

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1973

УДК 541.64:542.953

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОЛИ-*n*-КАРБОРАНИЛЕНГИДРАЗИДОВ  
И ПОЛИ-*n*-КАРБОРАНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ**

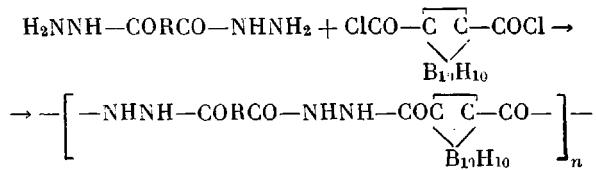
***B. B. Кориак, Д. П. Кунчулля, Н. И. Бекасова***

Низкотемпературной поликонденсацией в растворе синтезированы неописанные ранее ароматические и алифатические высокомолекулярные поли-*n*-карбораниленгидразиды. Исследованы растворимость, устойчивость к действию химических реагентов полученных поли-*n*-карбораниленгидразидов. Показана возможность превращения поли-*n*-карбораниленгидразидов методом термической и химической циклодегидратации в соответствующие полиоксадиазолы и изучены свойства последних.

Ранее нами были получены и охарактеризованы поли-*m*-карбораниленгидразиды и поли-*m*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолы на их основе [1].

Данная работа посвящена синтезу поли-*n*-карбораниленгидразидов, превращению их в соответствующие поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолы и исследованию влияния *n*-карборановых группировок на свойства образующихся полимеров.

*n*-Карборансодержащие полигидразиды были получены поликонденсацией дигидразидов ароматических и алифатических дикарбоновых кислот с дихлорангидридом *n*-карборандикарбоновой кислоты в различных растворителях по следующей схеме:



Поликонденсацию проводили в течение 40 мин. при  $-10 - 30^\circ$ .

*n*-Карборансодержащие полигидразиды с наибольшим молекулярным весом были синтезированы в растворе в пиридине или гексаметилфосфортиамиде (ГМФА) при концентрации исходных веществ 0,1 моль/л, взятых в мольном соотношении дигидразид: дихлорангидрид = 1 : 1,05.

Свойства синтезированных поли-*n*-карбораниленгидразидов приведены в табл. 1; их состав хорошо совпадает с вычисленным. Все полигидразиды *n*-карборандикарбоновой кислоты являются волокнистыми веществами белого цвета, растворимыми в ряде органических растворителей. В отличие от полигидразидов *m*-карборандикарбоновой кислоты поли-*n*-карбораниленгидразиды нерастворимы в тетрагидрофуране и хлороформе. Поли-*n*-карбораниленгидразид, содержащий *n,n'*-дифениленоксидные звенья, образует из раствора в ДМФА прочные прозрачные пленки, прочность которых на разрыв составляет 840 кГ/см<sup>2</sup>. В ИК-спектрах синтезированных полигидразидов присутствуют полосы поглощений в области в 2600 см<sup>-1</sup>, характерные для карборановых группировок, 1680—1700 см<sup>-1</sup> (связь C=O) и

3300—3350  $\text{cm}^{-1}$  (связь NH). Из рис. 1, а видно, что ароматические поли-*n*-карбораниленгидразиды начинают размягчаться при 220—300°, алифатические — при 100—300°.

По химической стойкости поли-*n*-карбораниленгидразиды превосходят полигидразиды *m*-карборандикарбоновой кислоты. Они не разрушаются кипящей водой в течение 50 час. и при нагревании в ДМФА при 100° — в течение 30 час.

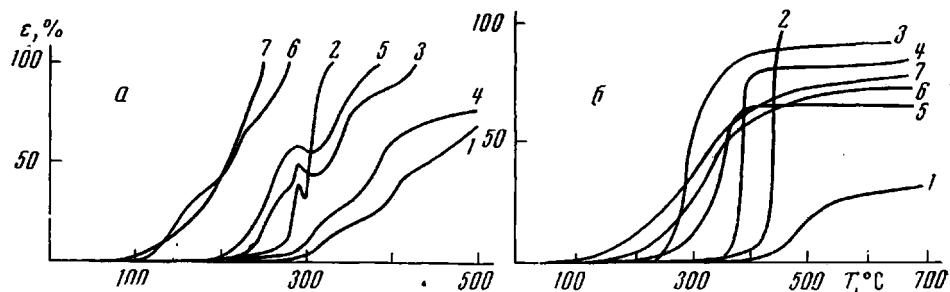
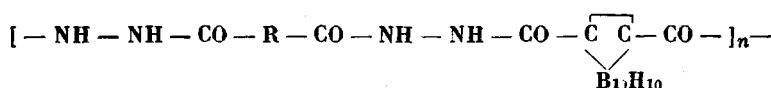


Рис. 1. Термомеханические кривые поли-*n*-карбораниленгидразидов (а) и поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолов (б). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1 и 3

Ранее нами было показано, что термической циклодегидратации поли-*m*-карбораниленгидразидов предшествуют процессы превращения *m*-карборановых ядер в анион дикарбаундекaborана. Так как *n*-карборановые группировки являются более устойчивыми термически и химически, чем *m*-карборановые, можно было предположить, что термическую циклодегидратацию поли-*n*-карбораниленгидразидов можно будет провести без разрушения *n*-карборановых группировок. Действительно, поли-*n*-карбораниленгидразиды легко превращаются в соответствующие полиоксадиазолы термической циклодегидратацией в вакууме или химической циклодегидратацией в полифосфорной кислоте (ПФК) и в комплексе ДМФА· $\text{SO}_3$  без разрушения *n*-карборанового ядра.

Таблица 1

Свойства поли-*n*-карбораниленгидразидов



Полимер, №	R	$M \cdot 10^{-3}$ (светорассеяние в ДМФА)	Структура полимера	Т. размягч. по термомеханической кривой, °C	Растворимость*					
					ДМФА	ГМФА	ДМСО	N-Метил-2-пирролидон	Пиридин	трикрезол
1	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	Кристаллическая	300	+	+	+	+	+	+
2	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63,5	Аморфная	270	++	++	++	++	++	++
3	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — <i>n</i>	100	»	230—240	++	++	++	++	++	++
4	4', 4"-Дифениленфталид	75	»	270	++	++	++	++	++	++
5	—	—	Кристаллическая	220	+	+	+	+	—	—
6	(—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	62	Аморфная	110—100	++	++	++	++	++	++
7	(—CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —	51	»	110—120	++	++	++	++	++	++

\* ДМФА — диметилформамид, ДМСО — диметилсульфоксид; ++ — хорошо растворяется; + — ограниченно растворяется; — нерастворим.

Термическая циклодегидратация поли-*n*-карбораниленгидразидов протекает при 250–300° в течение 20–30 час. Этот процесс сопровождается исчезновением в ИК-спектре полимера полосы поглощения гидразидного карбонила в области 1700  $\text{cm}^{-1}$ , поглощения в области 3300–3350  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{NH}$ ) и появлением полос 1560, 1620 (связь  $-\text{C}=\text{N}$  в сопряженной системе), 970, 1020 и 1080  $\text{cm}^{-1}$ , которые относят к поли-1,3,4-оксадиазольному циклу [2]. Полоса поглощения, характерная для карборановых группировок в области 2600  $\text{cm}^{-1}$ , присутствует как в ИК-спектре исходных полигидразидов, так и в ИК-спектре полиоксадиазолов.

Превращение поли-*n*-карбораниленгидразидов в соответствующие полиоксадиазолы в ПФК протекает полностью в течение 10–20 час. при 140°. ИК-спектры и свойства полученных этим методом полиоксадиазолов совершенно идентичны ИК-спектрам и свойствам поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолов, синтезированных термической циклодегидратацией.

После циклизации поли-*n*-карбораниленгидразидов значения приведенной вязкости образующихся поли-*n*-карбораниленоксдиазолов почти не отличаются от вязкости исходных поли-*n*-карбораниленгидразидов (табл. 2).

Все синтезированные нами поли-1,3,4-оксадиазолы, содержащие *n*-карборановые ядра (табл. 3), представляют собой порошкообразные вещества желтого или коричневого цвета. Большинство из них не растворяется в органических растворителях и растворяется лишь в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Только поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксадиазол, содержащий 4',4"-дифениленфталидные звенья, растворим в ДМФА и трикрезоле. Его молекулярный вес, определенный методом светорассеяния в ДМФА, равен 75 000 ( $\eta_{\text{sp}}^{25}=0,56$ , ДМФА).

Таблица 2

Значения приведенной вязкости поли-*n*-карбораниленгидразидов и поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолов, полученных термической циклодегидратацией

Полимер, №	$\eta_{\text{pr}}^{25}$ в конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дЛ/г		Полимер, №	$\eta_{\text{pr}}^{25}$ в конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дЛ/г	
	полигидра- зиды	поли-1,3,4- оксадиазолы		полигидра- зиды	поли-1,3,4- оксадиазолы
1	0,40	0,40	5	0,27	0,35
2	0,30	0,25	6	0,40	0,30
3	0,90	0,95	7	0,59	0,32
4	0,50	0,40			

Таблица 3

Свойства поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолов

Поли- мер, №*	$\eta_{\text{pr}}^{25}$ дЛ/г (конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Структура полимера	Т. размягч. по термомеханиче- ской кривой, °C	Т. начала раз- ложения, °C
1	0,40	Кристаллическая	400–410 (с разложением)	420–450
2	0,25	»	390–400	400–420
3	0,95	»	260–270	420–450
4	0,40	Аморфная	350	420
5	0,35	Кристаллическая	300–310	390–400
6	0,30	Аморфная	250	400
7	0,32	»	150	350

\* Номера поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолов соответствуют номерам полигидразидов в табл. 1.

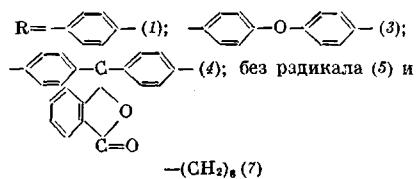
Таким образом, введение *n*-карборанового ядра в основную цепь поликсациазолов не улучшает их растворимость, в то время как введение *m*-карборановых группировок улучшает растворимость поли-1,3,4-оксациазолов [1]. Вероятно, в данном случае существенную роль играет большая упорядоченность *n*-карборансодержащих полимеров по сравнению с *m*-карборансодержащими.

По данным рентгеноструктурного анализа, ароматические поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы, кроме поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксациазола, содержащего 4',4"-дифениленфталидные звенья, имеют упорядоченную структуру, а алифатические поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы — аморфную. Как видно из рис. 1, б, ароматические поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы начинают размягчаться в температурном интервале 250—400°, алифатические — при 150—250°.

По данным динамического термогравиметрического анализа, на воздухе (рис. 2) ароматические поли-1,3,4-оксациазолы, содержащие *n*-карборановые ядра, устойчивы до 350—400°. После 400° они быстро теряют ~20% от исходного веса, причем разложение полимеров иногда происходит со взрывом и большим тепловым эффектом. Общие потери веса полимеров при 800° достигают 20—50%. Термостойкость поли-1,3,4-оксациазолов с *n*-карборановыми ядрами в инертной атмосфере практически не отличается от их термостойкости на воздухе.

Исследования химической устойчивости поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксациазолов показывают, что все они

Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ поли-1,3,4-оксациазолов на воздухе при скорости нагревания 4,5 град/мин:



устойчивы к гидролизу при комнатной температуре в течение 10 суток, а также при кипячении в воде 50 час. При этом не наблюдается изменения молекулярного веса полимеров и их структуры по данным ИК-спектров и элементного анализа. Ароматические поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы устойчивы к действию ДМФА, ДМСО при 100° в течение 50 час., алифатические поли-*n*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы — в течение 30 час. При дальнейшем нагревании наблюдается деструкция полимеров без разрушения *n*-карборановых группировок.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** *n*-Карборандикарбоновая кислота с т. пл. 356—358° была синтезирована по методике [3]; дихлорангидрид *n*-карборандикарбоновой кислоты получали по [4], т. пл. 102,5—104°. Дигидразиды дикарбоновых кислот получали взаимодействием их эфиров с гидразингидратом по методике [5]. После многократной перекристаллизации из воды дигидразиды имели следующие температуры плавления: терефталевой кислоты 320°, изофталевой кислоты 228°, *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты 231°, 4',4"-дифениленфталиддикарбоновой кислоты 257—258°, щавелевой кислоты 241°, янтарной кислоты 168—169° и себациновой кислоты 188—189°.

**Синтез поли-*n*-карбораниленгидразида на основе дигидразида *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты.** К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,592 г (0,002 моля) дигидразида *n,n'*-дифениленоксиддикарбоновой кислоты в 20 мл пиридана добавляли 0,56 г (0,021 моля) дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и при непрерывном перемешивании продолжали реакцию при 0° в течение 1 часа. Затем реакционную массу переносили в воду, выпавший волокнистый продукт тща-

тельно промывали водой от солянокислого пиридина, затем спиртом от воды и сушили при  $70\text{--}80^\circ/15$  мм в течение 1 часа. Выход сухого полимера 0,95 г (99% от теоретич.),  $\eta_{sp}^{25}=0,90$  дL/g (определен для 0,5%-ного раствора в ДМФА). Молекулярный вес  $\sim 10\,000$  (определен методом светорассеяния в ДМФА).

Остальные поли-*n*-карбораниленгидразиды были синтезированы аналогичным образом в растворе в пиридине или ГМФА.

Термическая циклодегидратация поли-*n*-карбораниленгидразида на основе дигидразида терефталевой кислоты, 1,9 (0,005 моля) полигидразида, полученного из дигидразида терефталевой кислоты и дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты ( $\eta_{sp}^{25}=0,40$  дL/g; в конц.  $H_2SO_4$ ), нагревали в вакууме (0,01 мм) при  $300^\circ$  в течение 30 час., после чего белый порошкообразный полимер промывали водой, спиртом и высушивали при  $80^\circ/15$  мм. Выход полимера 1,58 г (92% от теоретич.), т. размягч.  $280^\circ$ , т. разлож.  $400\text{--}420^\circ$ ;  $\eta_{sp}^{25}=0,40$  дL/g (в конц.  $H_2SO_4$ ).

Термическая циклодегидратация всех остальных поли-*n*-карбораниленгидразидов была проведена аналогичным образом при  $250\text{--}300^\circ$  в течение 20–30 час.

Циклодегидратация поли-*n*-карбораниленгидразидов в полифосфорной кислоте. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, вводом для подачи аргона и хлоркальциевой трубкой. К 0,5 г поли-*n*-карбораниленгидразида добавляли 10 г полифосфорной кислоты, и реакционную смесь нагревали при  $140^\circ$  в течение 10–20 час. Выход полимеров 90–100% от теоретич.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 X 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Д. П. Кунчулля, Н. И. Бекасова, Авт. свид. 328142, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 6, 74.
2. Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., Б11, 463, 1969.
3. D. Grafstein, J. Dvogak, Inorg. Chem., 2, 1128, 1963.
4. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1761, 1972.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.