2,08	20,4
20	0,38	19,7
30	0,32	19,6
40	0,29	18,3

Таблица 5

Зависимость растворимости от содержания бора в полимере

Содержание бора в полимере, %	Растворимость в конц. $H_2SO_4$ , %	Растворимость в ДМФА, %
3,2	100	0
6,2	100	8,2
10,6	100	22,8
15,0	Набухает	30,8
18,2	Не растворяется	40
20,4	»	80
22,3	»	100

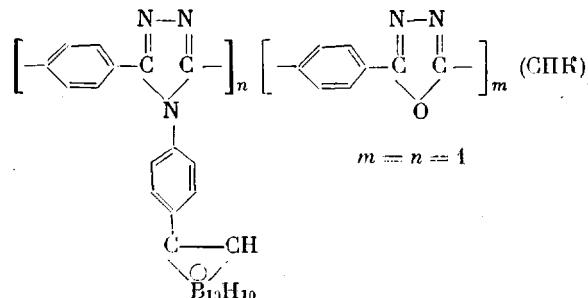
Таким образом, оптимальным соотношением оксадиазола к аминофенилкарборану при оптимальной температуре реакции 225—230° можно считать 1 : 3.

Исследование влияния продолжительности реакции на процесс превращения полиоксадиазола в политриазол проводили также при 225—230°. Результаты исследования представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, максимальная степень превращения полиоксадиазола в карбоновый политриазол достигается при 225—230° за 10 час. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к деструкции полимера.

На основании вышеизложенного можно считать, что оптимальными условиями для превращения поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола в соответствующий карбоновый политриазол являются следующие факторы: температура 225—230°, длительность реакции 10 час. и соотношение исходного полиоксадиазола к аминофенилкарборану 1 : 3. Следует отметить, что во всех описанных выше исследованиях ПФК брали 30 г на 0,08 моля аминофенилкарборана. Увеличение этого количества ПФК вызывает деструкцию полимера, не влияя при этом на содержание бора в полимере.

Таким образом, в оптимальных условиях реакции получается полимер с содержанием бора 20—21%, что не соответствует полному превращению полиоксадиазола в карбоновый политриазол, который содержит 29,9% бора. Следовательно, получающийся в оптимальных условиях реакции полимер является не гомополимером, а сополимером поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фениленкарборан)триазола следующего состава:



По-видимому, полному превращению полиоксадиазола в политриазол препятствуют стерические затруднения, создаваемые объемистой карбоновой группировкой.

ИК-спектры СПК подтверждают его предполагаемое строение. Как видно из рис. 1, на котором даны ИК-спектры поли(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и СПК в последнем, в отличие от исходного полиоксадиазола, появляется полоса поглощения в области  $2600 \text{ см}^{-1}$ , характерная для карборанового ядра; вместе с этим остается полоса в области  $1080 \text{ см}^{-1}$ , которая подтверждает присутствие в полимере оксадиазольного цикла.

СПК являются порошкообразными веществами желтого цвета, хорошо растворимыми в амидных растворителях; в ДМФА, в диметилацетамиде, *N*-метил-2-пирролидоне и в диметилсульфоксиде.

Как известно, поли(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол, из которого был получен СПК, растворяется только в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По мере введения в поли(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазольную цепь объемистых карборановых группировок наблюдается постепенное уменьшение растворимости полимера в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и увеличение растворимости в органических растворителях (табл. 5).

Был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) полученных СПК и исходных полиоксадиазолов. Определяли изменение в весе образцов при

нагревании их со скоростью 4,5 град/мин на воздухе (рис. 2).

По данным ТГА термическая устойчивость полимеров, содержащих 8% бора и меньше, почти аналогична с устойчивостью исходных полиоксадиазолов. Полимеры, содержащие 12% бора и выше, начинают незначительно изменяться в весе около  $100^\circ$ , а при  $300-400^\circ$  у них наблюдается увеличение в весе. В ИК-спектрах СПК после нагревания при  $300-350^\circ$  отчетливо видно, что полоса поглощения в области  $2600 \text{ см}^{-1}$  смещается в область  $2550-2590 \text{ см}^{-1}$ , которая указывает

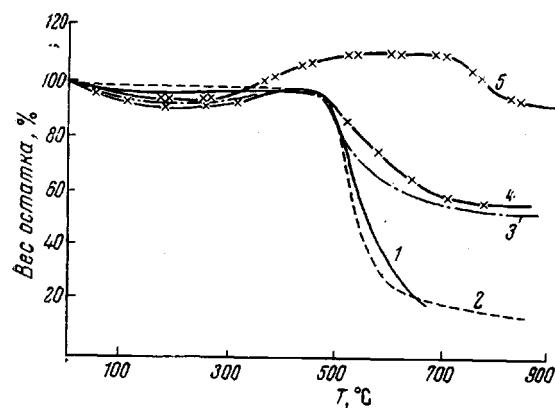


Рис. 2. Кривые разложения:

1 — поли(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол, 2—5 — СПК;  
3,8; 8; 12 и 20% B соответственно

на наличие в полимере дикарбоундекаборана. Вероятно, карборановое ядро в полимере при нагревании превращается в дикарбоундекаборан, который, в свою очередь, окисляется в начале до борной кислоты, затем до борного ангидрида, что и вызывает увеличение веса полимера при  $300-400^\circ$ .

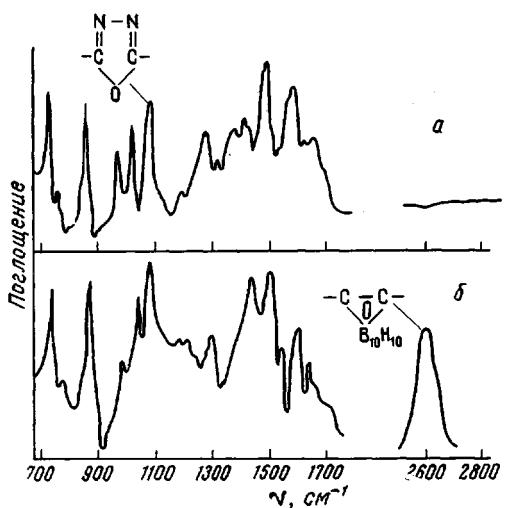


Рис. 1. ИК-спектры поглощения:  
а — поли(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол, б — СПК

## Экспериментальная часть

1-Фенилкарборан был получен из очищенного возгонкой декаборана, диметиланилина и фенилацетилена в растворе в толуоле нагреванием при  $\sim 40^\circ$  до прекращения выделения водорода [10]: выход 87–90% от теоретич., т. пл. 64–65°, по литературным данным [10] т. пл. 65–66°.

Нитро-1-фенилкарбораны получены по описанной методике [11] нитрованием 1-фенилкарборана нитрующей смесью. Контроль реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до полного исчезновения исходного соединения; выход 80–90% от теоретич., т. пл. 120–140°, по литературным данным [11] т. пл. 110–140°.

Аминофенил-1-карбораны были синтезированы двумя методами: 1) восстановлением нитрофенилбаренов оловом в соляной кислоте [11]; выход 35–40% от теоретич., т. пл. 81–104°; 2) восстановлением в автоклаве молекулярным водородом над никелем Ренея, выход 50–60% от теоретич., т. пл. 81–104°.

Найдено, %: С 41,14; 40,86; Н 7,30, 7,33; В 45,55, 45,57; N 5,79, 5,85.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{B}_{10}$ . Вычислено, %: С 40,81; Н 7,28; В 45,96; N 5,95.

Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол был получен взаимодействием терефталевой кислоты и гидразинсульфата (20%-ный избыток) в ПФК по описанной методике [7]. Приведенная вязкость в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,8 дж/г.

Сополимер поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и поли-(*n*-фенилен-1,2,4-(4-фениленкарборан)триазола. Реакцию проводили в трехгорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной механической мешалкой, вводом для подачи аргона и хлоркальциевой трубкой. К 5,3 г ПФК в атмосфере аргона при 140° прибавляли 0,32 г  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,33 г терефталевой кислоты и при непрерывном перемешивании выдерживали при 140° в течение 5 час. В конце реакции температуру поднимали до 180° в течение 0,5 часа. После охлаждения до комнатной температуры в атмосфере аргона к реакционной массе добавляли 1,28 г аминофенилкарборана и 2,1 г ПФК и нагревали в течение 10 час. при 225–230°.

Полученный продукт переносили в воду, промывали водой до нейтральной реакции, затем 5%-ным раствором соды и опять водой до нейтральной реакции. Для удаления оставшегося после реакции аминофенилкарборана полимер промывали серным эфирем и сушили в вакууме (10–15 мм) при 70–80° в течение 30 мин. Получили 0,45–0,48 г полимера, выход 95–98% от теоретич.; приведенная вязкость (определенна для 0,5%-ного раствора в ДМФА) равна 2,0. Содержание бора в полимере, найденное методом спектрофотометрии, равно 20–22,3%; содержание С, Н, N не удалось определить вследствие плохой горючести вещества.

## Выводы

1. Взаимодействием поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола с аминофенилкарбораном получены и охарактеризованы сopolимеры (поли-*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола с поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фениленкарборан)триазолом.

2. Найдены оптимальные условия получения сopolимера поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола с поли-(*n*-фенилен)-1,2,4-(4-фениленкарборан)триазолом.

3. Показано, что введение карборанового ядра в цепь сopolимера значительно увеличивает его растворимость в органических растворителях.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3113, 1964.
2. J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3135, 1964.
3. J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. M. Flein, E. G. O'Brein, M. C. Cohen, J. Polymer Sci., B2, 109, 1964.
4. В. В. Коршак, И. Г. Сарышвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 36, 2068, 1967.
5. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарышвили, З. М. Фролова, Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, Высокомолек. соед., 610, 584, 1968.
6. J. Green, N. Mayes, J. Makromolek. Sci., A1, 135, 1967.
7. А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Высокомолек. соед., A9, 2231, 1967.

8. З. О. Вирпша, А. П. Травникова, Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак,  
Высокомолек. соед., А11, 69, 1969.
  9. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ж. общ. химии, 3, 662, 1968.
  10. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, J. Organomet. Chem., 6, 228, 1966.
  11. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2206.
- 

**SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF COPOLYMERS  
OF POLY-(*p*-PHENYLENE)-1, 3, 4-OXADIAZOLE WITH  
POLY-(*p*-PHENYLENE)-1, 2, 4-(4-PHENYLENECARBORAN)-  
TRIAZOLE**

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

**S u m m a r y**

Copolymers of poly-(*p*-phenylene)-1,3,4-oxadiazole with poly-(*p*-phenylene)-1,2,4-(4-phenylcarborane)triazole have been prepared by reaction of poly-(*p*-phenylene)-1,3,4-oxadiazole with aminophenylcarborane.

---