

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1975

УДК 541.64:547.244

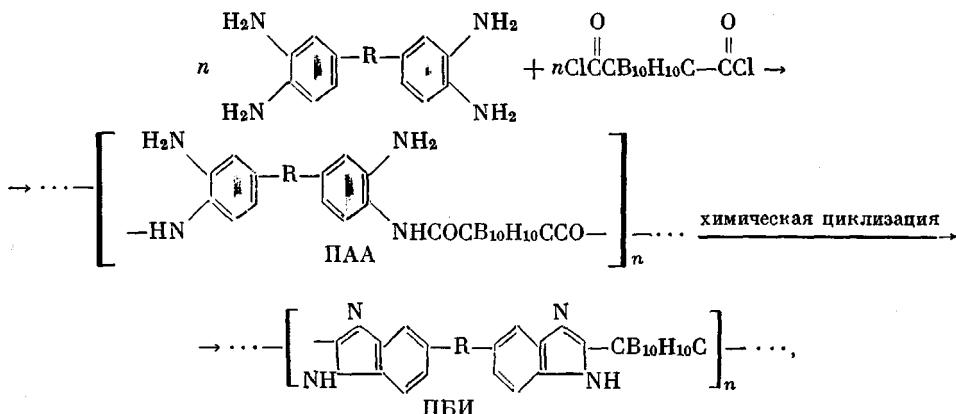
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

*B. B. Коршак, B. B. Вагин, A. A. Изынцев,
H. И. Бекасова*

Химической циклизацией *m*-карборансодержащих полиаминоамидов (ПАА) с использованием в качестве циклодегидратирующих реагентов комплекса N-метил-2-пирролидон – серный ангидрид или эфиров полифосфорной кислоты получены новые *m*-карборансодержащие полибензимидазолы (ПБИ). Исследованы растворимость, термо- и теплостойкость, устойчивость к действию химических реагентов полученных *m*-карборансодержащих ПАА и ПБИ.

Ранее было показано [1], что полициклоцендеснацией в расплаве 3,3'-диаминонаптилина с дифениловым эфиром *m*-карборандикарбоновой кислоты образуются низкомолекулярные *m*-карборансодержащие полибензимидазолы (ПБИ).

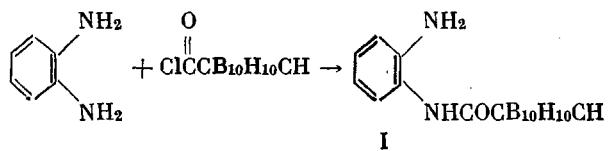
Данная работа посвящена синтезу и исследованию высокомолекулярных ПБИ, полученных в две стадии с выделением промежуточных преполимеров – полиаминоамидов (ПАА) с их последующей химической циклодегидратацией



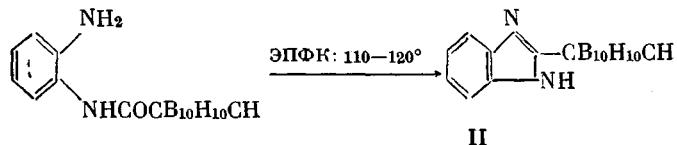
где $\text{R} = -\text{O}-; -\text{CH}_2-; -\text{SO}_2-; -$.

Синтез *m*-карборансодержащих ПАА был осуществлен и описан нами ранее [2–5]. Поскольку полициклоцендеснатрация ПАА может быть осложнена побочными процессами структурирования и диффузионными процессами, нам казалось целесообразным проводить подбор условий циклизации *m*-карборансодержащих ПАА параллельно с циклизацией модельных соединений.

С этой целью был синтезирован *o*-аминоанилид *m*-карборанмонокарбоновой кислоты по схеме



Наиболее хорошие результаты по химической циклодегидратации *o*-аминоанилида были получены в эфирах полифосфорной кислоты (ЭПФК) [6]. При использовании этого циклодегидратирующего агента был получен 2-(*m*-карборанил)бензимидазол с выходом ~90%



Элементный состав и ИК-спектры полученных продуктов I и II подтверждают их строение.

В связи с этим химическую циклизацию *m*-карборансодержащих ПАА в ПБИ проводили в ЭПФК при 110–120° в течение 10–15 час. Следует отметить, что характеристические вязкости ПБИ, образующихся при этой циклодегидратации, были несколько ниже значений $[\eta]$ исходных ПАА.

Результаты исследований полученных карборансодержащих ПБИ приведены в таблице. Элементный состав *m*-карборансодержащих ПБИ, синтезированных химической циклодегидратацией, близок к расчетному.

Для подтверждения структуры *m*-карборансодержащих ПБИ исследовали ИК-спектры модельного соединения – 2-(*m*-карборанил)бензимидазола и продукта циклизации *m*-карборансодержащего ПАА. Следует отметить, что полосы поглощения модельного и полимерного соединений практически совпадают, но в *m*-карборансодержащем ПБИ остается слабоинтенсивная полоса при 1680 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний групп CO (полоса амид I), свидетельствующая о неполноте химической циклизации. Кроме этого происходит смещение полосы B–H от 2620 до 2580 cm^{-1} , что указывает на частичное разрушение *m*-карборановых ядер в процессе поликликлодегидратации.

Полученные *m*-карборансодержащие ПБИ представляют собой светлокоричневые порошкообразные вещества, аморфные по данным рентгеноструктурного анализа, растворимые в концентрированной серной кислоте, амидных растворителях и ДМСО. Из амидных растворов этих полимеров получены прочные прозрачные пленки.

На основании данных таблицы можно отметить, что *m*-карборансодержащие ПБИ имеют лучшую растворимость, чем полностью ароматические полифениленбензимидазолы, синтезированные Фогелем и Марвелом [7].

В ряду синтезированных *m*-карборансодержащих ПБИ лучшей растворимостью обладает ПБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира; ПБИ на основе 3,3'-диаминобензидина является труднорастворимым полимером, так как растворяется только в серной кислоте и при нагревании в N-МП. По данным термомеханических испытаний *m*-карборансодержащие ПБИ не размягчаются при нагревании до 600°.

Из рисунка видно, что термостойкость *m*-карборансодержащих ПБИ в инертной атмосфере выше, чем на воздухе, а коксовый остаток составляет 85–90% от первоначального веса.

При изотермическом нагревании на воздухе при 350° в течение 10 час. *m*-карборансодержащие ПБИ теряют в весе от 3 до 20% в зависимости от строения исходного тетрамина.

Свойства *λ*-карборансодержащих ПАА и полученных из них ПБИ

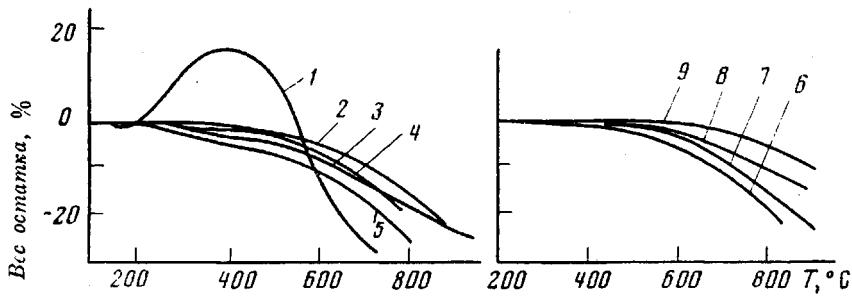
R	Обозна- чение	$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$ дл/г	Растворимость *				Элементный состав полимеров, %								Коксовый остаток при 800°, %	
			H_2SO_4	ДМФ	N-МП	ДМСО	вычислено				найдено					
							C	H	B	N	C	H	B	N		
-O-	ПАА-1	1,40	p	p	p	p	45,13	5,23	24,41	13,12	45,02	5,28	25,65	12,78	63,0	
-O-	ПБИ-1	1,20	p	p	p	p	49,20	4,65	27,70	14,35	50,43	4,86	26,81	14,79	78,0	
-CH ₂ -	ПАА-2	0,68	p	p	p	p	48,28	5,66	25,44	13,25	48,12	5,19	25,23	12,81	65,0	
-CH ₂ -	ПБИ-2	0,50	p	n	p	p	52,61	5,15	27,81	14,43	52,94	5,58	27,12	13,26	80,0	
-SO ₂ -	ПАА-3	0,95	p	p	p	p	40,51	4,64	22,75	11,81	39,96	5,10	22,99	11,34	60,0	
-SO ₂ -	ПБИ-3	0,80	p	p	p	p	43,80	4,17	24,58	12,78	44,34	4,85	23,76	11,92	75,0	
-	ПАА-4	0,70	p	p	p	p	46,83	5,37	26,36	13,65	45,29	5,73	27,72	10,96	70,0	
-	ПБИ-4	0,52	p	n	p.n	n	51,27	4,82	28,81	15,08	52,88	4,34	27,49	15,64	83,0	

* p — растворим на холода; p.n — растворим при нагревании; n — нерастворим; N-МП — N-метилпирролидон.

При сравнении термических свойств *m*-карборансодержащих ПБИ можно видеть, что они имеют достаточно близкие температуры начала разложения и величины коксовых остатков после нагревания до 800°, а их термостойкость при длительном нагревании при 350° на воздухе падает в ряду значений R в исходных тетраминах с мостиковыми группами (таблица): $\rightarrow\text{CH}_2\rightarrow\text{O}\rightarrow\text{SO}_2$.

Кроме химической циклизации *m*-карборансодержащих ПАА в ПБИ, нами был проведен ряд опытов по термической циклодегидратации указанных ПАА в виде мелко измельченных порошков или тонких пленок при различных температурах.

Было обнаружено, что циклизация *m*-карборансодержащих ПАА протекает в более мягких условиях, если их брать в виде тонких пленок ($\approx 25 \text{ мкм}$). Термообработка порошкообразных ПАА при 350° в течение



Кривые ТГА *m*-карборансодержащих полимеров:

1 — ПАА-1, 2, 7 — ПБИ-4, 3, 9 — ПБИ-2, 4, 6, 8 — ПБИ-1, 5 — ПБИ-3. Кривые сняты при скорости нагревания 4,5 град./мин. на воздухе (1—7) и в аргоне (8, 9)

15–20 час. не приводит к полной циклизации. В ИК-спектре термообработанного порошкообразного полимера присутствует полоса поглощения при 1680 см^{-1} (полоса амид I), которая указывает на незавершенность процесса циклодегидратации.

Термическая циклизация *m*-карборансодержащих ПАА в виде тонких пленок происходит практически полностью уже при 300°, так как полоса 1680 см^{-1} почти совсем исчезает.

Следует отметить также, что по данным ИК-спектроскопии при термической циклодегидратации *m*-карборансодержащих ПАА происходит, наряду с образованием бензимидазольных циклов, частичное разрушение *m*-карборановых циклов. Кроме того, термическая циклодегидратация *m*-карборансодержащих ПАА сопровождается потерей растворимости полимеров.

Оказалось, что *m*-карборансодержащие ПАА и ПБИ весьма устойчивы к воздействию кипящей воды в течение 30 час., но при действии других химических реагентов проявляется различие в свойствах ПАА и ПБИ. Так, при действии концентрированной соляной кислоты при 140° падение вязкостных характеристик ПАА превышает падение вязкостных характеристик соответствующих ПБИ, что, возможно, связано со склонностью амидной связи к кислому гидролизу [8]. Значительно менее устойчивы ПАА и ПБИ к действию концентрированной щелочи при нагревании. Очевидно, причиной быстрой деструкции данных полимеров является не только склонность амидной связи к щелочному гидролизу, но и нестойкость *m*-карборанового ядра к щелочным агентам. Аналогичное явление наблюдается в случае карборансодержащих полиамидов [9]. В ИК-спектрах ПАА и ПБИ, обработанных 30%-ным раствором NaOH при 120° в течение 3 час., наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения связей ВН *m*-карборанового ядра и смещение ее в область 2550 см^{-1} . При нагревании в ДМФ и N-МП *m*-карборансодержащие ПБИ обладают также большей устойчивостью, чем соответствующие ПАА.

Синтез *o*-аминоанилида *m*-карборамонокарбоновой кислоты. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,1 моля *o*-фенилендиамина в 120 мл ТГФ при -10° прибавляли раствор 0,05 моля свежеперегнанного трибутиламина и 0,05 моля хлорангидрида *m*-карборамонокарбоновой кислоты в 30 мл ТГФ. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 10 час. Далее отгоняли ТГФ, и полученный осадок промывали водой и гексаном. Белые кристаллы *o*-аминоанилида *m*-карборамонокарбоновой кислоты перекристаллизовывали из СCl₄ и сушили. Выход - 80% от теоретич.; т. пл. 132-133,5°.

Найдено, %: C 38,92; H 6,61; N 9,96; В 38,68. C₉H₁₈B₁₀N₂O. Вычислено, %: C 38,83; H 6,47; N 10,09, В 38,83.

Синтез 2-(*m*-карборанил)бензимидазола. К 0,78 г (0,003 моля) *o*-аминоанилида *m*-карборамонокарбоновой кислоты добавляли 20 г ЭПФК и нагревали при перемешивании в токе аргона при 110-120° в течение 6 час. После охлаждения раствора до комнатной температуры реакционную массу выливали в разбавленный водный раствор щелочи, выпавший осадок отфильтровывали, промывали многократно водой и сушили при 120°. Полученный продукт сублимировали в вакууме 1-2 тор при 250-280°. Выход - 90% от теоретич.; т. пл. 286-288°.

Найдено, %: C 41,74; H 6,21; N 10,90; В 41,66. C₉H₁₈B₁₀N₂. Вычислено %: C 41,55; H 6,14; N 10,76; В 41,55.

Синтез *m*-карборансодержащих ПАА. Синтез приведен в работах [2-5]. Условия циклизации *m*-карборансодержащих ПАА и ПБИ, выход и свойства приведены в таблице и в тексте.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Green, N. Mayes, J. Macromol. Sci., A1, 135, 1967.
2. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 210, 110, 1973.
3. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, Докл. АН СССР, 212, 638, 1973.
4. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., B15, 6, 1973.
5. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., A16, 718, 1974.
6. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т. III, «Мир», 1970, стр. 146.
7. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
8. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Ж. общ. химии, 14, 974, 1944.
9. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1557, 1972.