

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 8

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИ-*m*-КАРБОРАНИЛЕНГИДРАЗИДОВ И ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

B. B. Коршак, Д. П. Кунчулля, Н. И. Бекасова

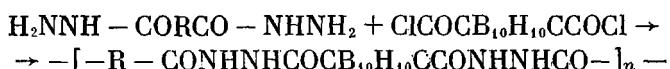
Низкотемпературной поликонденсацией в растворе синтезированы не описанные ранее ароматические и алифатические поли-*m*-карбораниленгидразиды; найдены оптимальные условия синтеза этих полимеров и изучены некоторые закономерности поликонденсации дигидразидов различных дикарбоновых кислот с хлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты. Исследованы растворимость, термо- и теплостойкость, устойчивость к действию химических реагентов полученных поли-*m*-карбораниленгидразидов, изучены процессы химической и термической циклодегидратации их в поли-*m*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолы, а также свойства последних.

Полимеры, содержащие карборановые ядра, в настоящее время привлекают большое внимание в связи с их необычными термическими и физико-химическими свойствами [1–5].

До настоящего времени в литературе нет сведений о синтезе и исследовании карборановых полигидразидов, которые являются интересными полимерами вследствие способности легко превращаться в более термостойкие полиоксадиазолы.

В [6] взаимодействием дикарбоксиметилкарборана с дигидразидами щавелевой, янтарной и адипиновой кислот в диметилформамиде были получены алифатические поли-*o*-карбораниленгидразиды, которые из реакционной среды не выделяли, а сразу же превращали в соответствующие полиоксадиазолы.

В данной работе описан синтез и свойства полигидразидов ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, полученных реакцией дигидразидов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты в различных растворителях по следующей схеме:



Ниже приведены данные, характеризующие влияние природы растворителя на приведенную вязкость поли-*m*-карбораниленгидразида, полученного на основе дигидразида *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты.

Растворитель	гексаметилфосфорамид	пиридин	N-метил-2-пирролидон	тетрагидрофен-1,1-диоксид	тетрагидрофуран	тетрагидрофуран — пиридин (1 : 1)
η_{sp} 0,5%-ного раствора в диметилформамиде при 25°	0,18	0,40	0,15	0,12	0,30	1,01

Нам не удалось получить полигидразиды в таких растворителях, как диметилформамид, диметилацетамид и диметилсульфоксид, вероятно, из-за

большой скорости взаимодействия дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с этими растворителями. В таких амидных растворителях, как гексаметилфосфорамид (ГМФА) и N-метил-2-пирролидон, получаются лишь низкомолекулярные полигидразиды. Наилучшие результаты были получены в смеси тетрагидрофурана с пиридином (1 : 1) для поли-*m*-карбораниленгидразидов на основе *n,n'*-дифениленоксиддигидразида и *n,n'*-дифениленфталиддигидразида.

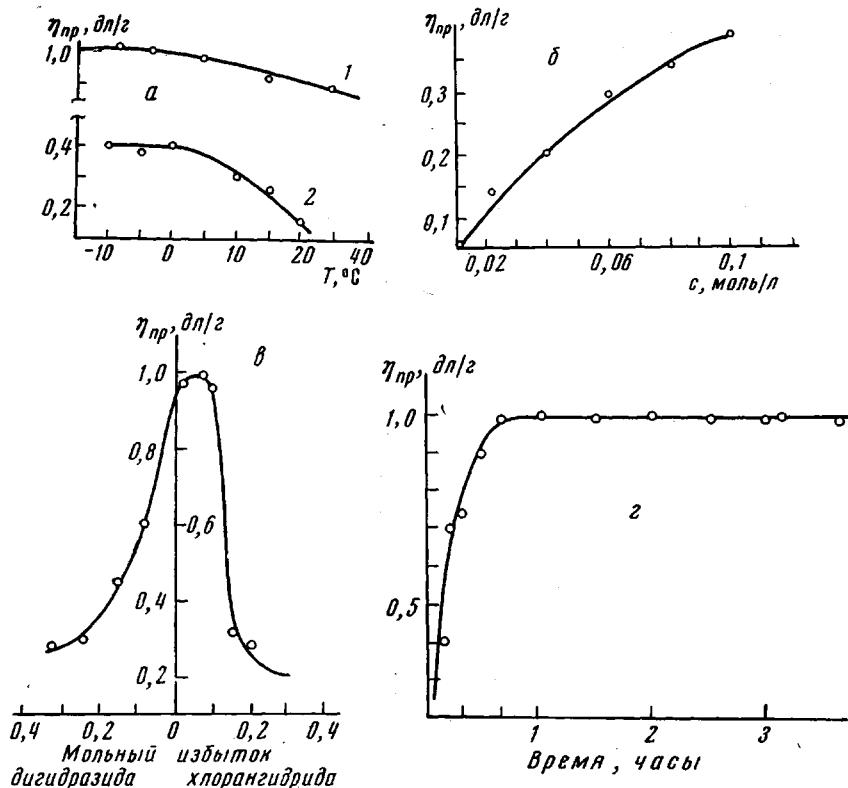


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора поли-*m*-карбораниленгидразидов на основе дигидразидов *n,n'*-дифениленоксиддикарбоновой (а, в, г) и терефталевой кислот (б) от температуры реакции (а), концентрации с исходных реагентов (б), от соотношения исходных веществ (в) и от продолжительности реакции (г); а: полимеры получены в смеси тетрагидрофуран : пиридин (1) и в пиридине (2)

Изучение влияния температуры на η_{nr} поли-*m*-карбораниленгидразидов показало, что с повышением температуры от -10 до 40° η_{nr} падает (рис. 1, а), причем в ГМФА и в пиридине в большей степени, чем в смеси тетрагидрофурана с пиридином, вероятно, за счет увеличения скорости протекания побочных реакций в процессе поликонденсации.

С увеличением концентрации исходных веществ до $0,1$ моль/л роль побочных реакций уменьшается и происходит увеличение молекулярного веса полигидразидов (рис. 1, б). Получить поли-*m*-карбораниленгидразиды большого молекулярного веса при более высокой концентрации исходных веществ нам не удалось из-за плохой растворимости исходных дигидразидов.

Полигидразиды с наибольшим молекулярным весом получены при некотором избытке дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты (соотношение 1,05 : 1) (рис. 1, в). Этот факт также свидетельствует о склонности дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты к побочным реакциям.

Процесс поликонденсации дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с дигидразидом *n,n'*-дифенилоксидикарбоновой кислоты заканчивается за 40–60 мин. (рис. 1, *г*), при этом выход полигидразида составляет 98–100% от теоретич.

На основании изложенных выше данных можно считать, что поли-*m*-карбораниленгидразиды с наибольшим молекулярным весом образуются в смеси тетрагидрофурана с пиридином (1:1) при соотношении дихлорангидрида:дигидразид 1,05:1,00, температуре –5––10° и длительности реакции 60 мин.

Эти условия с некоторыми отклонениями применяли в процессе синтеза всех поли-*m*-карбораниленгидразидов, свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства поли-*m*-карбораниленгидразидов на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты

Исходные дигидразиды кислот	$M \cdot 10^{-3}$ (спектро-рассечение в диметилформамиде)	Структура полимера	Элементный анализ							
			вычислено, %				найдено, %			
			C	H	B	N	C	H	B	N
Терефталевой	29	Аморфная	36,90	4,61	27,79	14,35	36,71	5,18	26,75	14,79
Изофталевой	10,8	»	44,39	4,56	22,16	11,61	43,53	4,70	21,37	10,73
<i>n,n'</i> -Дифенил-оксидикарбоновой	71	Кристаллическая	52,15	4,34	18,08	9,36	51,99	5,03	7,64	9,37
4',4"-Дифенил-фталидикарбоновой	42,6	Аморфная	23,50	4,48	34,43	17,82	22,27	4,84	32,09	17,11
Шавелевой	8,6	»	28,05	5,26	31,62	16,36	28,25	5,26	29,14	15,98
Янтарной	17,9	»	32,41	5,94	29,22	15,12	32,07	5,85	27,90	15,13
Адипиновой	19,5	»	39,42	7,04	25,38	13,14	39,11	7,26	23,83	13,07
Себациновой	22	»								

Строение поли-*m*-карбораниленгидразидов было подтверждено данными элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектрами. В последних у всех полимеров присутствуют полосы поглощения в области 2600 cm^{-1} , характерные для карборановых группировок, 1680–1700 cm^{-1} (связь C=O) и 3300–3350 cm^{-1} (связь NH).

Синтезированные поли-*m*-карбораниленгидразиды представляют собой белые волокнистые вещества, преимущественно аморфные, хорошо растворимые в диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксида, крезоле, сульфолане и пиридине. Некоторые из них растворимы в тетрагидрофуране и хлороформе.

Все синтезированные поли-*m*-карбораниленгидразиды совершенно не изменяются под действием воды при комнатной температуре в течение длительного времени (40–50 суток). Ароматические полигидразиды не разрушаются при кипячении в воде в течение 25–30 час., алифатические ~5 час. Молекулярный вес полученных полигидразидов не изменяется при нагревании в диметилформамиде при 100° в течение 10 час. В ИК-спектрах этих полимеров после нагревания в диметилформамиде выше 80–90° в течение 5 час. происходит смещение полосы поглощения 2600 cm^{-1} , характеризующей карборановое ядро, в область 2560–2570 cm^{-1} , соответствующую дикарбаундекаборановой группировке [7].

Термомеханические кривые синтезированных полигидразидов показывают, что ароматические поли-*m*-карбораниленгидразиды размягчаются

в области 250–350°, а алифатические – в области 100–150°. Некоторые из них размягчаются с последующими изменениями в структуре, которые, вероятно, связаны с различными превращениями полигидразидов.

При термогравиметрическом исследовании карборансодержащих полигидразидов оказалось, что вес этих полимеров при 200–300° начинает

увеличиваться на 5–10% (рис. 2, a). После 350° наступает быстрое разложение полимеров. На основании ИК-спектров карборансодержащих полигидразидов после их нагревания выше 200° и давлении $7 \cdot 10^{-3}$ мм можно считать, что при этом в них происходит образование дикарбаундекаборановой группировки, вероятно, за счет взаимодействия $-NH$ -групп полигидразида с *m*-карборановым ядром. Аналогичное превращение *m*-карборанового ядра наблюдалось при нагревании *m*-карборансодержащих полiamидов [8].

Таким образом, термической циклодегидратации поли-*m*-карбораниленгидразидов всегда предшествуют процессы разрушения карборановых группировок и поэтому превратить этим методом поли-*m*-карбораниленгидразиды в соответствующие полиоксадиазолы не удается.

С целью синтеза поли-*m*-карборанилен-1,3,4-оксадиазолов была проведена химическая циклодегидратация поли-*m*-карбораниленгидразидов. В качестве химических реагентов были применены полифосфорная кислота (ПФК) и комплекс ДМФА – SO_3 [9].

Реакция циклодегидратации поли-*m*-карбораниленгидразидов комплексом ДМФА – SO_3 , была исследована на примере циклодегидратации ароматических поли-*m*-карбораниленгидразидов. Как показали исследования, циклодегидратация протекает полностью при 100° в течение 25–30 час. В ИК-спектрах полученных полимеров имеются

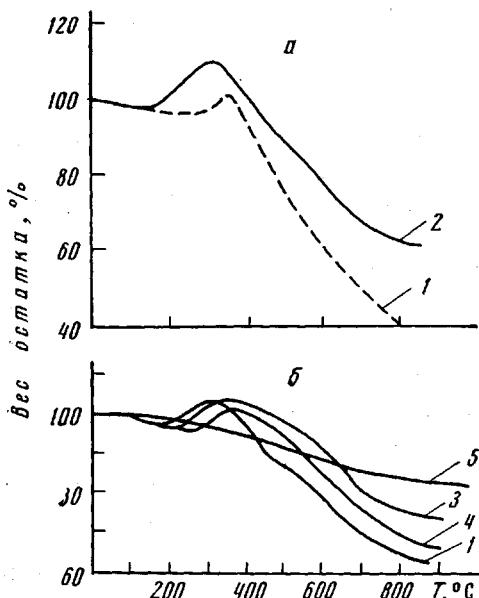


Рис. 2. Кривые ТГА полигидразидов (а) и карборансодержащих полииксадиазолов (б). Полимеры получены на основе дигидразидов *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой (1), себациновой (2), 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой (3) и терефталевой (4, 5) кислот. Кривые сняты при скорости нагревания 4,5 град/мин в атмосфере: а – аргона + 2% O_2 ; б: 1–4 – воздуха; 5 – аргона

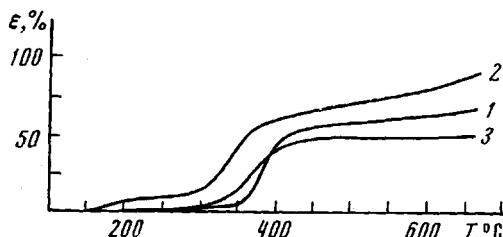
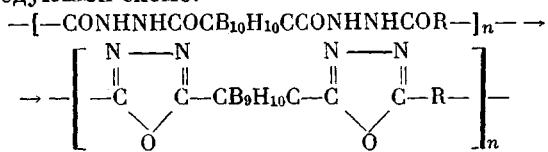


Рис. 3. Термомеханические кривые полигидразидов на основе дигидразидов терефталевой (1), *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой (2) и 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой (3) кислот

полосы, характеризующие оксадиазольный цикл ($970, 1020, 1080$ и $1600 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$), и отсутствуют полосы, относящиеся к колебаниям NH -групп гидразидных фрагментов. Полоса поглощения карборанового ядра (2600 cm^{-1}) сдвигается в область 2550 cm^{-1} . Это указывает на полное превращение *m*-карборановых группировок в дикарбаундекаборановые. Следовательно, наряду с циклодегидратацией полигидразидов происходит превращение *m*-карборановых группировок в дикарбаундека-

борановые по следующей схеме:



При использовании ПФК в качестве циклодегидратирующего агента поли-*m*-карбораниленгидразидов полициклизация протекает при 140–150° в течение 5 час. В данном случае, так же как в присутствии комплекса ДМФА – SO₃, процессы циклодегидратации гидразидных фрагментов сопровождаются разрушением *m*-карборановых группировок. Было установлено, что при более низких температурах реакции разрушение карборановых группировок происходит в меньшей степени. Например, при проведении реакции полициклизации медленным нагреванием исходных полигидразидов ПФК от 40 до 70° в течение 40 час. удается получить поли-*m*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы, полностью зациклизованные с частичным разрушением *m*-карборановых ядер. При этом в ИК-спектрах полимеров наблюдается лишь частичный сдвиг полосы поглощения карборанового ядра в область 2560 cm⁻¹.

Нужно отметить, что образующиеся при химической циклодегидратации поли-*m*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы имеют почти те же значения приведенной вязкости, что и исходные *m*-карборансодержащие полигидразиды (табл. 2).

Таблица 2

Приведенная вязкость поли-*m*-карборанилен-1,3,4-оксациазолов, полученных химической циклодегидратацией

Исходные дигидразиды кислот	Циклодегидратирующий агент	$\eta_{\text{пр}} \text{ в H}_2\text{SO}_4 \text{ при } 25^\circ, \text{ дL/g}$	
		исходного полигидразида	поли-1,3,4-оксациазола
Терефталевой	ДМФА – SO ₃	0,34	0,30
»	ПФК	0,34	0,32
<i>n,n'</i> -Дифенилоксиддикарбоновой	ДМФА – SO ₃	0,90	0,72
»	ПФК	0,90	0,80
4,4''-Дифенилфталиддикарбоновой	ДМФА – SO ₃	0,45	0,35
»	ПФК	0,45	0,40

Поли-*m*-карборанилен-1,3,4-оксациазолы представляют собой порошкообразные или волокнистые вещества желтого цвета, хорошо растворимые в амидных растворителях; эти полимеры имеют аморфную структуру и приведенную вязкость в диметилформамиде 0,32–0,80 дL/g; они, не размягчаясь, начинают разлагаться ~300° (рис. 3).

По данным динамического термогравиметрического анализа, все синтезированные полиоксациазолы начинают изменять вес на воздухе при ~200–250° (рис. 2, б), что, вероятно, связано с присутствием в этих полимерах дикарбаундекарбоновых группировок, которые взаимодействуют с воздухом, образуя борную кислоту.

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты был синтезирован по методике [10]. Дигидразиды дикарбоновых кислот получены взаимодействием их эфиров с гидразингидратом по методике [11].

Синтез поли-*m*-карбораниленгидразида на основе дигидразида *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,592 г (0,002 моля) дигидразида *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты в 20 мл смеси тетрагидрофурана и пиридина (1 : 1) добавили

0,468 мл (0,0021 моля) дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты при -10° и при непрерывном перемешивании продолжали реакцию в течение 1 часа. Затем реакционную массу переносили в воду, выпавший волокнистый продукт тщательно промывали водой от солянокислого пиридина, затем спиртом от воды и сушили при $70-80^\circ/15$ мм в течение 1 часа. Получено 0,96 г полигидразида (выход 100%); $\eta_{sp} = 1,0$ (0,5%-ный раствор в диметилформамиде, 25°); молекулярный вес $\sim 71\,000$ (определен методом светорассеяния).

Аналогичным образом синтезирован поли-*m*-карбораниленгидразид на основе дигидразида 4'4"-дифенилфталидикарбоновой кислоты (табл. 1).

Синтез поли-*m*-карбораниленгидразида на основе дигидразида терефталевой кислоты. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,388 г (0,002 моля) дигидразида терефталевой кислоты в 20 мл гексаметилфосфорамида при непрерывном перемешивании и температуре -5° добавляли 0,468 мл (0,0021 моля) дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и продолжали реакцию в течение 1 часа. Раствор переносили в воду, полученный волокнистый продукт тщательно промывали водой от солянокислого пиридина, затем спиртом от воды и сушили при $70-80^\circ/15$ мм. Выход полигидразида 0,77 г (100%), $\eta_{sp} = 0,36$ (ДМФА); молекулярный вес 29 400 (светорассеяние).

Все остальные полигидразиды были синтезированы аналогичным путем.

Циклодегидратация поли-*m*-карбораниленгидразидов в полифосфорной кислоте. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, вводом для подачи аргона и хлоркальциевой трубкой. К 0,5 г (0,0001 моля) поли-*m*-карбораниленгидразида на основе дигидразида *n,n'*-дифенилоксидикарбоновой кислоты с $\eta_{sp} = 0,90$ дЛ/г добавляли 10 г ПФК, реакцию проводили при $40-50^\circ$ в течение 5 час., при $50-60^\circ$ в течение 25 час. и при $60-70^\circ$ в течение 10 час. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу переносили в воду, выпавший поли-1,3,4-оксадиазол отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили при 70° в течение 0,5 часа. Полимер — желтое волокнистое вещество, растворимое в амидных растворителях, диметилсульфоксида. Выход полимера 95%, $\eta_{sp} = 0,75$ (ДМФА).

Найдено, %: С 48,12; Н 4,60; В 23,74; N 12,66. $C_{18}H_{18}B_{10}N_4O_5$. Вычислено, %: С 49,51; Н 4,12; В 24,80; N 12,83.

Аналогично проводили циклодегидратацию всех поли-*m*-карбораниленгидразидов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Green, N. Mayes, J. Macromol. Sci., A1, 135, 1967.
2. В. В. Коршак, И. Г. Сарышвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 36, 2068, 1967.
3. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3113, 3135, 1964.
4. S. Rapett, B. B. Schaeffer, A. P. Grey, T. L. Heying, J. Polymer Sci., A-1, 1623, 1966.
5. J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., B2, 109, 1966.
6. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарышвили, З. М. Фролова, Г. С. Больдин, Л. С. Батурина, Высокомолек. соед., Б10, 584, 1968.
7. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 462.
8. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес, Высокомолек. соед., А13, 1517, 1971.
9. Д. Р. Тур, Диссертация, 1970.
10. D. Grafstein, J. Dvogak, Inorg. Chem., 2, 1128, 1963.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.