

УДК 541.64 : 547.559

ОДНОРОДНЫЕ И СМЕШАННЫЕ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ
НА ОСНОВЕ 1,2- И 1,7-бис-(4-КАРБОКСИФЕНИЛ)-
КАРБОРАНА

*B. B. Коршак, С. В. Еноградова, Л. А. Гливка,
П. М. Валецкий, В. И. Станко*

В литературе описан [1] синтез карборансодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов двухстадийным способом, исходя из *o*-карборандикарбоновой кислоты и дигидразидов дикарбоновых кислот. Однако полученные поли-1,3,4-оксадиазолы обладали низкими температурами размягчения (до 200°) и начинали изменять свой вес при 200–230°.

Цель настоящей работы – получение и исследование поли-1,3,4-оксадиазолов на основе 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана [2]. Для синтеза полимеров была использована одностадийная полициклизация в полифосфорной кислоте. Этот способ более прост по сравнению с обычным двухстадийным методом синтеза и позволяет избежать необходимой для двухстадийного способа операции циклизации при высоких температурах (до 300°), при которых возникает опасность разрушения карборановых групп до производных дикарбаундекабората при воздействии NH-групп гидразидных звеньев полигидразида [3, 4].

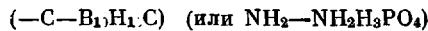
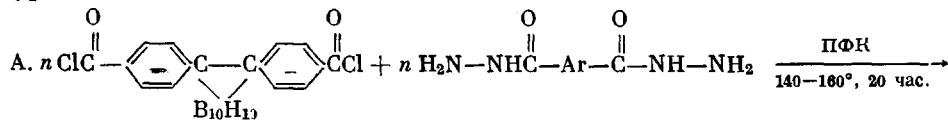
Исходными соединениями при высокотемпературной полициклизации в полифосфорной кислоте обычно служат дикарбоновые кислоты, их дигидразиды, а также соли гидразина, в частности гидразинфосфат [5]. В связи с этим нами были синтезированы не описанные ранее дигидразиды 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана [6].

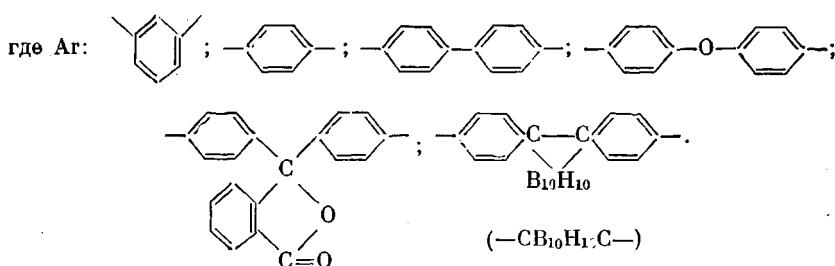
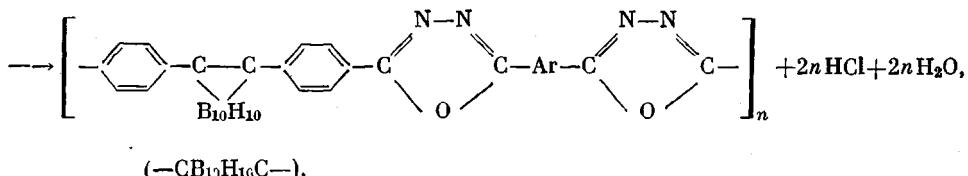
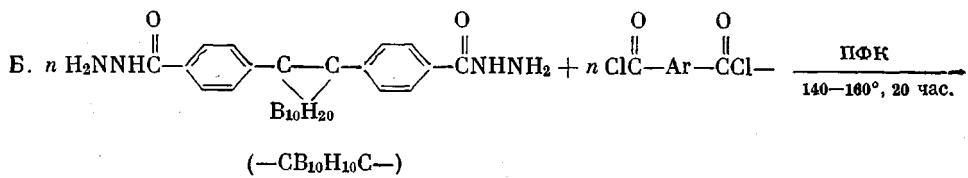
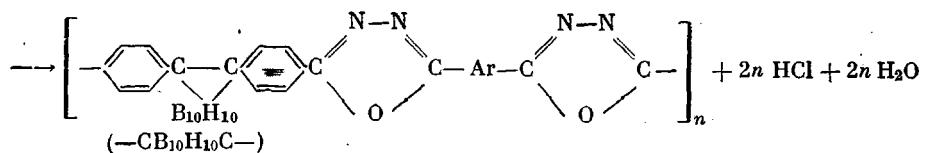
Результаты и их обсуждение

Как было установлено, даже при длительном взаимодействии 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана с гидразинфосфатом или дигидразидами дикарбоновых кислот в полифосфорной кислоте при 180–200° образование соответствующих поли-1,3,4-оксадиазолов не происходит, и после проведения процесса из реакционной среды можно количественно выделить исходные карборансодержащие дикарбоновые кислоты.

Не удалось получить полимер и при взаимодействии дигидразидов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана с дикарбоновыми кислотами.

Однако если исходить из дихлорангидридов дикарбоновых кислот, то удается получить однородные и смешанные карборансодержащие поли-1,3,4-оксадиазолы, большей частью с достаточно высоким молекулярным весом. В этом случае процесс синтеза протекает по одному из следующих уравнений:





Синтез карборансодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов способами А и Б в сравнимых условиях приводит к продуктам, значительно отличающимся по молекулярному весу, а в случае производных 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана — и по составу.

Так, полимеры, полученные на основе дигидразидов карборансодержащих дикарбоновых кислот (способ Б), имеют значительно более низкие приведенные вязкости, чем продукты, полученные по способу А.

Состав смешанных поли-1,3,4-оксадиазолов на основе производных *o*-карборана соответствует взятому в реакцию мольному отношению исходных веществ лишь тогда, когда в качестве исходного используют дигидразид 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана (способ Б).

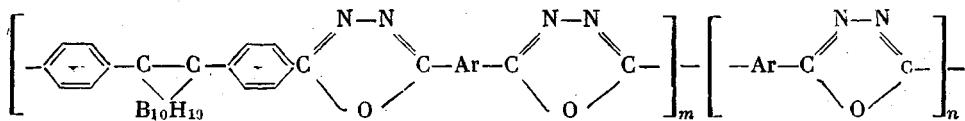
При синтезе по способу А соответствующие полимеры имеют заниженное по сравнению с мольным отношением исходных продуктов содержание остатков 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана.

Можно полагать, что одной из причин образования по методу Б полимеров меньшего молекулярного веса является уменьшение реакционной способности NH₂-групп дигидразидов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана, обусловленное наличием в их составе карборанового ядра с его электроноакцепторным характером (более сильным у *o*-карборана).

Кроме того, в случае производных *o*-карборана при оценке полученных результатов, по-видимому, надо учитывать и роль в этом процессе стерических факторов.

Как известно, при высокотемпературной полициклизации в полифосфорной кислоте дигидразиды дикарбоновых кислот способны к гомополициклизации, образуя поли-1,3,4-оксадиазолы, очевидно, с выделением на-

ряду с водой гидразина [7]. Этот процесс может протекать параллельно с основным и приводить к обогащению полимера остатками ароматических дикарбоновых кислот (с точки зрения стерических затруднений эта реакция у дигидразида *o*-карборандикарбоновой кислоты должна протекать труднее), включенными в полимерные цепи в виде блоков соответствующих гомополи-1,3,4-оксадиазолов:



Вместе с тем в пользу образования при способе А сополимеров, а не смеси гомополимеров свидетельствует полная растворимость синтезированных продуктов в растворителях, в которых соответствующие ароматические гомополиоксадиазолы не растворяются.

По-видимому, более выгодное в стерическом отношении строение производных 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана позволяет и по способу А на их основе получить смешанные поли-1,3,4-оксадиазолы состава, определяемого мольным соотношением исходных веществ.

Хорошее совпадение рассчитанного элементного состава с найденным, а также ИК-спектры подтверждают, что при высокотемпературной поликлинизации в полифосфорной кислоте по обоим способам мы получаем полимеры высокой степени циклизации.

Свойства карборансодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов приведены в таблице.

Наличие в составе этих полимеров карборановых групп (в особенности *o*-карборановой) придает им хорошую растворимость в ряде органических растворителей.

Сравнивая карборансодержащие гомополиоксадиазолы с поли-1,3,4-оксадиазолами на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты [7], можно отметить, что *o*- и *m*-карборановые группы, очевидно, в большей степени ослабляют межмолекулярное взаимодействие, что сказывается на температурах размягчения соответствующих полимеров, которые на 40–50° ниже, чем у полиоксадиазолов со фталидными группировками в цепи (т. размягч. 390°). Интересным является то, что смешанные полиоксадиазолы карборановых и 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислот обладают некоторой кристалличностью, как и гомополимер на основе ортоизомера дифенилкарборандикарбоновой кислоты*.

Образование при синтезе смешанного поли-1,3,4-оксадиазола с дигидразидом 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты нерастворимого продукта обусловлено сплавлением его за счет побочной реакции взаимодействия гидразидных групп с лактонным циклом кислоты. На ИК-спектрах этих продуктов имеется полоса поглощения 1720 cm^{-1} , характерная для фталимидиновой группы. Это полностью согласуется с описанным ранее [7] образованием продуктов пространственного строения за счет взаимодействия гидразидных групп с лактонным циклом кислоты при попытке

* Как известно [3], при высокотемпературной поликлинизации в полифосфорной кислоте образующиеся полиоксадиазолы аморфизованы по сравнению с полимерами, синтезированными двухстадийным методом синтеза. Поэтому мы сравниваем здесь структуры полимеров лишь при обеспечении строго одинаковых условий синтеза и выделения их из реакционной среды.

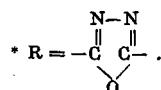
Особую роль играет выделение полимеров из реакционной среды и переосаждение. Так, аморфный гомополиоксадиазол 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана при переосаждении из смеси тетрахлорэтана с фенолом проявляет тенденцию к упорядочению и в зависимости от длительности нахождения в растворе или числа переосаждений обладает все более увеличивающейся степенью кристалличности.

Свойства поли-1,3,4-оксадиазолов 1,2-*bis*-(4-карбоксифенил)карборана (полимеры 1—4) и 1,7-*bis*-(4-карбоксифенил)карборана (полимеры 5—10)

Полимер, №	Строение звена полимера *	Способ получения	Т. размelt., °C	Данные рентгено-структурного анализа	Растворимость ***				Динамический ТГА на воздухе				η_{pr}^{****} , дж/г	
					ДМАА	ТХЭ	смесь ТХЭ + фенол	ТГФ	трикрезол	температура начала изменения веса, °C	максимальный привес образца, % от первоначального веса	температура достижения максимального привеса, °C	«конхоский» осаждок, % от первоначального веса при 900°	
1		A	330	Аморфный с признаками кристалличности	p	p	p	p	p	400	24,0	510	91	0,83
		Б	350	То же	p	p	p	p	p	400	22,0	500	98	0,70
2		A	275	Аморфный	p	n	p	n	n	440	3,5	580	65	0,50
		Б	280	»	p	p	p	p	p	440	4,3	540	80	0,10
3		A	265	Аморфный с признаками кристалличности	n	p	p	n	p	440	5,0	640	92	1,52
		Б	270	Аморфный	p	p	p	p	p	400	—	—	69	0,30
4		A	—	—	n	n	n	n	n	400	2,2	460	70	—
		Б	335	Аморфный с признаками кристалличности	p	p	p	n	p	420	—	—	67	0,20
5		A *****	345	Аморфный	n	n	p	Набухает	p	430	149	510	82,0	2,26
		Б	330	»	n	n	p	n	p	420	—	—	97,0	0,39
6		A	350	»	n	n	p	n	p	420	3,4	510	60,0	3,10
		Б	355	»	n	n	n	n	p	400	—	—	83,0	0,47

Продолжение

Полимер, №	Строение звена полимера *	Способ получения	Т. размягч., **, °C	Данные рентгено-структурного анализа	Растворимость ***					Динамический ТГА на воздухе				****, доля
					ДМАА	ТХЭ	+ смесь ТХЭ + фенол	ТГФ	трикрезол	температура начала изменения веса, °C	максимальный привес образца, % от первоначального веса	температура достижения максимального привеса, °C	«коксовый» остаток, % от первоначального веса при 900°	
7		A ***** Б	310 260	Аморфный »	н н	н н	р н	н р	р Набухает	400 420	— —	— —	56 88	1,2 0,20
8		Б	290	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	н н	н н	н н	н н	н Набухает	380	— —	— —	52	—
9		A *****	290	Аморфный	н н	н р	р н	н н	р Набухает	400	— —	— —	37	2,30
10		A	—	Аморфный с признаками кристалличности	н н	н н	н н	н н	н Набухает	400	— —	— —	30	—

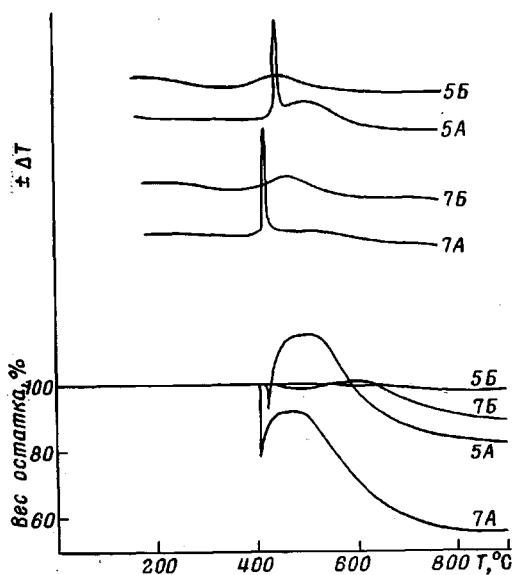


** За температуру размягчения из термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течение, при нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм.

*** ДМАА — диметилацетамид, ТХЭ — тетрахлорэтан, ТГФ — тетрагидрофуран; р — растворим, н — нерастворим.

**** 0,5%-ный раствор полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу), 25°.

***** Из раствора полимеров 5A, 7A, 9A в смеси тетрахлорэтана с фенолом поливом были получены пленки; при 20° разрывная прочность и относительное удлинение пленок составляли (в числителе — прочность, кГ/см², в знаменателе — удлинение, %): 5A — 960/99; 7A — 1140/203; 9A — 980/33.



Кривые динамического ТГА на воздухе карборансодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов. Цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

пами при температуре около 500° претерпевают увеличение веса, сопровождающееся тепловым эффектом на кривой ДТА.

Аналогично поведению исследованных ранее карборансодержащих полиамидов [8] при переходе к полиоксадиазолам с *m*-карборановыми группами в цепи такого интенсивного увеличения в весе не наблюдается.

Особо следует отметить различное поведение при нагревании образцов полиоксадиазолов одинакового строения, но полученных методами А или Б. Почти во всех случаях образцы, полученные методом А, разлагаются более интенсивно (рисунок) и на кривых ДТА показывают большие тепловые эффекты по сравнению с полимерами, синтезированными методом Б. Потери в весе у последних тоже, как правило, ниже. Это различие в поведении при нагревании более ярко выражено у полимеров с 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами в цепи. В некоторых случаях (рисунок) деструкция у полимеров, синтезированных методом А, протекает настолько энергично и с такими ярко выраженными тепловыми эффектами, что этот процесс имеет взрывной характер (в момент начала деструкции сразу теряется $\sim 20\%$ вещества).

Поскольку образцы полиоксадиазолов с *m*-карборановыми группами в цепи, синтезированные методами А и Б, имеют совершенно одинаковый состав, идентичные ИК-спектры и близкие температуры размягчения при одинаковом фазовом состоянии, трудно приписать их разное поведение при нагревании на воздухе только различию в молекулярном весе образцов. Очевидно, могут существовать и другие, более глубокие причины, обусловливающие это явление.

Синтезированные нами карборансодержащие поли-1,3,4-оксадиазолы обладают пленкообразующими свойствами. Поливом из раствора из них получены прочные прозрачные пленки, обладающие значительным удлинением при разрыве (таблица).

Экспериментальная часть

Все исходные соединения были получены и очищены по известным методикам и имели константы, соответствующие литературным данным.

Синтез дигидразидов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карбона. В двухгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой и капельной воронкой, загружают 1,4 мл гидразингидрата в 10 мл воды. При энергичном перемешивании

получить поли-1,3,4-оксадиазол гомополиконденсацией дигидразида 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты в полифосфорной кислоте.

Термическая устойчивость карборансодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов была исследована методом динамического ТГА на воздухе (таблица). Изменение в весе полимеров наступает в диапазоне температур $400-430^{\circ}$, и общее уменьшение в весе при нагревании до 900° сравнительно невелико (особенно для полимеров с *o*-карборановыми группами), что характерно вообще для полимеров с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи. Большинство поли-1,3,4-оксадиазолов с карборановыми группами

вации к нему прикрепывают раствор 2 г хлорангидрида 1,2- или 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана в 22,4 мл абсолютного бензола. Реакцию проводят при комнатной температуре 0,5 часа. Из реакционной смеси выпадает белый порошок. Полученный продукт выгружают в ледяную воду, отфильтровывают осадок, промывают его большим количеством воды и сушат в вакууме при 100°. Выход неочищенного продукта 1,93 г (98,50% от теоретич.).

Очистка дигидразида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана. В двугорловую колбу, снабженную барботером для пропускания сухого HCl, загружают раствор 1,93 г дигидразида 1,2-бис-(карбоксифенил)карборана в 20 мл абсолютного этанола и пропускают сухой газообразный HCl в течение 16—20 час. до прекращения выпадения дихлоргидрата дигидразида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана. Полученный продукт отфильтровывают, сушат в вакууме при 80°, промывают водой до pH фильтрата 6—7 и сушат в вакууме при 120°. Получают белый порошок с т. пл. 180—181°. Выход 1,7 г (88,0% от теоретич.).

Найдено, %: C 46,37; 46,49; H 5,95; 5,02; N 12,68; 12,71; В 25,62; 25,82. $C_{16}H_{24}N_4O_2B_{10}$. Вычислено, %: C 46,60; H 5,82; N 13,58; В 26,10.

Очистка дигидразида 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана в диметилацетамиде осаждают водой. Выпавший белый порошок отфильтровывают, промывают большим количеством воды этанолом и сушат при 80° в вакууме. Выход 85,0%, т. пл. 140—141°.

Найдено, %: C 46,50; 46,48; H 5,78; 5,82; N 13,05; 13,16; В 25,90; 25,86. $C_{16}H_{24}N_4O_2B_{10}$. Вычислено, %: C 46,60; H 5,82; N 13,58; В 26,10.

Синтез поли-1,3,4-оксациазолов. Полимеры были синтезированы нагреванием в полифосфорной кислоте ($P_2O_5 \sim 84\%$) при 140—160° в токе аргона в течение 20 час. из исходных соединений, взятых в эквимольном соотношении. Концентрация их в полифосфорной кислоте составляла 0,3 моль/л. Выход полимеров близкий к количественному.

Термическую струкцию на воздухе изучали методом динамического ТГА на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия). Скорость нагревания образцов 4,5 град/мин.

Разрывную прочность пленок определяли на динамометре типа «Шондер» при скорости растяжения образца 0,83 мм/сек.

Выводы

1. Синтезированы ароматические поли-1,3,4-оксациазолы с о- и м-карборановыми группами в цепи.

2. Установлено, что при одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте карборансодержащие поли-1,3,4-оксациазолы целесообразно получать, исходя из хлорангидридов и (или) дигидразидов соответствующих дикарбоновых кислот.

3. Установлено, что на термические свойства карборансодержащих поли-1,3,4-оксациазолов существенно влияет способ их получения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, З. М. Фролова, Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, Высокомолек. соед., **B10**, 584, 1968.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Л. А. Гливка, Л. Б. Курочкина, Н. С. Титова, Авт. свид. 317685, 1969; Бюлл. изобретений, 1971, № 31, 92.
3. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Докл. АН СССР, **163**, 110, 1965.
4. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., **A14**, 1557, 1972.
5. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. П. Травникова, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., **A12**, 135, 1970.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Станко, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, Л. Б. Курочкина, Н. С. Титова, Авт. свид. 293810, 1969; Бюлл. изобретений, 1971, № 2, 62.
7. Д. Р. Тур, Диссертация, 1970.
8. П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, Л. В. Дубровина, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A14**, 1227, 1973.