

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1982

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЗВЕННЫХ
m-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ*Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г.*

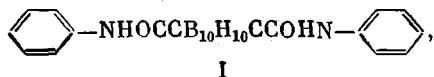
Разнозвенные *m*-карборансодержащие полiamиды, содержащие до 50% дикарбаундекаборатных фрагментов в цепи, получены действием спиртовой щелочи на *m*-карборансодержащие полiamиды в растворе в ТГФ. Условия расщепления *m*-карборанового ядра в этих полимерах определялись на модельном соединении — дианилиде *m*-карборандикарбоновой кислоты. Разнозвенные полiamиды, содержащие *m*-карборановые и дикарбаундекаборатные фрагменты в цепи, отличаются от исходных полiamидов по растворимости, химической, термической и термоокислительной устойчивости.

Ранее нами было показано [1, 2], что при нагревании *m*-карборансодержащих полiamидов при $\sim 300^\circ$, а также при действии на эти полимеры ДМФ при 100° или кипящего раствора 40%-ной водной щелочи происходит расщепление *m*-карборанового ядра до аниона дикарбаундекаборана. Однако присутствие дикарбаундекаборатных фрагментов в полимерах устанавливалось только качественно, и не была выявлена зависимость свойств таких полимеров от содержания в них анионов дикарбаундекаборана.

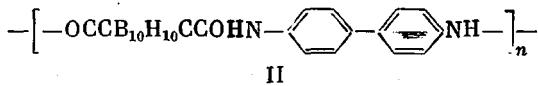
Данная работа посвящена целенаправленному расщеплению *m*-карборанового ядра в карборансодержащих полiamидах под действием нуклеофильных реагентов, количественной оценке дикарбаундекаборатных фрагментов в этих полимерах и изучению свойств разнозвенных полимеров.

Известно, что *o*-карборановое ядро легко расщепляется до аниона дикарбаундекаборана в очень мягких условиях под действием пиперидина в бензоле [3].

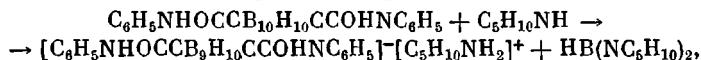
Условия превращения *m*-карборанового ядра в анион дикарбаундекаборана в *m*-карборансодержащих полiamидах изучали на примере дианилида *m*-карборандикарбоновой кислоты



моделирующим звеном полiamида *m*-карборандикарбоновой кислоты



Проведенные исследования показали, что в дианилиде I расщепление *m*-карборанового фрагмента под действием пиперидина при комнатной температуре в растворе в ТГФ протекает медленно. Так, по данным тонкослойной хроматографии, незначительные изменения в реакционной среде появляются только через 3 ч, а через 4 ч в реакционной смеси присутствуют кроме исходного соединения еще по крайней мере четыре продукта реакции. По-видимому, в данном случае наряду с образованием пиперидиневой соли дикарбаундекаборана, которое протекает по следующей схеме:



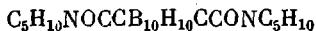
происходит также переамидирование дианилида I пиперидином.

В кипящем ТГФ процессы переамидирования и расщепления дианилида I под действием пиперидина протекают быстрее, и уже через 3 ч из

реакционной смеси выпадает осадок, представляющий собой сложную смесь продуктов расщепления и переамидирования исходного соединения.

В ИК-спектре этой смеси имеются полосы поглощения 2560 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям группы В—Н в дикарбаундекаборатах, а также полосы, характерные для валентных колебаний групп CH_2 в пиридине (2865 и 2950 см^{-1}).

Более однозначно действует пиперидин в растворе в ТГФ при комнатной температуре на диамид, полученный из пиперидина и *m*-карборанди-карбоновой кислоты

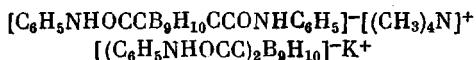


В данном случае переамидирование исключается, и из реакционной смеси с количественным выходом выделяется соль



которая была охарактеризована данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Нам удалось также без побочных реакций расщепить *m*-карборановое ядро до аниона дикарбаундекарборана в дианилиде I кипячением его в течение 1 ч в 5%-ной спиртовой щелочи. Дианилиддикарбаундекаборат был выделен в виде тетраметиламмониевой и калиевой солей

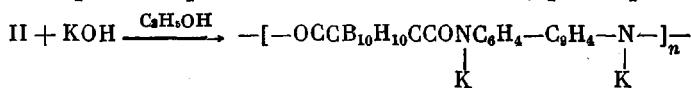


строение которых подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Таким образом, при действии пиперидина и спиртовой щелочи на дианилид I было установлено, что в первом случае расщепление *m*-карборановой группировки происходит не однозначно и сопровождается, по-видимому, переамидированием дианилида пиперидином, во втором случае происходит только расщепление *m*-карборанового фрагмента до аниона дикарбаундекаборана.

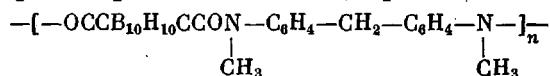
При обработке полиамида II спиртовой щелочью оказалось, что эти полимеры, нерастворимые в спиртах, прекрасно растворяются в спиртовой щелочи при комнатной температуре. Процесс растворения полиамида II в спиртовой щелочи сопровождается их деструкцией, так как приведенная вязкость полимера, высаженного из спиртовой щелочи водой сразу же после его растворения, т. е. практически через 15–30 мин, понижается с 1,60 до 0,85 дл/г. По данным ПМР, при этом расщепляется до 40% *m*-карборановых ядер. При увеличении выдержки в растворе спиртовой щелочи или при кипячении в ней происходит практически полное разрушение полимера, и $\eta_{sp} \leqslant 0,10$ дл/г.

По-видимому, растворение полиамида II в спиртовой щелочи можно объяснить повышенной кислотностью атомов водорода амидной группы в таких полимерах и образованием калиевой соли, растворимой в спирте



Повышенная по сравнению с ароматическими полиамидаами кислотность атомов водорода группы NH-CO обусловлена отрицательным индукционным эффектом *m*-карбоновой группировки, благодаря чему свободная электронная пара азота оттянута от него в большей степени и водород приобретает способность ионизироваться легче, нежели в случае ароматических полиамидов.

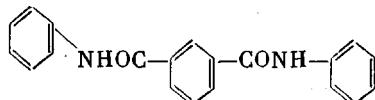
Доказательством такого предположения является тот факт, что замещенный *m*-карборансодержащий полиамид строения



не растворяется в спиртовой щелочи. Следует также отметить, что полное растворение 1 моля полиамида II происходит в спиртовой щелочи, содержащей

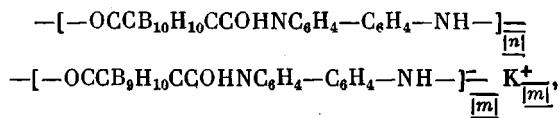
жащей 2 моля KOH или более. При меньшем количестве щелочи наблюдается лишь частичное растворение полиамидов.

Титрованием в DMSO по методике работы [4] была измерена кислотность дианилида I, моделирующего звено полиамида II, и для сравнения — дианилида изофтальевой кислоты



Значения pK_a и pK_{a_2} составляют соответственно 12,5 и 16,7 для карбонодержащего и 17,5 и 20,0 для ароматического дианилидов (значение pK_a бензойной кислоты, измеренное в таких же условиях, составляет 11,0 [4]). По-видимому, благодаря повышенной кислотности атома водорода амидной группы полиамида II при взаимодействии его со спиртовой щелочью процесс расщепления *m*-карборанового ядра до аниона дикарбаундекаборана сопровождается образованием калиевой соли этого полимера и его деструкцией.

Деструкцию полиамида II под действием спиртовой щелочи можно в значительной степени уменьшить, если проводить расщепление в ТГФ. В таком случае наряду с дикарбаундекаборатными группировками в цепи полиамида образуется, по-видимому, калиевая соль полиамида, нерастворимая в ТГФ. Вследствие гетерогенности среды деструкция полиамида за счет разрыва амидной связи уменьшается, и после обработки этой соли водой получаются разнозвездные полимеры строения



вязкостные характеристики которых меняются незначительно по сравнению с исходным полимером.

Строение таких полимеров подтверждено методами ИК-спектроскопии, ПМР, а также рентгенофлуоресцентным методом элементного анализа (содержание калия).

По данным ПМР-спектров, содержание дикарбаундекаборатных фрагментов составляет $\sim 50\%$ (т. е. $n \approx m$). Попытки получить полиамид с более высоким содержанием дикарбаундекабората приводят к сильной деструкции полимера.

Разнозвездный полиамид указанного строения при $n \approx m$ отличается по свойствам от исходного *m*-карборансодержащего полиамида. Так, в отличие от последнего он не растворяется в ТГФ, но хорошо растворим в DMSO и метаноле, из растворов в которых образует прозрачные пленки.

Наличие дикарбаундекаборатных фрагментов в макромолекуле в значительной степени понижает химическую устойчивость полимера. Так, в кипящей воде за 3 ч $[\eta]$ разнозвездного полимера понижается с 1,20 до 0,70 дL/g, а под действием сухого HCl в течение 1 ч — с 1,20 до 0,30 дL/g. Исходный *m*-карборансодержащий полиамид в обоих случаях остается неизменным.

Разнозвездный полиамид при $n \approx m$, как и исходный *m*-карборансодержащий полиамид, не размягчаясь, начинает окисляться на воздухе при 200° , что видно из рисунка.

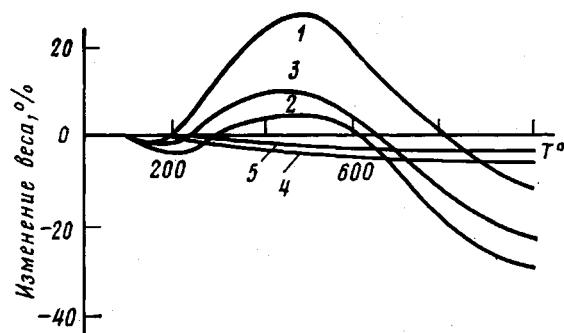
На этом же рисунке приведены кривые изменения веса обоих полимеров при нагревании их в инертной атмосфере, из которых видно, что потери в весе разнозвездного полимера невелики и составляют при 900° всего лишь 3,5%, однако следует отметить, что выделение водорода у этого полимера начинается при 80° , тогда как у исходного полиамида II при 200° . При $n > m$ полиамиды по внешнему виду, растворимости, пленкообразующим свойствам не отличаются от исходного полиамида II. По термоокис-

литерной устойчивости они занимают промежуточное положение между разнозвенным полиамидом с $n \approx m$ и исходным полиамидом II (рисунок). Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать вывод, что при действии спиртовой щелочи на раствор *m*-карборансодержащего полиамида II в ТГФ до 50% *m*-карборановых группировок превращается в дикарбаундекаборатные, что существенно влияет на свойства полимера.

Получение 1,7-дипиперидил-*m*-карбораниламида. К раствору 1,78 мл пиперидина и 2,49 мл триэтиламина в 10 мл ТГФ при комнатной температуре в токе аргона по каплям прибавляют 2,42 г дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч, после чего образовавшийся осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывают. От фильтрата отгоняют растворитель, а остаток перекристаллизовывают из водного ацетона.

Выход 1,7-дипиперидил-*m*-карбораниламида 2,46 г (74%), т. пл. 112–114°. Найдено, %: С 46,05; Н 8,35; В 29,33; N 7,94. $C_{14}H_{30}B_{10}N_2O_2$. Вычислено, %: С 45,86; Н 8,24; В 29,51; N 7,64.

Получение пиперидиниевой соли 1,7-дипиперидиламида(3)-1,7-дикарбаундекабората. К раствору 0,5 г 1,7-дипиперидил-*m*-карбораниламида в 10 мл ТГФ в токе аргона



Кривые динамического ТГА полиамидов (скорость нагревания 4,5 град/мин): 1 – *m*-карборансодержащий полиамид на воздухе, 2 – разнозвенный полиамид ($n \approx m$) на воздухе, 3 – разнозвенный полиамид ($n > m$) на воздухе, 4 – *m*-карборансодержащий полиамид в инертной атмосфере, 5 – разнозвенный полиамид ($n \approx m$) в инертной атмосфере

добавляют 0,54 мл пиперидина. Реакционную смесь перемешивают вначале при комнатной температуре в течение 12 ч, затем кипятят 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного ацетона.

Выход пиперидиниевой соли 1,7-дипиперидиламида-(3)-1,7-дикарбаундекабората 0,54 г (~90%), т. пл. 292–293°. Найдено, %: С 51,28; Н 9,40; В 22,16; N 9,34. $C_{19}H_{42}B_9N_3O_2$. Вычислено, %: С 51,61; Н 9,58; В 22,03; N 9,51. Строение соли подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Получение тетраметиламмониевой соли 1,7-дианилид-(3)-1,7-дикарбаундекабората. К 0,5 г дианилида *m*-карборандикарбоновой кислоты добавляют 3 мл 5%-ного раствора КОН в этаноле. Смесь кипятят в течение 1 ч, после чего подкисляют HCl и высаживают в водный раствор иодистого тетраметиламмония. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного метанола.

Выход соли 0,53 г (91%), т. пл. 120–150°. Найдено, %: С 53,67; Н 7,39; В 21,57; N 9,80. $C_{20}H_{34}B_9N_3O$. Вычислено, %: С 53,87; Н 7,69; В 21,80; N 9,42. Соль охарактеризована данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Получение разнозвенного полиамида с *m*-карборановыми и дикарбаундекаборатными фрагментами в цепи. К раствору 0,115 г полиамида *m*-карборандикарбоновой кислоты (η_{sp}^{25} 1,60 дL/g) в 10 мл ТГФ добавляют 1,2 мл 5%-ного раствора КОН в этаноле. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ТГФ, затем водой и сушат. η_{sp}^{25} 1,20 дL/g (ДМФ).

Выход 90%. Найдено, %: С 46,67; Н 5,40; В 24,36; К 3,90; N 3,34. $C_{32}H_{40}B_{19}N_4O_4K$. Вычислено, %: С 48,67; Н 5,10; В 26,10; К 4,95; N 7,0. Строение разнозвенного полиамида было подтверждено методом ПМР (по отношению интегральных интенсивностей сигналов аминных протонов карборановых ($\delta=9,91$ м. д.) и дикарбаундекаборатных фрагментов ($\delta=9,42$ м. д.) Наличие в полимере калия определяли рентгенофлуоресцентным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Данилов В. Г., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Лейтес Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1517.
2. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 15, № 8, с. 1866.
3. Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 1, с. 110.
4. Королев Б. А., Левандовская Т. В., Горелик М. В. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, вып. 1, с. 157.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
3.VII.1981

SYNTHESIS AND STUDY OF CHEMICALLY HETEROGENEOUS *m*-CARBORANE-CONTAINING POLYAMIDES

Korshak V. V., Bekasova N. I., Komarova L. G.

Summary

Chemically heterogeneous *m*-carborane-containing polyamides containing up to 50% of dicarbaundecaborate fragments in the chain have been synthesized by the action of alcohol alkaline on *m*-carborane-containing polyamides in THF solution. The conditions of splitting of carborane cycle in these polymers were determined for the model compound - dianilide of *m*-carborane dicarboxylic acid. Chemically heterogeneous polyamides containing *m*-carborane and dicarbaundecaborate fragments in the chain differ from initial polyamides by their solubility, chemical, thermal and thermo-oxidative stability.