

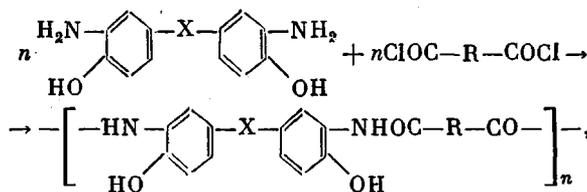
УДК 541.64:543.422.3

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ  
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСИАМИДОВ МЕТОДОМ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Бекасова Н. И., Кориак В. В., Сурикова М. А.,  
Комарова Л. И., Волошина И. Ю.*

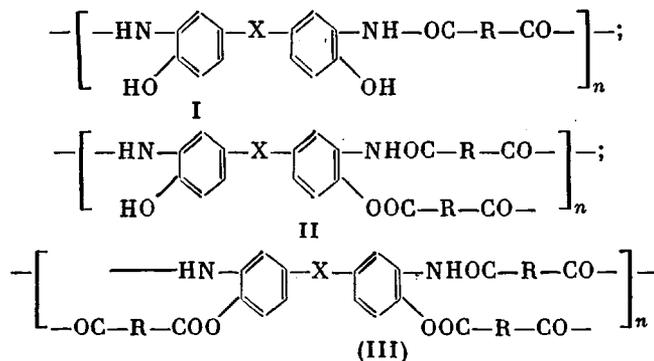
Методом ИК-спектроскопии количественно оценена разноразветвленность *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов, синтезированных неравновесной поликонденсацией дихлорангидридов *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот и бис-(*o*-аминофенолов) в различных условиях. Количественную оценку проводили по полосам поглощения  $1760\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$  сложноэфирной связи) и  $2600\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{BH}}$  в карборановом ядре, внутренний стандарт). Показано, что в состав макромолекулы полиоксиамидов, полученных в различных условиях, могут входить звенья линейной (А) и разветвленной (Б) структур:  $-\left[-\text{A}-\right]_n-\left[-\text{B}-\right]_m-$ , где соотношение  $n : m$  изменяется от 1 : 0 до 0 : 1.

Ранее мы сообщили [1, 2] о синтезе и свойствах *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов, полученных низкотемпературной поликонденсацией в растворе по схеме



где  $R = \text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$ ,  $\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}$ ;  $X = \text{CH}_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ .

В неравновесной поликонденсации с дихлорангидридами *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот бис-(*o*-аминофенолы) способны в большей или меньшей степени проявлять функциональность, равную 2, 3, 4 и, как следствие, образовывать разноразветвленные по своей структуре полимеры, состоящие из звеньев следующего строения:



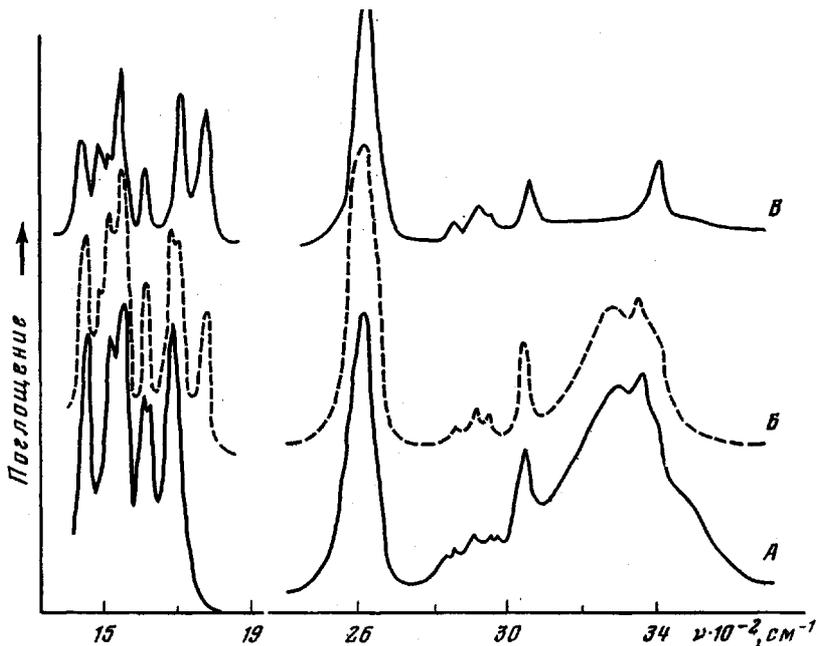
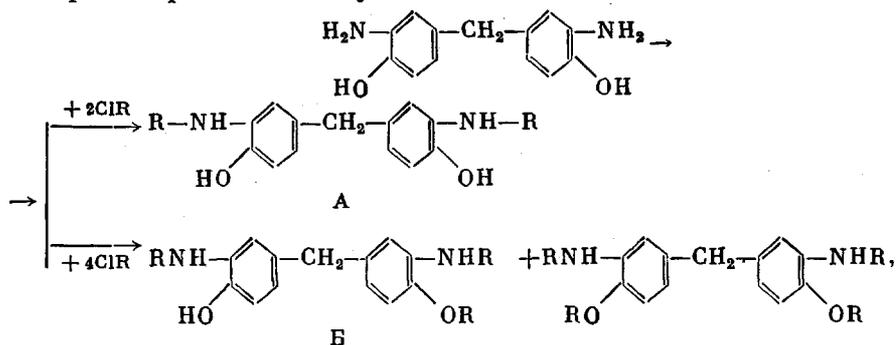


Рис. 1. ИК-спектры модельных соединений А, Б и В

Реализация этих возможностей на практике и образование конкретных структур полимеров во многом зависят от условий синтеза.

Структура полимеров (линейные, разветвленные, сшитые), полученных в различных условиях, была определена с помощью ИК-спектроскопии, поскольку различие в строении их находит отражение в их ИК-спектрах. Действительно, если ацилирование протекает лишь по  $\text{NH}_2$ -группам бис-(*o*-аминофенола), то в спектре синтезированных полиоксиамидов наблюдаются полосы поглощения  $1680 \text{ см}^{-1}$  (амид I),  $1520\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$  (амид II) и  $3100\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{NH}$ - и  $\text{OH}$ -групп). Если ацилированию подвергаются также и  $\text{OH}$ -группы бис-(*o*-аминофенола), то в спектре разветвленных полимеров наряду с амидными полосами поглощения появляются полосы, по которым легко судить о присутствии в полимере сложноэфирной связи (полоса  $1760 \text{ см}^{-1}$  характеризует валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирной группы). Кроме того, уменьшается интенсивность полосы  $3300 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{OH}$ -группы), которая при замещении всех гидроксильных групп должна исчезнуть совсем. Особенно четко это видно на спектрах модельных соединений — бис-(4,4'-окси-3,3'-*m*-карбораниламино)дифенилметана (А), 4-окси-4'-*m*-карборанилаэфира-3,3'-*m*-карбораниламино-дифенилметана (Б) и бис-(4,4'-*m*-карборанилаэфира-3,3'-*m*-карбораниламино)дифенилметана (В) (рис. 1), которые впервые были получены нами по схеме



где  $\text{R}=\text{HCB}_{10}\text{H}_7\text{CO}$ .

Соединение А получено с выходом ~90% в присутствии избытка бис-(*o*-аминофенола), соединения Б и В — при указанном на схеме соотношении реагентов с выходами 65 и 15% соответственно. Свойства полученных хроматографически чистых соединений приведены в табл. 1.

Для количественной оценки разноразности полимеров использовали смеси модельных соединений А:В в различном мольном соотношении в виде таблеток с КВг. Количественную оценку проводили по полосам поглощения  $1760\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$  сложноэфирной связи) и  $2600\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}}$  в карборановом ядре, внутренний стандарт). С изменением концентрации тех или иных групп в смеси меняются оптические плотности соответствующих

Таблица 1

Модельные соединения

Структура	Выход, %	$T^{\circ}\text{пл}$	M*	Элементный анализ, %*				Растворимость** в								
				С	В	Н	N	диоксане	метаноле	ацетоне	ТГФ	ТХЭ	бензоле	хлороформе	диэтиловом эфире	петролейном эфире
А	94	305–308	—	40,03	6,09	37,51	5,08	+	±	±	+	—	—	—	—	—
				40,30	6,13	37,75	5,04									
Б	65	198–202	—	507,9	39,97	6,00	37,90	4,90	+	+	+	+	—	—	—	—
				700***	35,87	6,13	44,34	3,79								
В	15	161–164	—	741,3	36,15	6,16	44,65	3,64	+	+	+	+	+	+	+	+
				1000****	35,64	5,98	43,79	3,77								
				911,6	33,82	6,28	47,19	2,93								
					33,84	6,25	47,21	2,96								
				32,94	5,97	47,48	3,07									

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено. \*\* Соединение растворимо (+), частично растворимо (±), нерастворимо (—) при комнатной температуре. \*\*\* Криоскопия в диоксане. \*\*\*\* Эбуллиоскопия в бензоле.

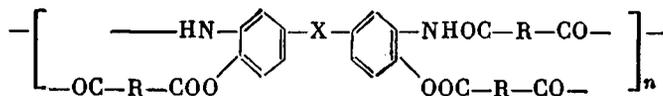
полос поглощения в ИК-спектре, что позволяет построить калибровочные графики зависимости  $D_{\text{COO}}/D_{\text{NH}} - c_{\text{COO}}/c_{\text{NH}}$ .

Определив соотношение оптических плотностей  $D_{\text{COO}}/D_{\text{NH}}$  в ИК-спектре любого полученного полиоксамида, по калибровочному графику можно узнать количественное соотношение сложноэфирных и карборановых фрагментов в цепях его макромолекул.

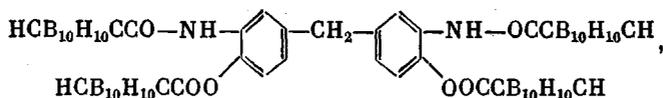
По-видимому, эти данные не могут претендовать на очень большую точность ввиду того, что для количественной оценки полимерных структур градуировочные графики строили по смесям мономерных соединений, а также ввиду частичного наложения полос поглощения  $1760$  и  $1720\text{ см}^{-1}$  в некоторых случаях в спектрах полимеров, особенно низкомолекулярных ( $1720\text{ см}^{-1}$  — концевые COOH-группы), но позволяют все же сделать некоторую количественную оценку характера разноразности.

Относительная ошибка измерения составляет 10–15% для сравнительно большого содержания COO-групп, когда интенсивность полосы  $1760\text{ см}^{-1}$  лежит в пределах 20–70%, и увеличивается при уменьшении интенсивности полосы, а также может достигать 50–100% при очень малом содержании COO-групп (интенсивность полосы  $\approx 3$ –5%).

Следует заметить, что, рассчитывая различные возможные разноразные структуры, мы не принимали во внимание структуру III



по следующей причине. Модельное соединение В

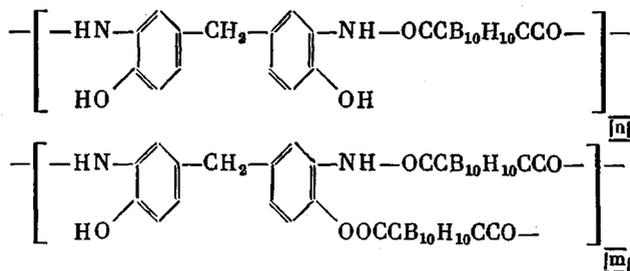


соответствующее звену III, не удается получить с выходом более 15% даже при использовании избытка хлорангирида карборанмонокрбонной кислоты. Поэтому образование звеньев III при взаимодействии эквивалентных количеств *бис*-(*о*-аминофенолов) и дихлорангидридов *м*- и *п*-карборандикарбонных кислот в заметных количествах маловероятно.

Таблица 2

Количественное определение разноразности *м*-карбораносодержащих полиоксиамидов

(Температура комнатная, продолжительность реакции 2 час)



Условия проведения поликонденсации			Выход, %	η <sub>сп</sub> <sup>25</sup> (0,5%-ный раствор в N-метилпирролидоне), дл/г	Данные ИК-спектроскопии		
растворитель	катализатор	суммарная концентрация компонентов, моль/л			n : m	с <sub>СООН</sub> : с <sub>ВН</sub>	
					найденно по ИК-спектрам	вычислено	
ТГФ	Триэтиламин	0,2	89,1	гель	~0 : 1	0,450	0,500
»	»	0,1	75,0	0,6 *	~3 : 1	0,190	0,200
»	Пиридин	0,2	76,5	гель	~0 : 1	0,420	0,500
»	3-Метилпиридин	0,2	85,8	гель	1 : 1	0,330	0,330
»	Трибутиламин	0,1	93,5 **	0,30	1 : 0	0	0
»	»	0,2	80,0 ***	0,12	6 : 1	0,125	0,125
Ацетофенон	Пиридин	0,2	19,6	0,14	~2 : 1	0,22—0,25	0,25
Ацетонитрил	То же	0,2	83,7	гель	~1 : 1	0,35	0,33
N-Метилпирролидон	Нет	0,2	75,0	0,08	Полосы 1760 см <sup>-1</sup> нет		
ДМАА	»	0,2	87,0	0,05	То же		
Гексаметилфосфортриамид	»	0,2	87,0	0,10	»		
Пиридин	»	0,2	97,0	0,22	»		

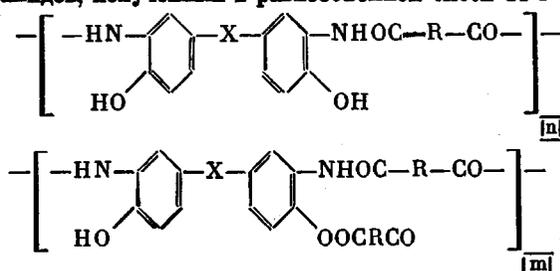
\* Вязкостные характеристики и данные ИК-спектроскопии для растворимой части, так как образец содержит 32,6% геля. \*\* Продолжительность реакции 24 час. \*\*\* 17 час.

Из табл. 2 и 3 видно, что условия синтеза оказывают существенное влияние на структуру получаемых карборансодержащих полиоксиамидов.

Поликонденсация 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана с дихлорангидридами *м*- и *п*-карборандикарбонных кислот в ТГФ, катализируемая пиридином, триэтиламином и 3-метилпиридином, приводит к образованию практически полностью нерастворимых полимеров (n:m=0:1, 1:1) и частично растворимых (n:m=3:1) в случае триэтиламина (табл. 2).

Таблица 3

Количественное определение разноразности *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов, полученных в равнообъемной смеси ТГФ – пиридин



(Температура – комнатная, продолжительность реакции 2 час)

X	R	Суммарная концентрация компонентов, моль/л	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ (0,5%-ный раствор в N-метилпирролидоне), дл/г	Данные ИК-спектроскопии		
					n : m	найденно по ИК-спектрам	вычислено
-CH <sub>2</sub> -	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	~100	1,0	1 : 0	0	0
-CH <sub>2</sub> -	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	~100	1,1	~50 : 1	0,02	0,019
-CH <sub>2</sub> -	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	~100	1,0	~20 : 1	0,05	0,045
-CH <sub>2</sub> -	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,6	94,2	Гель *	~0 : 1	0,46	0,500
O	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	~100	0,6	~10 : 1	0,09	0,080
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2 **	92	0,74	10 : 1	0,08	0,080
SO <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	94	0,26	~30 : 1	0,03	0,031
CH <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	~100	0,37	1 : 0	0	0
CH <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,6	~100	0,64	10 : 1	0,08	0,080
CH <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	91	0,42	~20 : 1	0,05	0,045
CH <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,6 ***	90	Гель ****	~0 : 1	0,47	0,500
O	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	92	0,21	1 : 0	0	0
O	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	92	0,34	~30 : 1	0,03	0,031
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,2	~100	0,26	1 : 0	0	0
SO <sub>2</sub>	-CB <sub>10</sub> H <sub>10</sub> C-	0,6	94	0,10	~20 : 1	0,04	0,045

\* Выход геля 22,0%. \*\* Температура 5–10°. \*\*\* Температура 40°. \*\*\*\* Выход геля 18,5%.

С трибутиламином в качестве катализатора можно синтезировать как полностью линейные ( $n : m = 1 : 0$ ), так и растворимые разноразные полимеры ( $n : m = 6 : 1$ ) – *m*- и *n*-карборансодержащие полиоксиамиды. Ранее аналогичные результаты были получены для *m*- и *n*-карборансодержащих полиаминоамидов [3, 4].

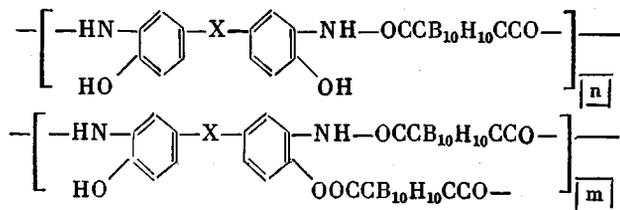
Как видно из данных табл. 3, наиболее вероятной структурой в случае растворимых *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов на основе различных бис-(*o*-аминофенолов) являются разноразные полимеры, где соотношение  $n : m \geq 10 : 1$ . Нерастворимым карборансодержащим полиоксиамидам можно с большой долей вероятности приписать структуру с соотношением  $n : m = 0 : 1$ , т. е. они представляют собой разветвленные полиоксиамиды (структура II).

Как видно из табл. 2, с пиридином в качестве катализатора образуются как растворимые, сильно разветвленные ( $n : m = 2 : 1$ ), так и нерастворимые ( $n : m = 0 : 1$ ) полиоксиамиды в зависимости от природы растворителя.

ИК-спектры *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов, синтезированных в амидных растворителях (N-метилпирролидон, диметилацетамид, гексаметилфосфортриамид в отсутствие катализатора) и в пиридине, не содержат полосы  $1760 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к сложноэфирной группе, т. е. структура этих полимеров практически линейна. В ИК-спектрах этих

полимеров можно наблюдать в некоторых случаях слабую полосу поглощения в области  $1720 \text{ см}^{-1}$ , которая характеризует, вероятнее всего, концевые  $\text{COOH}$ -группы, поскольку вязкостные характеристики таких полиоксиамидов очень низки.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что структура полученных нами в различных условиях полимеров может быть изображена формулой



где соотношение  $n : m$  изменяется от полностью линейных ( $n : m = 1 : 0$ ) через растворимые полимеры разветвленной структуры  $(n : m) = (1 \div n) : 1$  до полностью нерастворимых ( $n : m = 0 : 1$ ). На рис. 2 можно видеть, как

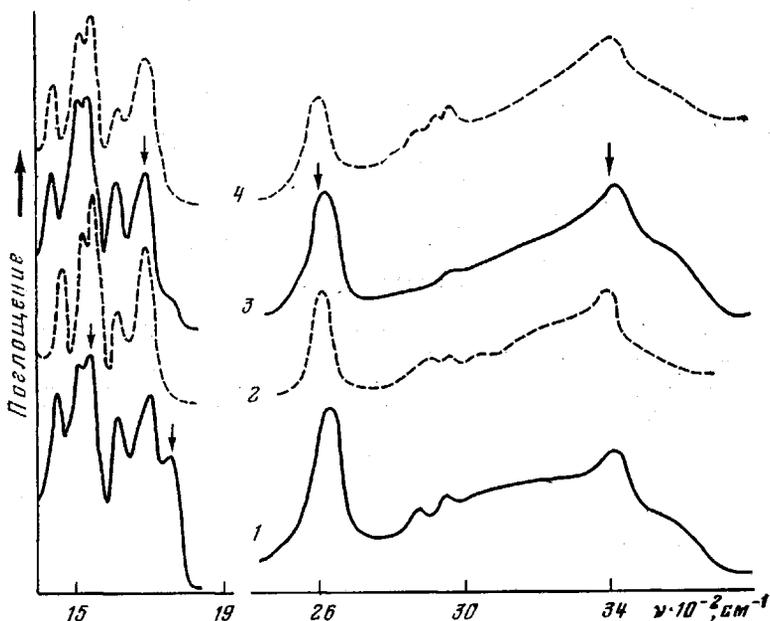
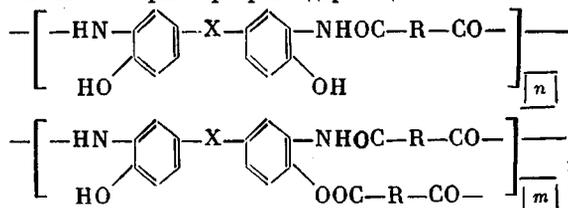


Рис. 2. ИК-спектры карборансодержащих полиоксиамидов



1, 2 —  $\text{R} = \text{CB}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{X} = \text{CH}_2$ ,  $n : m = 0 : 1$  (1) и  $1 : 0$  (2); 3, 4 —  $\text{R} = \text{CB}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{X} = 0$  (3) и  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (4),  $n : m = 20 : 1$  (3) и  $1 : 0$  (4)

отражается различная степень разноразности  $m$ - и  $n$ -карборансодержащих полиоксиамидов, представленных в табл. 2 и 3 и на ИК-спектрах этих полимеров. Так, в спектрах нерастворимых образцов полиоксиамидов наблюдается интенсивное поглощение в области  $1760 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирной связи) (рис. 2, кривая 1); для растворимых разветвленных поли-

меров характерно поглощение меньшей интенсивности в той же области (рис. 2, кривая 3) и, наконец, в липейных полиоксиамидах полоса поглощения  $1760\text{ см}^{-1}$  отсутствует (рис. 2, кривые 2, 4).

Таким образом, можно считать, что в состав макромолекул *m*- и *p*-карборансодержащих полиоксиамидов, полученных при соотношении исходных реагентов 1:1 в различных условиях, могут входить в основном звенья I и II, соотношением которых и будет определяться разноразветвленность полимеров, которая в данном случае характеризуется их разветвленностью.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 XI 1979

#### Литература

1. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. А. Сурикова, Г. М. Цейтлин, *Высокомолек. соед.*, *A16*, 1723, 1974.
2. М. А. Сурикова, Ю. И. Толчинский, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, *A19*, 409, 1977.
3. В. В. Коршак, В. В. Вагин, Н. И. Бекасова, А. А. Изышев, *Докл. АН СССР*, *212*, 638, 1973.
4. В. В. Коршак, Л. Д. Раднаева, Т. М. Бабчицер, Я. В. Генин, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, А. А. Изышев, *Высокомолек. соед.*, *A19*, 842, 1977.

---

### THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE UNIT TYPE INHOMOGENEITY OF CARBORANE-CONTAINING POLYOXYAMIDES BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

*Bekasova N. I., Korshak V. V., Surikova M. A.,  
Komarova L. I., Voloshina I. Yu.*

#### Summary

The unit type inhomogeneity of *m*- and *p*-carborane-containing polyoxyamides synthesized by non-equilibrium polycondensation of dichlorides of *m*- and *p*-carborane dicarboxylic acids and *bis*-(*o*-aminophenols) in various conditions has been quantitatively evaluated by IR-spectroscopy method. For the quantitative estimation the absorption bands at  $1760\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ) of the ester bond and at  $2600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{BH})$ ) in carborane ring as an internal standard were used. It has been shown that macromolecules of polyoxyamides synthesized in various conditions can contain both the units of linear (A) and branched structure (B):  $-(\text{A})_{[n]}-(\text{B})_{[m]}$  - with *n*:*m* ratio ranging from 1:0 to 0:1.