

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 8

УДК 541.64:542.954

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИ-*o*- ОКСИАМИДЫ И ИХ ПОЛИЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ

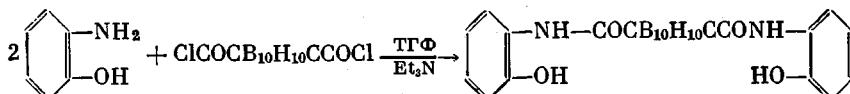
*Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. А. Сурикова,
Г. М. Цейтлин*

Неравновесной низкотемпературной поликонденсацией в растворе в смеси ТГФ – пиридин (1 : 1) синтезированы неописанные ранее *m*-карборансодержащие поли-*o*-оксиамиды – поли-[4,4'-диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамидо)-арилы] (арил : дифенилпропан, дифенилметан, дифенилсульфон и дифенилоксид), представляющие собой аморфные, неплавкие вещества, растворимые в амидных растворителях, пиридине, ТГФ. Потери в весе при нагревании вышеизложенных полиоксиамидов в инертной атмосфере до 900° составляют 10%, коксовый остаток при нагревании на воздухе ~70%. Термической циклизацией *m*-карборансодержащие поли-*o*-оксиамиды превращаются в полибензоксазолы с частичным разрушением *m*-карборанового ядра.

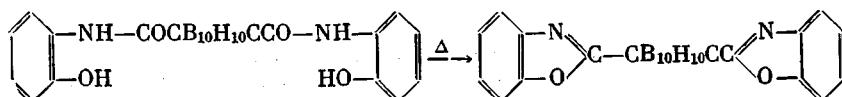
Данная работа посвящена синтезу и исследованию неописанных ранее *m*-карборансодержащих ароматических поли-*o*-оксиамидов, представляющих определенный интерес ввиду возможности создания на их основе полибензоксазолов, которые являются одними из самых термостойких полигетероариленов [1].

Цель работы – выяснение возможности синтеза полибензоксазолов, содержащих *m*-карборановые ядра непосредственно у бензоксазольных циклов. Получить эти полимеры мы пытались, применяя как одностадийные, так и двухстадийные методы синтеза полиазолов.

Однако нам не удалось получить полибензоксазолы одностадийным методом в расплаве или в полифосфорной кислоте, исходя из *m*-карборандикарбоновой кислоты или ее производных (эфир, хлорангидрид) и диоксида амина. Поэтому мы обратились к наиболее распространенному для синтеза гетероциклических полимеров двухстадийному методу, начав с синтеза неописанного ранее 1,7-бис-(*o*-оксифениленамид)-*m*-карборандикарбоновой кислоты, который является модельным соединением для *m*-карборансодержащих полиоксиамидов. Это соединение было получено по схеме



Его структуру подтверждают данные элементного анализа, молекулярный вес и ИК-спектр (рис. 1, спектр 2). Термическая циклодегидратация 1,7-бис-(*o*-оксифениленамид)-*m*-карборандикарбоновой кислоты при 220–230°/1 тор в течение 4 час. приводит к получению 1,7-бис-(бензоксазолил)-*m*-карборана, являющегося моделью *m*-карборансодержащих полибензоксазолов



О завершении циклизации свидетельствует исчезновение амидных полос (1680 , 1520 – 1550 и 3100 – 3400 cm^{-1}) в ИК-спектре зациклизованного продукта (рис. 1, спектр 3) по сравнению с ИК-спектром исходного бисоксиамида (рис. 1, спектр 2) и наличие полос 930 – 950 , 1020 , 1245 , 1580

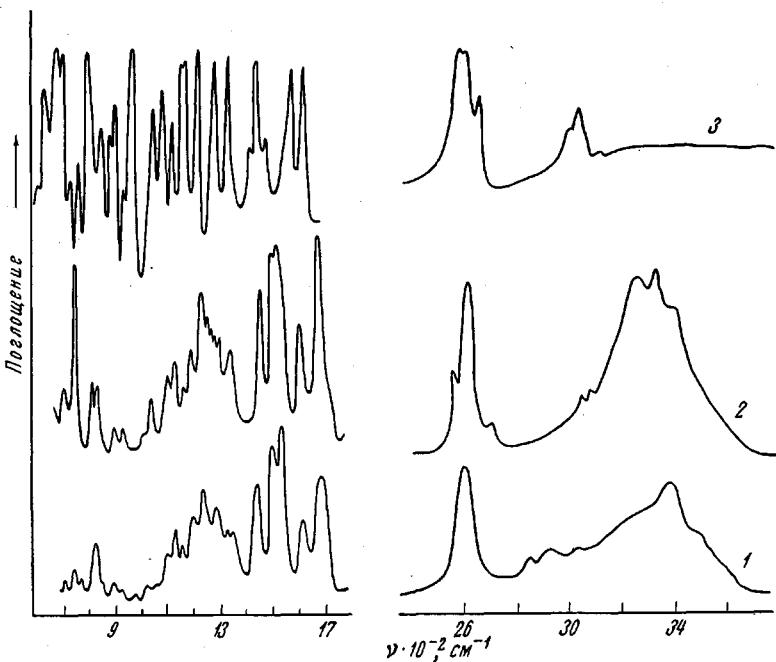
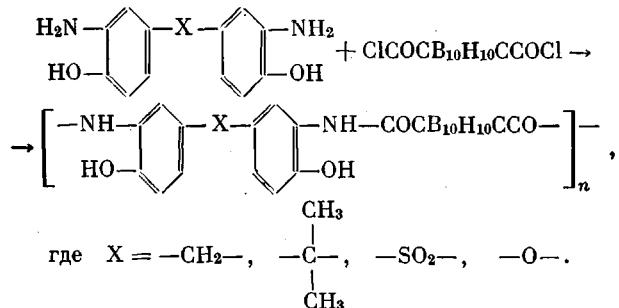


Рис. 1. ИК-спектры полиоксиамида I (1), 1,7-бис-(*o*-оксифениленамид)-*m*-карборандикарбоновой кислоты (2) и 1,7-бис-(бензоксазолил)-*m*-карборана (3)

и 1620 cm^{-1} , присущих бензоксазольному циклу [2, 3]. Молекулярный вес и данные элементного анализа находятся в полном соответствии со структурой 1,7-бис-(бензоксазолил)-*m*-карборана.

Таким образом, успешная циклодегидратация модельного бисоксиамида, содержащего *m*-карборановое ядро, в соответствующий бензоксазол давала основание надеяться, что нам удастся провести циклодегидратацию и в полимерных *m*-карборанодержащих *o*-оксиамидах. Неописанные ранее *m*-карборанодержащие ароматические полиоксиамиды были синтезированы методом неравновесной низкотемпературной поликонденсации по схеме



Учитывая то обстоятельство, что природа исходных веществ, в частности использование *o*-замещенных нуклеофилов, накладывает отпечаток на

ход низкотемпературной поликонденсации по сравнению с получением обычных полиамидов [4], а бор вносит свою специфику в синтез последних [5], мы изучили некоторые закономерности образования *m*-карборансодержащих поли-*o*-оксиамидов. Условия синтеза были исследованы на примере взаимодействия 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилметана и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с образованием поли-[4,4'-диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамида)-дифенилметана] (полимер I).

Ранее [5] было установлено, что обычно применяемые для синтеза полииамидов и полиоксиамидов амидные растворители оказались непригодными для получения *m*-карборансодержащих высокомолекулярных полииамидов. Было показано, что наиболее высокомолекулярные ароматические карборансодержащие полииамиды получаются в растворе в ТГФ и хлороформе [5]. Эти растворители оказались непригодными для синтеза *m*-карборансодержащих полиоксиамидов, так как в них не растворялись исходные бис-*o*-аминофенолы. Поэтому для синтеза вышеуказанных полиоксиамидов мы использовали смеси ТГФ с различными растворителями (таблица).

Таким образом, лучшим растворителем для синтеза поли-[4,4'-диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамида)-дифенилметана] оказалась смесь ТГФ — пиридин в соотношении 1 : 1. Эта смесь растворителей и была использована для синтеза всех *m*-карборансодержащих полиоксиамидов. Только в этой смеси удается получить полностью растворимые и достаточно высокомолекулярные полиоксиамиды. Учитывая высокую активность дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и, как следствие, возможную его дезактивацию из-за вступления в побочные реакции и нарушение первоначального соотношения исходных веществ, мы синтезировали поли-[4,4'-диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамида)-дифенилметан], используя небольшой избыток дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты (0,05 моля) по сравнению с исходным диоксидамином.

При исследовании зависимости $\eta_{\text{пр}}$ поли-[4,4'-диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамида)-дифенилметана] от суммарной концентрации исходных веществ оказалось, что молекулярный вес полимера растет с увеличением концентрации от 0,2 до 0,6 моль/л (рис. 2, кривая 1). При более высоких концентрациях образуются нерастворимые в органических растворителях полимеры. Было найдено, что полиоксамид I с наибольшим молекулярным весом получается при поликонденсации в растворе смеси ТГФ — пиридин (соотношение 1 : 1) при комнатной температуре в течение 1–2 час. и суммарной концентрации мономеров 0,6 моль/л (рис. 2). В этих условиях были получены все *m*-карборансодержащие поли-*o*-оксиамиды, представляющие собой аморфные, неразмягчающиеся, волокнистые или порошкообразные слабо окрашенные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, МП, пиридине, ТГФ.

Строение всех *m*-карборансодержащих полиоксиамидов подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами полимеров и модельного 1,7-бис-(*o*-оксифениленамида)-*m*-карборандикарбоновой кислоты (рис. 1), которые характеризуются наличием сильного поглощения в области 3400–3100 cm^{-1} (валентные колебания связи OH и NH-групп) и 1700–1660 cm^{-1} (амид I) и 1550–1520 cm^{-1} (амид II).

**Влияние природы растворителя и
акцептора HCl на поли-[4,4'-
диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамида)-ди-
фенилметан]**

Растворитель *	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ dl/g (0,5%-ный раствор в МП)
ТГФ — пиридин (1:1)	0,8
ТГФ — МП (1:1)	0,1
ТГФ — ТМС (1:1) (акцептор МП)	0,09
ТГФ (акцептор ТБА)	0,12
Пиридин	0,4
ТМС (акцептор ТЭА)	0,21
ТМС (акцептор МП)	0,1

* ТМС — тетраметиленсульфон, МП — N-метил-2-пирролидон, ТБА — трибутиламин, ТЭА — триэтиламин.

По термомеханическим кривым, все полученные полиоксиамиды являются неплавкими веществами.

Изучение термоокислительной деструкции полиоксиамидов методом динамического термогравиметрического анализа (рис. 3) показало, что вес

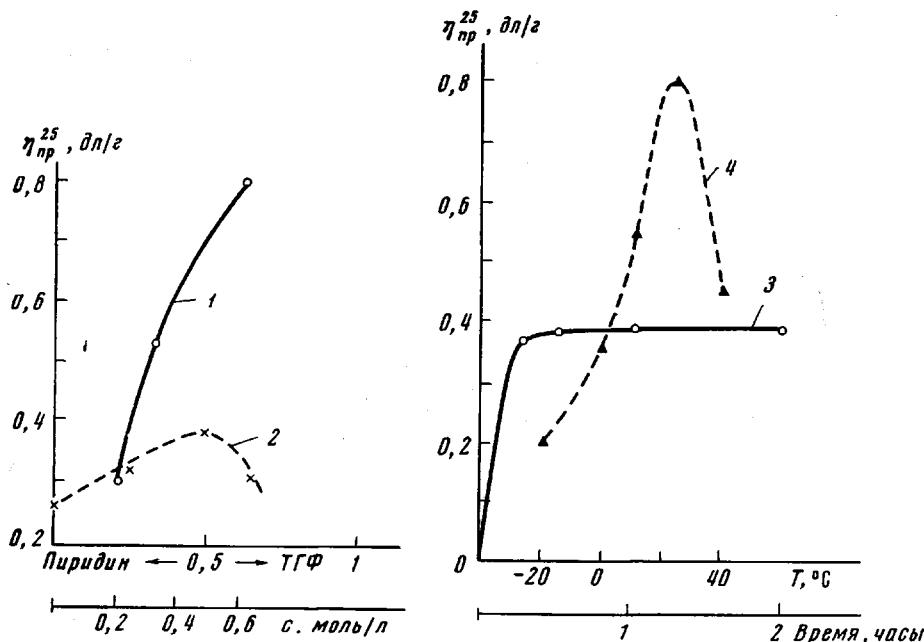


Рис. 2. Зависимость η_{sp}^{25} полиоксиамида I в МП от суммарной концентрации мономеров (1); соотношения ТГФ – пиридина (2); продолжительности реакции (3) и от температуры (4)

полимеров начинает уменьшаться при 100° . Это связано с удалением адсорбционной влаги (содержание влаги по Фишеру в полимере I составляет 3,08%) и далее с выделением воды в процессе превращения полиоксиамида в соответствующий полибензоксазол. Увеличение в весе *m*-карборансодержащих полиоксиамидов после 250° , по-видимому, происходит за счет взаимодействия этих полимеров с влагой воздуха и водой, выделяющейся при циклизации. Аналогичное взаимодействие наблюдалось при нагревании на воздухе *m*-карборансодержащих полiamидов [6].

Остаток после нагревания полимеров на воздухе до 700° составляет по весу $\sim 70\%$ (от первоначального веса полимера) и, судя по содержанию бора ($\sim 28,8\%$), в основном со-

Рис. 3. Кривые ТГА полиоксиамида I при нагревании на воздухе (1) и в инертной атмосфере (2) и продукта циклизации I при 360° (3). Скорость нагревания 4,5 град/мин

стоит из борного ангидрида, хотя в нем содержится $\sim 8\%$ водорода и $\sim 1,5\%$.

В инертной атмосфере вес полиоксиамида I изменяется очень незначительно. Потеря в весе, достигнув $\sim 10\%$ от первоначального веса при

300°, сохраняется при этом уровне до 900°. Эти потери связаны с удалением адсорбированной влаги и с циклодегидратацией, протекающей в полимере с заметной скоростью, начиная с 250–300°. Следует отметить, что теоретически вычисленная потеря в весе за счет удаления всей воды,

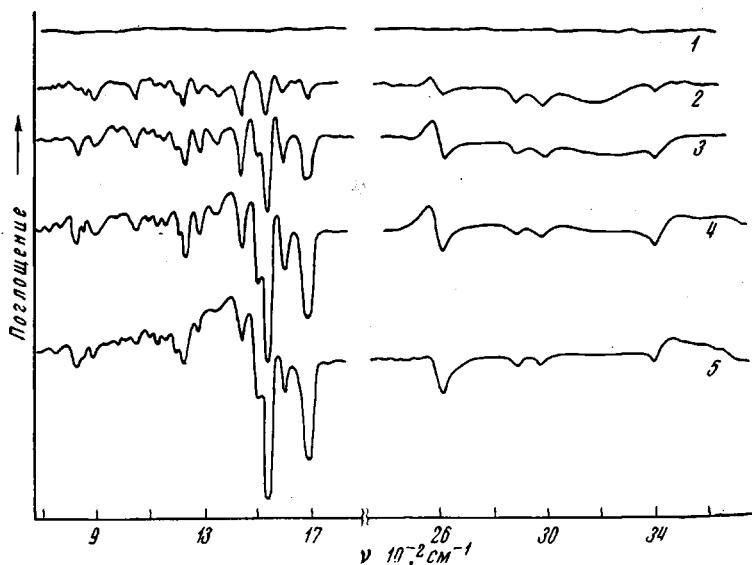


Рис. 4. Дифференциальный ИК-спектр пленки полиоксиамида I исходной (1) и прогретой последовательно в вакууме 10^{-3} torr при 200 (2), 240 (3), 280 (4) и 350° (5) (в луч сравнения помещена пленка исходного полимера)

выделившейся при полной циклизации, составляет $-8,46\%$. Образование бензоксазольных циклов при нагревании *m*-карборансодержащих полиоксиамидов подтверждается ИК-спектрами термообработанных пленок и порошков этих полимеров.

На рис. 4 приведен дифференциальный ИК-спектр полимера. В качестве образца в спектрометр помещали пленку, полученную из 6%-ного раствора полиоксиамида I в ТГФ поливом на пластинку KBr и прогретую в вакууме 10^{-3} torr при постоянном повышении температуры, а в луч сравнения — пленку исходного полимера одинаковой толщины. Спектры пленок до нагревания одной из них полностью компенсируются (рис. 4, спектр 1). Полосы, интенсивность которых уменьшается в прогретом полимере, выписывают вниз, а полосы, соответствующие колебаниям вновь появившихся структурных единиц, — вверх. Как видно из рис. 4, в спектре появляются полосы $1575, 1480$ и 1620 cm^{-1} , которые можно отнести к колебаниям бензоксазольного цикла, и исчезают амидные полосы $1680, 1550$ – 1520 и 3400 cm^{-1} . Однако наряду с циклизацией идет и разрушение *m*-карборанового ядра, так как в ИК-спектре появляется полоса $\sim 2560\text{ cm}^{-1}$, характеризующая анион дикарбаундекаборана. Разрушение *m*-карборанового ядра подтверждается также наличием борной кислоты в водной вытяжке термообработанных образцов полимера, отитрованных 0,1 н. NaOH.

Следует отметить, что, по данным ИК-спектроскопии, процесс циклодегидратации в *m*-карборансодержащих полиоксиамидах, начинающийся при $\sim 250^\circ$, всегда сопровождается разрушением *m*-карборансодержащей группировки, причем скорость последнего процесса значительно увеличивается с повышением температуры циклодегидратации. Процесс циклизации завершается в основном при 360° , о чем свидетельствует практически полное исчезновение амидных полос при 1680 и 3400 cm^{-1} в ИК-спектре

термообработанного полиоксиамида I и появление полос 930, 1020, 1480, 1580 и 1620 см^{-1} , присущих бензоксазольному циклу.

Продукты, получающиеся в результате термической циклодегидратации *m*-карборансодержащих поли-*o*-оксиамидов, представляют собой волокнистые или порошкообразные вещества, нерастворимые в органических растворителях и серной кислоте и практически не отличающиеся по термостойкости от исходных полиоксиамидов (рис. 3, кривая 3).

Безуспешными оказались попытки превратить *m*-карборансодержащие полиоксиамиды в соответствующие полибензоксазолы методом химической циклодегидратации в полифосфорной кислоте. При проведении реакции в течение 40 час. при 40–70°, при 160–180° в течение 18 час. структура исходного полиоксиамида, судя по его ИК-спектру, остается без изменения, причем в последнем случае η_{pr} полимера увеличивается вдвое (с 0,3 до 0,67 дL/g). Дальнейшее повышение температуры неизменно ведет к интенсивному разрушению *m*-карборанового ядра, сопровождающемуся очень незначительной циклизацией.

Таким образом, как в случае химической, так и в случае термической полициклодегидратации процессы разрушения *m*-карборановой группировки *m*-карборансодержащих полиоксиамидов сопутствуют процессу образования бензоксазольного цикла.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Дихлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты получали по методике [7], выход 86,3%, т. кип. 105–106°/4 тор., n_D^{25} 1,543 (лит. данные: т. кип. 86°/0,5 тор.; n_D^{25} 1,542 [7]). 4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилметан перекристаллизовывали из водного метанола, т. пл. 224–225° (соответствует данным [8]). 4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилпропан перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 249–250° (лит. данные: 248–250° [8]). 4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилсульфон очищали по методике [9]; т. пл. соответствует [9] и равна 231–232°. 4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилоксид кристаллизовали из водного этанола; т. пл. 193,5–195° (лит. данные: 199–200° [9]). *o*-Аминофенол перекристаллизовывали из этанола; т. пл. 174–175° (лит. данные: 175,5–177° [10]).

Модельные соединения. 1,7-Бис-(*o*-оксифениленамида)-*m*-карборандикарбоновой кислоты получали из *o*-аминофенола и дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты в инертной атмосфере при комнатной температуре. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и хлоркальциевой трубкой, загружали 1,86 г *o*-аминофенола, 30 мл сухого ТГФ и 2,13 мл свежеперегнанного ТЭА. К полученному раствору при перемешивании добавляли по каплям 1,71 мл (2,07 г) дихлорангидрида. Выпавший осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывали и промывали ТГФ. Из фильтрата удаляли растворитель, а оставшееся масло обрабатывали слабой соляной кислотой, образовавшийся при этом твердый темный осадок растворяли в метаноле, кипятили с углем и высаживали водой. Выделяющиеся при этом белые игольчатые кристаллы перекристаллизовывали из водного этанола. Выход 1,7 г (45,0%), т. пл. 225–227°. Молекулярный вес, определенный криоскопически в диоксане, равен 440 (вычислено 414). Найдено, %: С 46,12; 46,37; Н 5,52; 5,58; В 26,20; 26,29; N 6,46; 6,38. $C_{16}H_{22}B_{10}N_2O_4$. Вычислено, %: С 46,40; 5,36; В 26,10; N 6,76. 1,7-Бис-(бензоксазолил)-*m*-карборан получали термической циклодегидратацией в вакууме бис-(*o*-оксифениленамида)-*m*-карборандикарбоновой кислоты. В конденсационную пробирку загружали 0,284 г амида, тщательно продували аргоном, нагревали в течение 2 час. до 220°/1 тор. и выдерживали еще 2 часа при 220–230°/1–2 тор. 1,7-Бис-(бензоксазолил)-*m*-карборан возгоняется по мере образования в виде бесцветных иголочек. Выход 0,172 г (60,7%), т. пл. после повторной возгонки 161–162,5°, молекулярный вес, определенный криоскопически в этаноле, 380 (вычислено 378).

Найдено, %: С 50,91; 50,71; Н 5,17; 5,16; В 28,48; 28,47; N 7,60; 7,40. $C_{16}H_{18}B_{10}N_2O_2$. Вычислено, %: С 50,80; Н 4,77; В 28,60; N 7,42.

Полимеры. Поли-4,4'-диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамидо)-дифенилметан получали следующим образом. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,308 г 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилметана в 2 мл ТГФ и 2 мл пиридина при комнатной температуре добавляют по каплям 0,3 мл (0,364 г) дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную массу перемешивают при этой температуре в течение 2 час. и выливают в подкисленную солянокислой воду. Высаженный волокнистый полимер тщательно промывают сначала подкисленной, а затем чистой водой для удаления солянокислого пиридина и непрореагировавших исходных веществ и сушат при 70–80°. Выход полимера 0,57 г (~100%). Он растворим в МП, ДМФА, ДМСО, пиридине, ТГФ. $\eta_{\text{pr}}^{25}=0,80$ (для 0,5%-ного раствора в МП).

Найдено, %: C 47,11; H 5,37; В 25,44; N 6,61. C₁₇H₂₂B₁₀N₂O₄. Вычислено, %:
C 47,80; H 5,17; В 25,35; N 6,58.

Остальные полиоксиамиды были получены аналогичным образом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, E. Empsey, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1513, 1967.
2. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandido, Spectrochim. Acta, 19, 1885, 1963.
3. А. П. Симонов, В. П. Базов, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Сб. Кислородсодержащие гетероциклы, «Зинатне», 1970, стр. 292.
4. А. Я. Якубович, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, Докл. АН СССР, 194, 116, 1970.
5. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., A12, 1866, 1970.
6. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1557, 1972.
7. D. Grafstein, J. Dvorak, Inorgan. Chem., 2, 1128, 1963.
8. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Высокомолек. соед., 8, 1599, 1966.
9. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., A9, 1973, 1967.
10. Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович, В. П. Базов, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Химия гетероциклич. соед., 1967, № 2, 215.