

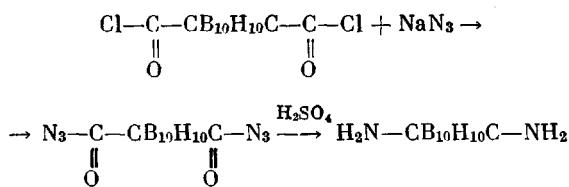
ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ 1,7-(*m*-КАРБОРАНИЛЕН)ДИАМИНА

B. V. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина

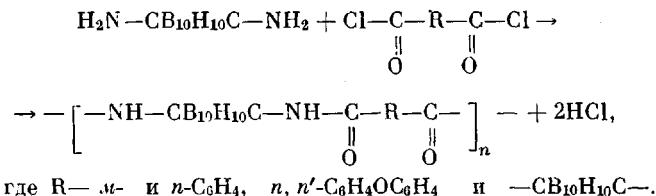
В последние годы резко повысился интерес к синтезу бифункциональных производных карборанов, которые можно использовать для синтеза теплостойких полимеров. Однако до настоящего времени сравнительно малоизученными оказались диаминопроизводные карборанов, методы синтеза которых ограничены из-за неустойчивости *o*- и *m*-карборановых ядер к действию веществ основного характера.

Настоящая работа посвящена синтезу 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и полиамидов на его основе.

1,7-(*m*-Карборанилен)диамин получали из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты по следующей схеме:



Полученный диамин — светлый порошок с т.пл. 212° (по термомеханической кривой), хорошо растворим в органических растворителях. На основе этого диамина поликонденсацией с дихлорангидридами ароматических кислот в растворе были синтезированы полиамиды



Было изучено влияние на молекулярную массу образующихся полиамидов природы растворителя, температуры и длительности реакции, концентрация и соотношение исходных веществ. В качестве растворителей использовали диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид, пиридин, тетрагидрофuran, N-метил-2-пирролидон и толуол. Полиамиды с наибольшими молекулярными массами были получены в растворе в толуоле при концентрации исходных веществ 0,4 моль/л и мольном соотношении дихлорангидрида: 1,7-(*m*-карборанилен)диамин, равном 1,05 : 1.

Поликонденсацию в растворе в толуоле проводили при комнатной температуре в течение 2 час. в присутствии акцептора HCl (триэтиламин) или в кипящем толуоле без акцептора.

Все полиамиды, полученные на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина, являются неплавкими светлыми порошками, хорошо растворимыми в ацетоне и растворителях амидного типа. Следует отметить, что последние разрушают полученные полиамиды даже при комнатной температуре. Например, приведенная вязкость полимера, синтезированного из 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты, в ДМФА изменяется в течение 24 час. от 0,43 до 0,19, а в N-метил-2-пирролидоне — от 0,43 до 0,39. Свойства полиамидов на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина приведены в таблице.

ИК-спектры синтезированных полиамидов содержат полосы поглощения, характерные для NH- (3400 см⁻¹) и CO-групп (1650 см⁻¹). Полоса

Вязкость и состав полiamидов

$$-\left[-\text{NH}-\overset{\text{25}}{\text{C}}\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{NH}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{R}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\right]_n-$$

R	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ в N-метил- 2-пирролидо- не	Элементный состав *, %			
		C	H	B	N
$-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$	0,12	18,01 19,44	5,92 5,98	54,91 58,38	7,95 7,56
$n\text{-C}_6\text{H}_4$	0,93	38,52 39,44	5,41 5,30	33,69 35,53	8,58 9,20
$m\text{-C}_6\text{H}_4$	0,22	38,39 39,44	5,65 5,30	31,65 35,53	9,13 9,20
$n,n'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$	0,33	49,80 48,45	5,60 5,08	24,26 27,28	6,19 7,07

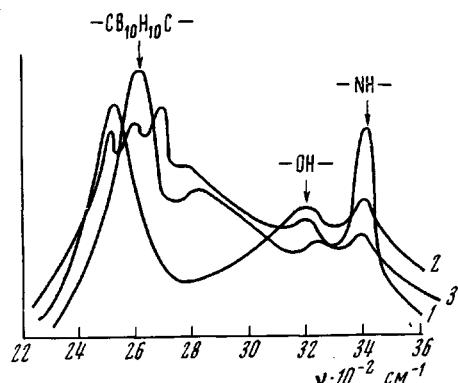
* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

поглощения, относящаяся к колебаниям карборанового ядра (2600 см^{-1}), почти у всех полiamидов сдвигается в область 2500 см^{-1} (рисунок), и появляется полоса поглощения 3200 см^{-1} (колебания OH-группы). Это является признаком превращения *m*-карборанового ядра в анион дикарбаундекаборана [1].

Следует отметить, что смещение полосы поглощения, характеризующей карборановое ядро, наиболее сильно происходит в полiamиде, синтезированном на основе дихлорангидрида 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты (рисунок, спектр 3), а в полiamиде на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты *m*-карборановое ядро практически не изменяется. По-видимому, это явление связано с различной реакционной способностью дихлорангидридов, которая, как было установлено в [2, 3], уменьшается в следующем порядке: дихлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты $>$ дихлорангидрид терефталевой кислоты $>$ дихлорангидрид 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты. Чем более активен дихлорангидрид, тем быстрее он взаимодействует с 1,7-(*m*-карборанилен)диамином и тем меньше образующиеся макромолекулы полiamida находятся в реакционной смеси вместе с еще не вступившими в реакцию диамином и триэтиламином, которые, вероятно, и вызывают превращение *m*-карборанового ядра в полiamиде в анион дикарбаундекаборана.

Частичным превращением карборанового ядра в анион дикарбаундекаборана можно, очевидно, объяснить расхождение между найденным и вычисленным содержанием элементов в полiamидах.

По термостойкости полiamиды, полученные на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и различных дихлорангидридов, аналогичны полiamи-



ИК-спектры полiamидов $-\left[-\text{NH}-\overset{\text{25}}{\text{C}}\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{NH}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{R}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\right]_n-$ с $\text{R}=-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$ (1), $n\text{-C}_6\text{H}_4$ (2) и $n,n'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$ (3)

дам, синтезированным из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и различных ароматических диаминов [1]. Они также начинают изменяться на воздухе при $\sim 200^\circ$ и практически не теряют в весе при нагревании в инертной атмосфере до 900° .

Экспериментальная часть

Синтез 1,7-(*m*-карборанилен)диамина. К 5 г дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты в 30 мл сухого толуола в токе аргона добавляли при перемешивании 10 г NaN_3 , активированного 95%-ным гидразином (1 мл). Реакционную смесь перемешивали при кипении 4 часа, избыток NaN_3 отфильтровывали и от фильтрата отгоняли растворитель. К полученному остатку в токе аргона добавляли 15 мл конц. H_2SO_4 и перемешивая смесь нагревали при $50-60^\circ$ 2 часа. Затем реакционную смесь выливали в ледяную воду, подщелачивали до нейтральной реакции и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили MgSO_4 и отгоняли растворитель. Твердый остаток возгоняли при $90^\circ/1-3$ мм в течение 3 час. Получено 1,73 г белого порошкообразного диамина (53% от теоретич.); т. пл. 212° , молекулярный вес $M = 168$ (эбуллиоскопически в хлороформе); вычисленный $M = 174$.

Найдено, %: C 14,17; H 7,92; B 62,34; N 16,20. $\text{C}_2\text{H}_{14}\text{B}_{10}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 13,78; H 8,09; B 62,05; N 16,01.

Синтез полиамида на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты в присутствии акцептора HCl. К раствору 0,3 г 1,7-(*m*-карборанилен)диамина в 2,5 мл сухого толуола в токе аргона при перемешивании добавляли 0,53 мл очищенного и высушенного триэтиламина и приливали раствор 0,39 г дихлорангидрида терефталевой кислоты в 1 мл толуола. Добавление дихлорангидрида без растворителя приводит к понижению молекулярной массы образующегося полимера. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 часа. Выпавший полимер промывали толуолом, сушили, отмывали водой от солянокислого триэтиламина до отрицательной пробы на Cl и сушили в вакууме. Полимер — белый порошок с $\eta_{\text{пп}}^{25} = 0,93$ (в N-метил-2-пирролидоне), выход 0,36 г (63% от теоретич.).

Поликонденсацию 1,7-(*m*-карборанилен)диамина с дихлорангидридами изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот проводили аналогичным образом.

Синтез полиамида на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты в присутствии акцептора HCl. К раствору 0,3 г 1,7-(*m*-карборанилен)диамина в 3 мл сухого толуола в токе аргона при перемешивании добавляли 0,53 г дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и 0,53 мл очищенного и высушенного триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре. Выпавший солянокислый триэтиламин отфильтровывали, от фильтрата отгоняли в вакууме водоструйного насоса растворитель, и полученный белый порошкообразный полимер выдерживали 2 часа при $90^\circ/1-3$ мм для удаления не вступивших в реакцию исходных веществ. Выход полимера — 0,17 г (27% от теоретич.) $\eta_{\text{пп}}^{25} = 0,08$ (в N-метил-2-пирролидоне).

Синтез полиамида на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты без акцептора HCl. К раствору 0,3 г 1,7-(*m*-карборанилен)диамина в 2,5 мл сухого толуола прибавляли раствор 0,39 г дихлорангидрида терефталевой кислоты в 1 мл толуола. Реакционную смесь кипятили в токе аргона до прекращения выделения HCl. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали толуолом и сушили в вакууме. Получено 0,42 г (78%) белого порошка с $\eta_{\text{пп}}^{25} = 0,18$ (N-метил-2-пирролидон).

Синтез полиамида на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты без акцептора HCl. К раствору 0,4 г 1,7-(*m*-карборанилен)диамина в 4 мл сухого толуола прибавляли 0,71 г дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную смесь кипятили в токе аргона до прекращения выделения HCl. Затем от раствора отгоняли растворитель в вакууме водоструйного насоса и полученный полимер выдерживали 2 часа при $90^\circ/1-3$ мм для удаления не вступивших в реакцию исходных веществ. Выход полимера 0,63 г (74% от теоретич.), $\eta_{\text{пп}}^{25} = 0,12$ (в N-метил-2-пирролидоне).

Выводы

1. Получен и охарактеризован 1,7-(*m*-карборанилен)диамин.
2. Синтезированы и охарактеризованы полиамиды на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и дихлорангидридов терефталевой, изофталевой, 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой и *m*-карборандикарбоновой кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес, Высокомолек. соед., А13, 1517, 1971.
2. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 894, 1972.
3. Л. Г. Комарова, Диссертация, 1970.

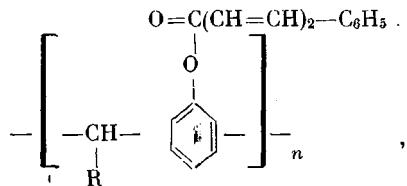
УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ СТИРОЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Г. А. Воскобойник, Ю. И. Федоров, Г. М. Чернова,
Т. Г. Бирюкова, Э. Б. Соболева, А. В. Рябов*

В настоящее время интенсивно ведутся работы по синтезу и применению полимерных светочувствительных негативных соединений, обладающих высоким разрешением (до 1000 линий/мм) для воспроизведения травленых конфигураций в микроэлектронике, оптике, точном машиностроении и т. д. [1, 2].

Ниже приведены результаты исследования продуктов конденсации фенола и α -нафтоля с альдегидами от C_4 до C_{10} , этифицированных хлорангидридом стиролакриловой кислоты



где R — H, алкил, арил; $n = 4 - 6$.

Необходимость синтеза широкого ряда соединений связана с изменением их свойств в зависимости от основы олигомера, а именно, растворимости в органических растворителях, термоустойчивости, пленкообразования, адгезии к подложкам и т. п.

Синтез проводили в несколько стадий. Поликонденсацию фенолов с альдегидами осуществляли в кислой среде, а α -нафтола — в щелочной [3].

Стиролакриловую кислоту синтезировали из малоновой кислоты и коричного альдегида в среде сухого пиридина [4]. Дважды перекристаллизованная из метанола стиролакриловая кислота имела т. пл. 164°. Действием на кислоту хлористого тионила получали хлорангидрид стиролакриловой кислоты с т. пл. 47° (перекристаллизация из петролейного эфира) [5].

Этерификацию продуктов конденсации полученным хлорангидридом проводили в среде пиридина при 60° в течение 4 час. с момента добавления хлорангидрида [6].

О степени этерификации судили по изменению содержания гидроксильных групп в этерифицированных продуктах по сравнению с исходными. Количество гидроксильных групп определяли методом Верлея [3].

Экспериментальные данные соответствуют 70—100% этерификации исследуемых соединений. Полученные результаты находятся в соответствии с ИК-спектрами, по которым судили о наличии OH-групп в диапазоне 3500—3300 cm^{-1} .

Молекулярные веса анализируемых олигомеров находятся в пределах 1000—1500.

Идентификацию синтезированных эфиров стиролакриловой кислоты и продуктов конденсации и качественные изменения, происходящие с ними в процессе фотолитического воздействия, оценивали методами ИК- и УФ-спектроскопии.