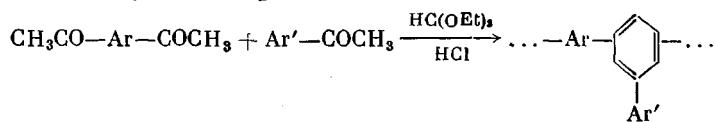


УДК 541.64:547.244

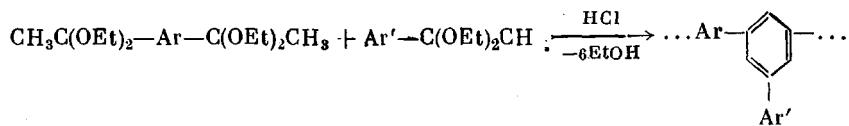
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
4,4'-ДИАЦЕТИЛДИБЕНЗИЛ- И 4-АЦЕТИЛБЕНЗИЛКАРБОРАНОВ*Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л.,
Калинин В. Н., Захаркин Л. И.*

Поликонденсацией в растворе в бензоле в присутствии сухого HCl в качестве катализатора с последующей термообработкой образующихся форполимеров синтезированы карбрансодержащие полимеры на основе 4-ацетил-бензил- и 4,4'-диацетилдibenзил-*o*-, *m*- и *n*-карбранов и различных ди- и моноацетилароматических соединений или их этилкеталей. Изучены термо- и теплостойкость полученных полимеров.

Одним из перспективных методов синтеза полимеров полифениленового типа является полициклоконденсацияmono- и диацетилароматических соединений или их этилкеталей, когда на первой стадии в растворе в бензоле образуются форполимеры с относительно низкой среднечисленной молекулярной массой и активными концевыми ацетильными или кетальными группами [1–3]. Схематически первую стадию обоих процессов можно изобразить следующим образом:



или



При этом следует учитывать, что процесс не является однозначным, поскольку наряду с бензольными кольцами могут образовываться «дефектные» дипноевые (β -метилхалконовые), поливиниловые и полициклополиленовые фрагменты [3].

Полученные форполимеры при нагревании способны превращаться в трехмерные полимеры, обладающие высокой тепло- и термостойкостью.

В настоящей работе предполагалось применить вышеуказанные методы для синтеза карбрансодержащих полимеров полифениленового типа путем использования по крайней мере одного карбрансодержащего ацетилароматического мономера. В работе были использованы мономеры, содержащие в своем составе *o*-, *m*- и *n*-карбрановые ядра. Это позволило бы выяснить характер влияния изомерии карбранового ядра на свойства синтезированных полимеров при условии, что шарнирные $-\text{CH}_2-$ группы не будут «скрадывать» этот эффект.

В работе были использованы 4,4'-диацетилдibenзил-*o*-, *m*- и *n*-карбраны. Синтез указанных ацетилов был разработан ранее [4] и основан на реакции ацетилирования по Фриделю-Крафтсу соответствующих дibenзил- и монобензилкарбранов, получаемых в свою очередь конденсацией натриевых производных карбранов с хлористым бензилом.

В настоящей работе наряду с ацетильными соединениями также были использованы их этилкетали [2]. Жидкие карборановые кетали применяли без выделения индивидуального вещества, так как они чувствительны к нагреванию при перегонке.

Прежде всего необходимо было выяснить характер циклообразования в процессе синтеза карборансодержащего полимера. С этой целью в качест-

Таблица 1

Полимеры на основе диацетилбензил-*o*-, *m*- или *n*-карборанов (ДА) или их этилкеталей (ДК)

Поли- мер, №	Исходные мономеры *		Время синте- за, мин.	Содер- жание В **, %	Форполимеры ***		Деформация таблетки трехмерного полими- ра ****	
	ди-функци- циональ- ный	моно- функцио- нальный			η_{sp} (в CHCl_3 при 20°), дл/г	M_n (эбулио- скопиче- ски в CHCl_3)	250°	450°
1	<i>o</i> -ДА	Отсутствует	40	26,67	0,07	—	0	15
				28,95				
2		Ацетофенон	70	22,92	0,10	2800	8	10
				22,79				
3		4-Ацетилбензил- <i>o</i> - карборан	80	29,60	0,10	4600	8	16
				34,34				
4	<i>o</i> -ДК	Этилкеталь ацето- фенона	20	21,98	0,07	1800	—	—
				22,79				
5		Этилкеталь 4-аце- тилбензил- <i>o</i> - карборана	10	31,49	0,10	4400	—	—
				34,34				
6	<i>m</i> -ДА	Отсутствует	40	26,09	0,10	—	0	0
				28,95				
7		Ацетофенон	25	22,19	0,07	1400	5	6
				22,79				
8		4-Ацетилбензил- <i>m</i> - карборан	30	32,57	0,08	2200	—	—
				34,34				
9	<i>m</i> -ДК	Этилкеталь аце- тофенона	40	22,05	0,06	1100	10	27
				22,79				
10		Этилкеталь 4-ацетилбензил- <i>m</i> - карборана	40	31,58	0,07	1900	5	28
				34,34				
11	<i>n</i> -ДА	Отсутствует	40	25,16	0,10	—	0	2
				28,95				
12		Ацетофенон	30	22,65	0,10	2700	0	2
				22,79				
13		4-Ацетилбензил- <i>n</i> - карборан	35	28,56	0,12	3400	0	0
				34,34				

* Мольное соотношение 1:1.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено для элементарного звена.

*** Количественная растворимость в толуоле во всех случаях >200 г/л.

**** По данным испытаний на пластометре ПП-1.

ве модельной реакции нами была использована реакция циклоконденсации этилкетала 4-ацетилбензил-*o*-карборана.

Как было показано ранее [5, 6], при циклоконденсации кетала ацетофенона, моделирующей синтез полифенилена, основным продуктом (~80%) является 1,3,5-трифенилбензол. Другие продукты конденсации, например дипнон, 1,3,5,7-тетрафенилциклооктатетраен, образуются в небольших количествах. Реакцию циклоконденсации кетала 4-ацетилбензил-

o-карборана проводили в тех же условиях [5]. В результате конденсации образовывался смолообразный продукт, разделить который перекристаллизацией, адсорбционной и препаративной тонкослойной хроматографией на индивидуальные компоненты нам не удалось. После отделения от исходного кетала продукт имел $\bar{M}_n=1000$ (\bar{M}_n соответствующего тримера 775). По данным ГПХ он представлял собой гамму продуктов, в числе которых, по-видимому, содержится и желаемый циклотример.

Исходя из приведенных данных, а также с учетом ранее приведенных работ [6, 7], можно сказать, что в структуре карборансодержащих полимеров на основе диацетилбензилкарборанов наряду с 1,3,5-замещенными бензольными ядрами будут образовываться дипноевые, а также линейные и циклические поливиниловые фрагменты, т. е. полимеры будут представлять собой явно выраженный тип разнозвездных полимеров.

В табл. 1 приведены характеристики карборансодержащих полимеров, синтезированных на основе 4,4'-диацетилдибензил-*o*-, *m*- и *n*-карборана с различнымиmonoацетильными соединениями или их этилкеталами.

Время синтеза полимеров выбирали таким образом, чтобы избежать гелеобразования.

В ИК-спектрах полученных форполимеров наблюдается полоса 880 см^{-1} , которую следует отнести к 1,3,5-замещенному бензольному кольцу. Полосы 1660 и 1220 см^{-1} подтверждают, что полимер содержит «дефектные» дипноевые фрагменты [7]. Помимо ацетильных групп ($\nu_{\text{C}-\text{O}}=1680 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах содержится также небольшое число кетальных концевых групп (триплет 1060 , 1120 и 1150 см^{-1}).

В полимере на основе 4,4'-диацетилдибензил-*o*-карборана и ацетофенона появляются интенсивная полоса 705 см^{-1} и полоса 760 см^{-1} , характеризующие колебания С—Н фенильного радикала, что подтверждает факт совместной поликонденсации и полициклоконденсации 4,4'-диацетилдибензил-*o*-карборана с ацетофеноном [8, 9].

Все синтезированные форполимеры обладают высокой растворимостью в ряде органических растворителей (хлороформе, толуоле, циклогексаноне, хлорбензоле, диоксане, ацетоне, ТГФ, бензоле и др.), причем в хлороформе концентрация раствора может быть более 20%.

Как видно из табл. 1, форполимеры обладают невысокой среднечисленной молекулярной массой ($\bar{M}_n=1100$ – 4600) и невысокой приведенной вязкостью. Однако при фракционировании форполимеров, ранее синтезированных этим методом и с теми же характеристиками, была выделена фракция с $\bar{M}_w=115\,000$ [10].

Проведенные термомеханические исследования показали, что температура размягчения форполимеров лежит в области 150 – 220° , т. е. в том интервале температур, когда не происходит заметного взаимодействия концевых групп. Это открывает возможность формования изделий из форполимера до момента образования сетчатой структуры.

Полученные форполимеры при 400 – 450° в инертной атмосфере в течение 4 час. или в процессе прессования при нагревании до 400 – 450° превращаются в неплавкие и нерастворимые трехмерные полимеры. При этом в ИК-спектре конечных продуктов полностью исчезают полосы 1060 , 1120 , 1150 и 1680 см^{-1} , соответствующие колебаниям концевых кетальных и ацетильных групп. Это свидетельствует о том, что при отверждении происходит дальнейшее взаимодействие концевых групп с образованием полимера сетчатой структуры, а также, по-видимому, их разложение при высоких температурах. В ИК-спектре отсутствуют полосы 1660 и 1220 см^{-1} , характеризующие дипноевые структуры, и в то же время повышается интенсивность полосы 880 см^{-1} (С—Н-связи 1,3,5-замещенного бензольного кольца).

Термообработанные полимеры обладают высокой термостойкостью (рис. 1). По данным ТГА, при температуре 400° (на воздухе) происходит увеличение веса до 18%, что связано с присоединением кислорода воздуха

и частичной заменой связи В—Н на связь В—О в карборановом ядре [11, 12]. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1000° заметной потери в весе не наблюдается. Высокой термостойкостью отличаются по-

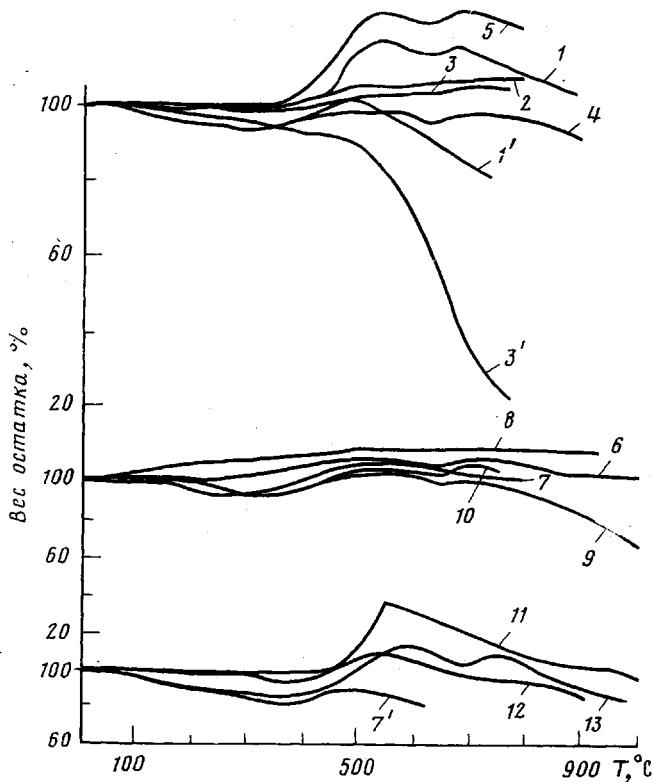


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе для полимеров 1–13 (табл. 1); 1', 3' и 7' – соответствуют номерам полимеров в табл. 2

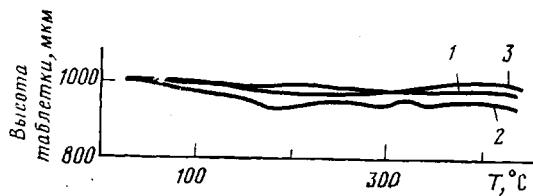


Рис. 2. Термомеханические кривые, полученные на пластометре конечных полимеров на основе ацетофенона и диацетилдибензил-*o*- (1), *m*- (2) и *n*-карборанов (3)

лимеры, содержащие карборановое ядро в главной цепи, потеря в весе при 800° на воздухе составляет лишь 17%.

В условиях изотермического ТГА полимеры с карборановыми фрагментами в главной цепи при 700° в течение 7–8 час. практически не теряют в весе.

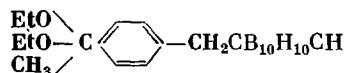
Теплостойкость синтезированных полимеров была оценена по термомеханическим кривым (рис. 2), снятым на плоскостном пластометре, для таблеток, полученных путем прессования форполимеров при температуре 450°. Полученные данные (при выборочных температурах испытаний) приведены в табл. 1 и 2. Оказалось, что большинство полимеров обладают

высокой теплостойкостью, практически не деформируясь при нагревании до 450°.

Следует отметить, что растворимость и термостойкость синтезированных полимеров практически мало зависит от того, на основе какого из изомеров карборана они получены. Такой эффект можно объяснить тем, что шарнирные метиленовые мостики вследствие своих конформационных свойств нивелируют влияние изомерии карборанового ядра.

Таблица 2

Полимеры на основе этилкеталей ацетилбензилкарборанов
(КАБ) общей формулы



Поли- мер, №	Исходные мономеры			Время синте- за, мин.	Форполимеры			Деформация таблетки трехмерного полимера, % **	
	дифункциональ- ный	моно- функцио- нальный	мольное соотно- шение		содер- жание В *, %	$\eta_{\text{пр}}$ (в CHCl_3 при 20°), dL/g	\bar{M}_n (эбулио- скопиче- ски) в CHCl_3	250°	450°
1	Этилкеталь <i>n</i> -диацетил- бензола	<i>o</i> -КАБ	1:1	30	17,14 28,13	0,10	9000	0	0
2	То же	То же	1:1,5	40	16,43 28,13	0,10	2500	—	—
3	Этилкеталь 4,4'-дикацетил- дифенила	»	1:1	20	22,56 23,48	0,10	1400	3	3
4	То же	»	1:1,5	30	13,93 23,48	0,08	2300	—	—
5	Этилкеталь 4,4'-дикацетил- дифенилме- тана	»	1:1	25	15,89 23,62	0,08	3200	—	—
6	То же	»	1:1,5	40	17,36 23,62	0,06	2500	—	—
7	<i>n</i> -Диацетил- бензол	<i>n</i> -АБ ***	1:1	20	22,76 28,15	0,07	3100	0	0

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено для элементарного звена.

** По измерениям на пластометре ПП-1.

*** *n*-Ацетилбензилкарборан.

Далее была получена серия полимеров, содержащих карборановые фрагменты в боковой цепи. С этой целью синтезированы форполимеры на основе кетала 4-ацетилбензил-*o*-карборана с различными кеталами диацетиларomaticских соединений и 4-ацетилбензил-*n*-карборана с *n*-диацетилбензолом, свойства которых приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, форполимеры, так же как и в предыдущем случае, обладают относительно невысокой приведенной вязкостью и невысокой \bar{M}_n . Все синтезированные форполимеры хорошо растворимы в органических растворителях. Следует отметить, что состав форполимеров отличается, судя по содержанию бора, от состава исходной смеси.

Синтезированные форполимеры (табл. 2, полимеры 1—7) были отверждены при 400—450° в инертной атмосфере.

Судя по потере растворимости при отверждении форполимеры полностью превращаются в трехмерные полимеры (табл. 1 и 2).

По данным ТГА, на воздухе отверженные полимеры (рис. 1) начинают терять вес в интервале 550—600°.

Таким образом, введение карборанового ядра в боковую цепь полифенилена также приводит к повышению термостойкости по сравнению с аналогичным полимером, не содержащим карборанового ядра [2], однако этот эффект меньше, чем у полимеров на основе диацетилдибензилкарборанов.

Исходные вещества *. Моно- и диацетилбензил-*o*-, *m*- и *n*-карбораны получали ацетилированием дibenзил- и бензилкарборанов по реакции Фриделя-Крафтса [4].

Этилкетали 4-ацетилбензилкарборанов получали по реакции Кляйзена [13] обработкой ацетилбензилкарборанов этилортогоформиатом.

Этилкетали диацетилкарборанилкетонов, представляющие собой вязкие жидкости, получали обрабатывая диацетильное соединение 1–2 молями этилортогоформиата с последующей отгонкой при 50° и 1–2 тор от летучей части.

4-Ацетилбензил-*o*-карборан – белое кристаллическое вещество с т. пл. 69–70,5° (лит. данные [4] – 70–71°).

4-Ацетилбензил-*m*-карборан – белое кристаллическое вещество, т. пл. 84–85,5° (лит. данные [4] – 84–85,5°).

4-Ацетилбензил-*n*-карборан – белое кристаллическое вещество, т. пл. 100–102° (лит. данные [4] – 100–102,5°).

1,2-Бис-(4-ацетилбензил)-*o*-карборан – белое кристаллическое вещество, т. пл. 133–135° (лит. данные [4] – 133–135°).

1,7-Бис-(4-ацетилбензил)-*m*-карборан – белое кристаллическое вещество, т. пл. 106–108° (лит. данные [4] – 106–108°).

1,12-Бис-(4-ацетилбензил)-*n*-карборан – белое кристаллическое вещество, т. пл. 178,5–180,5° (лит. данные [4] – 178,5–180,5°).

Этиловый кеталь 4-ацетилбензил-*o*-карборана – бесцветное вязкое вещество, n_D^{24} 1,5658. Найдено, %: С 51,57; Н 8,12; В 31,08. Вычислено для $C_{15}H_{30}B_{10}O_2$, %: С 51,40; Н 8,62; В 30,86.

Этиловый кеталь 4-ацетилбензил-*m*-карборана – бесцветное вязкое вещество, n_D^{24} 1,5393. Найдено, %: С 51,06; Н 8,78; В 30,53. Вычислено для $C_{15}H_{30}B_{10}O_2$, %: С 51,40; Н 8,62; В 30,86.

Получение форполимеров проводили по следующей общей методике. Исходные мономеры растворяли в колбе в сухом бензоле (концентрация ацетильных или кетальных групп 1 г-экв/л) и при 15–20° пропускали ток сухого HCl. Реакцию прекращали через определенное время (табл. 1 и 2) и форполимер осаждали этиловым спиртом. Выход форполимеров 60–70%. Форполимеры промывали на фильтре водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 60°.

Синтез трехмерных полимеров. Форполимеры термообрабатывали в конденсационных пробирках в инертной атмосфере 4 часа при 450° или прессовали при температуре 400–500° и давлении ~1500–2000 кГ/см².

Динамический ТГА проводили на дериватографе при скорости подъема температуры 4,5 град/мин.

\bar{M}_n определяли на эбулиоскопе (эбулиометре) ЭП-68.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10.

Термомеханические кривые неотверженных полимеров снимали на приборе Цетлина, а трехмерных – на плоскостном пластометре ПП-1 (при $P_{уд}=200$ кГ/см²).

ГПХ осуществляли на приборе «Waters» в растворе сухого ТГФ при комнатной температуре и скорости подачи растворителя 5 см³/5 мин.

Авторы благодарят Д. Д. Новикова за проведение ГПХ.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев, Докл. АН СССР, 208, 1360, 1973.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Высокомолек. соед., A16, 497, 1974.
3. M. M. Teplyakov, V. P. Tschebotarjow, Acta chim. (Budapest), 81, 281, 1974.
4. В. Н. Калинин, М. М. Тепляков, Ц. Л. Гелашвили, А. М. Савицкий, В. М. Дмитриев, Л. И. Захаркин, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 236, 367, 1977.
5. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. А. Ли, В. М. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1091.
6. Б. В. Розынов, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1602.
7. М. В. Шишкова, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. В. Коршак. Высокомолек. соед., A17, 1510, 1975.
8. S. Sandroni, F. Geiss, Z. analyt. Chem., 220, 321, 1966.

* В экспериментальной части работы принимали участие С. Н. Комаров и М. И. Иванов.

9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 117, 190, 202.
 10. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Д. М. Каакуридзе, М. М. Тепляков, Высокомолек. соед., Б17, 909, 1975.
 11. J. Green, N. Mayes, J. Macromolec. Sci., A1, 185, 1967.
 12. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Т. Н. Балыкова, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Ж. общ. химии, 43, 2258, 1973.
 13. H. Adkins, G. J. Pfeiffer, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1048, 1931.
-

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYMERS BASED
ON 4, 4'-DIACETYLDIBENZYL AND 4-ACETYLBENZYL CARBORANES

*Korshak V. V., Teplyakov M. M., Gelashvili Tz. L., Kalinin V. N.,
Zakharkin L. I.*

Summary

Carborane-containing polymers have been synthesized from 4-acetylbenzyl and 4,4'-diacetyldibenzyl-*o*-, *m*- and *p*-carboranes and various di- and mono-acetylaromatic compounds and their ethyl ketals. The reaction was carried out by polycondensation in benzene solution with dry HCl catalyst with subsequent heating of the prepolymers formed. The thermostability and heat-resistance of the polymers synthesized were studied.
