

УДК 541.64:536.4

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ КАРБОРАНОВЫЕ ЯДРА В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

*П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. А. Гливка,
П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак*

Настоящая работа посвящена изучению термической деструкции поли-1,3,4-оксадиазолов, содержащих 1,2- и 1,7-дифенилкарборановые фрагменты в основной цепи.

Для этой цели выбраны полиоксадиазолы на основе 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана (полимер I) и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана (полимер II), а также 1,2-бис-[4-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол)фенил]карборан (M-1), соединение, моделирующее элементарное звено полимера II. Для выявления своеобразия термических свойств карборанодержащих полиоксадиазолов нами была также исследована деструкция поли-1,3,4-оксадиазола дифенилдикарбоновой кислоты (полимер III) и 1,4-ди-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол)бензола (M-2), не содержащих карборановые ядра в цепи.

Экспериментальная часть

Синтез полимеров. Полиоксадиазолы I и II были получены по методике [1].

По аналогичной методике, исходя из хлорангидрида дифенилдикарбоновой кислоты и гидразинфосфата, синтезировали полимер III. Полимеры I и II очищали перекристаллизацией из смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1) в метанол, тщательно промывали метанолом и сушили в вакууме при 50–60°. Полиоксадиазол III после синтеза освобождали от полифосфорной кислоты тщательной промывкой водой до нейтральной реакции, затем экстрагировали многократно этанолом и сушили в вакууме при 50–60°. Содержание влаги в полимерах I–III—0,6–0,8% (по Фишеру).

Синтез M-1. Для получения дibenзоилдигидразида 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-карборана к раствору 4 г дигидразида 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана в 25 мл гексаметилфосфорамида, охлажденному до –10°, добавляли 2,37 мл хлористого бензоила и перемешивали 1 час при –10° и 2 часа при комнатной температуре. Затем реакционную массу выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом и сушили в вакууме при 80°; т. пл. 182–184°.

Циклизацию дibenзоилдигидразида 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана проводили в кипящей хлорокиси фосфора до полного растворения. Затем выливали в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, экстрагировали этанолом и сушили в вакууме при 80°; т. пл. 272–273°. Содержание влаги 0,10–0,25% (по Фишеру).

Синтез M-2. Для получения дibenзоилдигидразида терефталевой кислоты к раствору 5 г дигидразида терефталевой кислоты в 51,4 мл гексаметилфосфорамида, охлажденному до –10°, добавляли 7,68 мл хлористого бензоила и перемешивали 1 час при –10° и 2 часа при комнатной температуре. По окончании процесса реакционную массу выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом, сушили при 80°; т. пл. 309–310°.

Циклизацию дibenзоилдигидразида терефталевой кислоты проводили в кипящей хлорокиси фосфора до исчезновения осадка. Затем реакционную массу выливали в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили в вакууме при 80°. Очищали продукт возгонкой в вакууме 10^{–3} мм; т. пл. 325–327°. Содержание влаги ~0,1% (по Фишеру). Строение полученных полимеров и модельных соединений подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Температуры плавления и $\eta_{\text{пр}}$ исследованных соединений представлены

ниже; их состав хорошо совпадает с вычисленным.

Полимеры	I	II	III	M-1	M-2
$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	1,5	0,8	нерасторовим	—	—
T. пл. и размягч., °C	345	330	> 400	272—273	325—326

Термическую деструкцию полимеров изучали на пленках толщиной 35—40 мкм и порошках в диапазоне температур 200—800° в течение 1 часа при каждой температуре на установке, позволяющей проводить опыты в вакууме 10^{-3} мм с анализом газообразных продуктов распада на хроматографе «Цвет-4».

Кроме этого, процессы пиролиза полимеров I—III, а также модельных соединений M-1 и M-2 исследовали нагреванием образцов в ампулах с последующим анализом продуктов разложения.

Результаты и их обсуждение

Сравнительное изучение термической деструкции поли-1,3,4-оксациазолов I и II показало, что в интервале температур 250—350° основным низкомолекулярным продуктом их разложения является вода; среди газообразных продуктов разложения были обнаружены незначительные количества водорода и азота (табл. 1). При этом полиоксациазолы I и II не теряют

Таблица 1

Состав летучих продуктов термической деструкции полиоксациазолов I—III в вакууме в течение 1 часа

T, °C	Общие потери веса, %	Количество низкомолекулярных веществ, %	Газообразные продукты деструкции, вес. %				
			Общее количество, %	CO ₂	CO	N ₂	H ₂
П о л и м е р I							
200	1,1	1,05	—	—	—	—	—
300	1,8	1,78	0,02	—	—	—	—
400	4,0	3,21	0,79	0,24	0,04	0,42	0,088
450	7,1	5,43	1,67	0,32	0,17	0,93	0,245
500	10,0	7,64	2,36	0,43	0,37	1,09	0,469
600	16,4	12,19	4,21	1,09	0,48	1,41	0,910
700	23,9	19,98	3,97	—	0,59	1,44	1,372
800	30,5	25,72	4,78	—	0,62	1,49	1,840
П о л и м е р II							
200	0,7	0,70	—	—	—	—	—
300	2,0	1,92	0,08	—	—	0,01	—
400	4,6	4,25	0,35	—	0,09	0,18	0,08
450	8,2	7,23	0,97	—	0,27	0,44	0,26
500	11,5	9,89	1,61	—	0,43	0,76	0,37
600	18,3	15,70	2,60	—	0,22	1,12	0,78
700	24,3	20,04	4,26	—	0,69	1,24	1,27
800	32,3	27,15	5,15	—	0,48	1,21	1,75
П о л и м е р III							
300	3,0	—	—	—	—	—	—
350	3,8	3,36	0,44	0,10	—	0,34	—
400	7,2	5,58	1,62	0,81	—	0,81	—
450	17,6	10,60	7,00	3,33	0,312	3,36	0,0007
500	34,2	25,01	9,19	4,59	0,349	4,25	0,0030

своей растворимости при прогревании их в вакууме вплоть до 350° и почти не изменяют своих физико-механических свойств. В частности, прочность пленок на разрыв при прогревании в вакууме в течение 1 часа при температурах от 200 до 350° практически не меняется. Этот факт является, по-

* 0,5%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтан — фенол (3 : 1 вес. %).

видимому, специфичным для полимеров, содержащих карборановые ядра в цепи [2].

Однако с повышением температуры деструкции выше 350° состав продуктов деструкции усложняется появлением окислов углерода, метана и низкомолекулярных продуктов разложения.

Наличие в продуктах распада сравнительно небольших количеств метана (табл. 1) в основном связано с реакциями разрушения карборанового

Таблица 2

Состав газообразных продуктов термической деструкции соединений М-1 и М-2 в вакууме в течение 1 часа

T, °C	Метод проведения деструкции *	Газообразные продукты деструкции, моль/моль				
		CO ₂	CO	N ₂	H ₂	CH ₄
Соединение М-1						
350	а	—	—	—	—	—
400	а	—	Следы	0,09	0,70	0,03
	б	0,46	»	0,82	11,10	0,08
450	а	0,07	»	0,19	1,11	0,17
	б	0,70	0,09	1,05	12,85	0,17
500	а	0,12	0,09	0,17	1,76	0,27
Соединение М-2						
350	а	0,009	—	0,03	—	—
	б	0,076	—	0,35	Следы	—
400	а	0,174	0,005	0,15	»	—
	б	0,390	0,013	0,85	0,005	—
450	а	0,810	0,239	0,60	0,002	—
	б	1,062	0,115	1,04	0,008	—
500	а	1,150	0,239	0,75	0,022	—
	б	1,570	0,190	1,12	0,034	—

* а — образцы высушены в вакууме при 120°; б — к навеске исследуемого соединения добавляли избыток воды.

ядра, а источником образования окислов углерода, по всей вероятности, является оксациазольный цикл.

Среди низкомолекулярных продуктов деструкции были обнаружены, главным образом, продукты олигомерного характера, а также небольшие количества бензола, бензонитрила, дифенила и ряд неидентифицированных веществ.

Сравнение данных табл. 1 показывает, что характер разложения полимеров I и II по существу одинаков, и основным продуктом их разложения в интервале температур 250—800° является водород.

Поскольку реакция внутримолекулярной циклизации практически никогда не протекает до конца, то в полимере в той или иной степени могут присутствовать незациклизованные фрагменты цепи. Поэтому, чтобы при интерпретации результатов учесть это явление, мы исследовали термическую деструкцию М-1: как и в случае полимеров I и II основным продуктом деструкции соединения М-1 является водород (табл. 2), причем количество выделившегося водорода в присутствии воды резко возрастает.

С целью выяснения процессов распада поли-1,3,4-оксациазолов I и II мы подробно изучили деструктивные превращения поли-1,3,4-оксациазола III и модельного соединения М-2, не содержащих карборановых группировок.

Было установлено, что при деструкции полимера III в интервале температур 300—500° образуются в основном окислы углерода и азот (табл. 1); присутствие влаги оказывает существенное влияние на характер и глубину

разложения полимера III. Так, при 400° в присутствии воды количество CO_2 по сравнению с тщательно высушеным образцом увеличивается в три раза, а N_2 в пять раз (табл. 1).

Приведенное выше позволяет предполагать, что процесс распада поли-1,3,4-оксадиазолов обусловливается не только радикальными реакциями разрыва основных связей цепи и цикла, но и ионным расщеплением, в результате которого образуются большие количества CO_2 и N_2 .

С целью проверки этого предположения было проведено исследование деструктивных превращений M-2 при температурах от 350 до 500° в различных условиях. Оказалось, что так же как и в случае III, основными газообразными продуктами деструкции являются окислы углерода и азот (табл. 2). Причем на количества образующихся CO_2 и N_2 существенное влияние оказывают условия проведения деструкции: при проведении пиролиза в присутствии избытка воды их количества резко возрастают (табл. 2, рис. 1).

Сравнение данных табл. 2 показывает, что наиболее сильное влияние вода оказывает на начальные стадии распада модельного соединения M-2: при 350° в вакууме в течение 1 часа количество CO_2 и N_2 в присутствии избытка воды увеличивается в семь—восемь раз (табл. 2), продолжительность нагревания также приводит к их увеличению, что видно из данных, приведенных в табл. 3.

Выше 350° в продуктах распада M-2 появляется CO — продукт гомолитического расщепления оксадиазольного цикла. С появлением гомолитических реакций распада заметно уменьшается скорость протекания гетеролитических процессов разложения оксадиазольного цикла. Так, при 400° в присутствии воды количество CO_2 увеличивается только в два раза (табл. 2).

Этот экспериментальный факт дает основание полагать, что первой стадией разложения поли-1,3,4-оксадиазолов является гидролитическое расщепление оксадиазольного цикла, в результате которого в полимерной цепи образуются гидразидные фрагменты. Деструкция гидразидных фрагментов приводит к образованию больших количеств CO_2 и N_2 . Образование гидразидных систем подтверждено методом ИК-спектроскопии. При нагревании соединения M-2 в вакууме в присутствии воды при 200° в течение 10 час. в ИК-спектрах остатка появляется полоса поглощения в области 3200 см^{-1} , характерная для связей NH гидразидных группировок.

Наряду с ионным расщеплением 1,3,4-оксадиазольного цикла при температурах выше 400° протекают и радикальные реакции его разрушения. Это, в частности, подтверждает состав продуктов термической деструкции полимера III и модельного соединения M-2 (табл. 1 и 2).

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что первой стадией разложения систем, содержащих 1,3,4-оксадиазольные циклы, является их гидролитическое расщепление. Этот процесс доминирует до $\sim 400^\circ$.

С повышением температуры деструкции, наряду с гидролизом, с возрастающей скоростью начинают развиваться радикальные процессы распада цикла, о чем свидетельствует увеличение количества таких продуктов деструкции, как CO и H_2 (табл. 1).

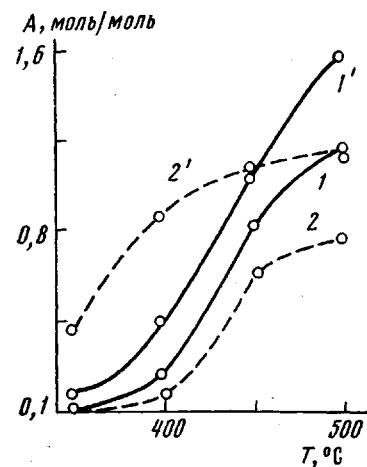


Рис. 1. Изменение количества (A) CO_2 (1, 1') и азота (2, 2'), образующихся при распаде модельного соединения M-2:

1, 2 — образцы, тщательно высушены в вакууме при 120° ; 1', 2' — деструкция образцов в присутствии избытка воды

Сопоставление полученных результатов деструкции поли-1,3,4-оксадиазолов I—III показывает, что введение в полимерную цепь оксадиазолов карбороановых фрагментов влияет на характер их разложения. Как видно из рис. 2, а, глубина разложения поли-1,3,4-оксадиазола III при 500° за 1 час составляет 34%, а полимеров, содержащих *o*- и *m*-карборан, всего лишь 8–10%.

Таблица 3

Изменение основных газообразных продуктов разложения модельного соединения М-2 при 350° (моль/моль)

Продукты деструкции	Время, часы			
	1	3	5	8
CO ₂	0,08	0,43	1,68	1,77
N ₂	0,35	0,33	1,20	1,18

Эти данные свидетельствуют о том, что скорость процесса термической деструкции полиоксадиазолов I и II намного меньше скорости разложения полимера III.

Весьма интересным представляется и тот факт, что состав и соотношение газообразных продуктов разложения полимеров I—III различен

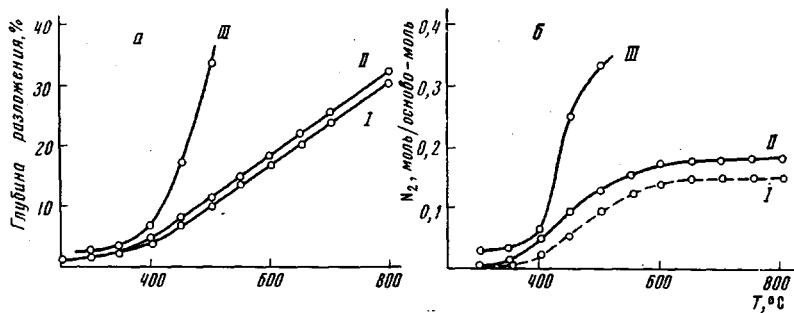


Рис. 2. Глубина разложения (а) и количество образующегося азота (б) при деструкции поли-1,3,4-оксадиазолов I—III в вакууме в течение 1 часа при различных температурах

(табл. 1). Последнее обстоятельство указывает на то, что основная схема разрушения поли-1,3,4-оксадиазолов с введением в цепь карбороановых ядер существенно изменяется. Если при деструкции полимера III основными продуктами разложения являются окислы углерода и азот, то полимеры I и II разлагаются главным образом с выделением больших количеств водорода и в меньшей степени азота; количество азота в процессе разложения полимеров I и II при 500° в два–три раза меньше по сравнению с полимером III (рис. 2, б).

Можно предположить, что первой стадией разрушения полимеров I и II также является гидролиз оксадиазольного цикла, в результате которого образуются гидразидные фрагменты.

Поскольку гидразидные системы являются протонодонорными группировками, а *o*- и *m*-карбороановые ядра обладают достаточно сильным электроноакцепторным эффектом, можно ожидать, что сочетание этих группировок будет приводить к разрушению карбороановых систем и образованию дикарбоундекаборановых структур [3, 4], способных в определенных условиях довольно легко разлагаться с выделением больших количеств водорода.

То обстоятельство, что в присутствии гидразидных фрагментов облегчается разрушение карборанового ядра, подтверждают данные табл. 4. Ранее [2] аналогичную картину наблюдали при исследовании термической деструкции полиамидо-*m*-карборанов.

Наличие незначительных количеств окислов углерода в продуктах разложения поли-1,3,4-оксадиазолов I и II обусловлено, по-видимому, гетерополитическими и гомолитическими реакциями распада оксадиазольного цикла, причем CO₂ был обнаружен только при деструкции полимера I. Отсутствие в продуктах разложения поли-1,3,4-оксадиазола II двуокиси углерода, вероятно, может быть объяснено тем, что *o*-карборановые системы обладают более сильным электроноакцепторным эффектом [5], в силу чего образование устойчивых к гидролизу фрагментов в реакциях с нуклеофильными группировками протекает быстрее, чем у полиоксдиазола I, содержащего *m*-карборановую структуру.

Изложенное выше позволяет полагать, что присутствие в поли-1,3,4-оксадиазолах I и II карборановых группировок в определенных условиях приводит к стабилизации основных связей полимеров и понижает скорость их распада.

Исследование пиролизованных остатков поли-1,3,4-оксадиазолов I и II показало, что их состав существенно не изменяется вплоть до 400°. С повышением температуры деструкции происходит заметное уменьшение количества водорода (рис. 3) и в меньшей степени азота и практически мало меняется состав остатков по углероду и бору. Эти данные вполне коррелируют с составом образующихся газообразных продуктов разложения полимеров I и II (табл. 1). На основании сравнения элементного анализа остатков полимеров, а также продуктов их разложения можно сделать вывод о том, что распад полиоксдиазолов I и II сопровождается образованием связей B—B, B—N и B—C, достаточно устойчивых при высоких температурах.

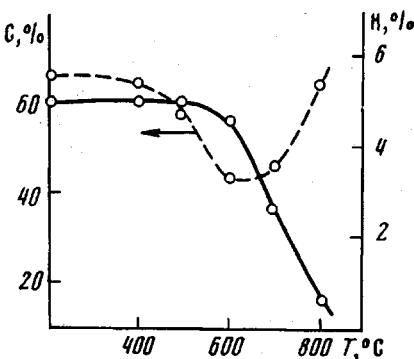


Рис. 3. Изменение элементного состава поли-1,3,4-оксадиазола I после разложения в вакууме в течение 1 часа

Таблица 4

Состав продуктов термической деструкции *o*-карборана, дифензоилгидразида терефталевой кислоты (ДБГТК) и их эквимольной смеси в вакууме в течение 1 часа

Модельное соединение	Метод проведения деструкции *	Состав газообразных продуктов деструкции, моль/моль									
		CO ₂		N ₂		H ₂		CO		CH ₄	
		400°	450°	400°	450°	400°	450°	400°	450°	400°	450°
<i>o</i> -Карборан	а	—	—	—	—	Следы	Следы	—	—	—	—
	б	—	—	—	—	0,07	0,112	—	—	—	0,01
ДБГТК	а	0,69	1,01	0,50	0,35	Следы	Следы	0,02	0,05	—	—
	б	0,79	1,29	0,79	0,69	»	—0,002	0,04	0,08	—	—
<i>o</i> -Карборан + + ДБГТК	а	0,63	0,37	0,56	1,05	0,29	0,372	0,02	0,02	0,03	0,05
	б	0,84	0,93	0,92	0,61	0,64	0,761	0,04	0,09	0,21	0,22

* а — образец тщательно высушен, б — в присутствии воды.

ИК-спектры пиролизованных остатков полимеров I и II показали, что вплоть до 400° не изменяется интенсивность полос поглощения, характеризующих исходную структуру полимера; выше этой температуры интенсивность основных полос поглощения уменьшается.

Было замечено, что пиролизованные остатки полимеров, содержащих карборановые ядра в цепи, легко взаимодействуют с водой при комнатной температуре, образуя при этом водород и борную кислоту.

Результаты исследования гидролиза пиролизованных остатков показали, что эта реакция протекает с возрастающей скоростью в случае деструкции до 600°; при проведении деструкции выше этой температуры эффект гидролиза твердого остатка резко понижается.

Причиной этого, вероятно, являются вторичные превращения структур, содержащих связи B—N и B—H.

Выводы

1. В диапазоне температур 250—800° исследована термическая деструкция ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов, содержащих *o*- и *m*-карборановые ядра в цепи, а также обычного ароматического полиоксадиазола и соответствующих модельных соединений.

2. На примере 1,4-ди-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол)бензола и поли-1,3,4-оксадиазола на основе дифенилдикарбоновой кислоты показано, что при относительно низких температурах (300—400°) доминирующим направлением деструкции являются гидролитические процессы распада оксадиазольного цикла; при дальнейшем повышении температуры возрастает роль гомолитических реакций.

3. Установлено, что введение *o*- и *m*-карборановых ядер в цепь поли-1,3,4-оксадиазолов затрудняет протекание гетеролитических и в меньшей степени гомолитических реакций распада оксадиазольного цикла.

4. Обнаружено, что пиролизованные остатки карборанодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов при температурах от 400 до 800° в присутствии влаги претерпевают вторичные процессы разложения, в результате чего образуются водород и борная кислота.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1557, 1972.
3. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Ж. общ. химии, 35, 1691, 1965.
4. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 462.
5. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1297.