

УДК 541.64:547.244

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАРИЛАЦЕТИЛЕНЫ

Сергеев В. А., Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Калинин В. Н.,
 Перепечкина Е. П., Шитиков В. К., Кудрявцев Г. И.,
 Парфенов Б. П., Захаркин Л. И.

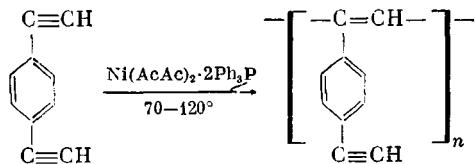
Исследован процесс получения высокомолекулярных карборансодержащих полиарилацетиленов при обработке поли-*n*-диэтинилбензола, содержащего этинильные группы, декабораном в амидных растворителях или в растворе толуола в присутствии диметиланилина. Показано, что полученные карборансодержащие полимеры при 180–200° отверждаются с образованием неплавкого и нерастворимого продукта.

В последнее время для получения и химической модификации полимеров широко используют карборановые соединения различного строения. Полученные на их основе карборансодержащие полiamиды, полизэфиры, полифенилены, полиацетилены и другие полимеры имеют повышенную термическую устойчивость, особенно в окислительной среде [1]. Однако следует отметить, что синтетические возможности и закономерности образования карборансодержащих полиарилацетиленов изучены сравнительно мало. Известно, например, что карборансодержащие ацетилены, особенно с экранированной и дизамещенной ацетиленовой группировкой, в присутствии катализитической системы ацетилацетонат никеля – трифенилфосфин полимеризуются трудно и образуют целевые продукты с малым выходом.

В работе [2] было показано, что если в качестве исходного карборансодержащего ацетиленового соединения для получения полиарилацетиленов использовать *o*-карбонилфенилацетилен (КФА) и полимеризацию осуществлять в растворе органических растворителей в присутствии катализитической системы ацетилацетонат никеля – трифенилфосфин, то в ходе реакции происходит дезактивация активного центра, определяющего направление и скорость реакции, что в свою очередь приводит к образованию полимеров с малым выходом и сравнительно низкой молекулярной массой ($M_n=1300$, $\eta_{sp}=0,04$ дL/g в ДМФА).

При сополимеризации КФА с *n*-диэтинилбензолом (ДЭБ) в присутствии той же катализитической системы сополимер на начальных стадиях процесса более обогащен звенями, образующимися за счет гомополимеризации ДЭБ [2]. Это, по-видимому, можно объяснить большей реакционной способностью в этих условиях ДЭБ, по мере уменьшения концентрации которого в реакционном растворе увеличивается вероятность участия КФА в построении полимерной цепи. Таким образом, выход, величина молекулярной массы и количественное содержание карборановых группировок в образующихся сополимерах в значительной степени зависит от исходного соотношения КФА и ДЭБ. Здесь важно подчеркнуть, что увеличение содержания карборановых группировок в сополимере способствует повышению термоокислительной устойчивости сополимера.

ДЭБ при полимеризации в присутствии катализитической системы ацетилацетонат никеля – трифенилфосфин образует поли-*n*-диэтинилбензолы (ПДЭБ) с $M=1,6 \cdot 10^4$, имеющие преимущественно линейное полиеновое строение и содержащие свободные этинильные группы практически у каждого ароматического ядра [3].



Известно, что при взаимодействии декаборана с ацетиленовыми соединениями в присутствии льюисовских оснований (например, диметиланилина) образуются продукты, содержащие карборановые группировки [4].

Настоящее исследование посвящено получению карборансодержащих полимеров на основе ПДЭБ путем взаимодействия его с декабораном.

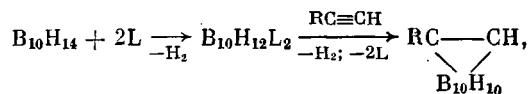
ПДЭБ получали полимеризацией ДЭБ в присутствии 1 моля ацетил-ацетоната никеля и 2 молей трифенилфосфина по методике [3]. Получен растворимый в ароматических и амидных растворителях полимер с вязкостью $\eta_{sp} = 0,05 - 0,26$ дL/g (ДМФ, $M_n = (0,5 - 1,6) \cdot 10^4$).

Декаборан применяли в виде 20%-ного раствора в толуоле. Толуол квалификации ч.д.а. сушили металлическим натрием и перегоняли. Диметиланилин (DMA) сушили молекулярными ситами и перегоняли.

ПДЭБ обрабатывали растворами декаборана в двугорлой колбе при нагревании с обратным холодильником в атмосфере инертного газа. Реакционные толуольные растворы высаживали в петролейный эфир, выпавшие твердые продукты промывали петролейным эфиром и спиртом. Растворы полимера в амидных растворителях высаживали в спирт, промывали спиртом и сушили на воздухе.

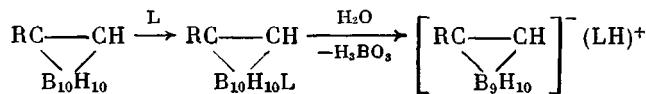
Реакцию декаборана с ПДЭБ осуществляли в растворе в амидных (*N*-метилпирролидон, DMAA, DMFA) или ароматических растворителях (толуол). Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, в присутствии амидных растворителей процесс карборанилирования ПДЭБ можно осуществлять при 20° без участия диметиланилина. По данным элементного анализа в продуктах реакции содержится не только бор (до 20,4%), но и азот (до 6,9%), причем содержание их тем больше, чем выше основность используемого растворителя. Наличие азота в продуктах реакции можно объяснить образованием анионов дикарбаундекаборатов вследствие расщепления карборанового ядра, в котором роль противоиона выполняет протонированная форма амидного растворителя. Так, известно [4], что реакция декаборана с ацетиленами с образованием карборанов протекает через промежуточные комплексы — бис-лигандные производные декаборана:



где L — лиганд.

Обычно в качестве лигандов используют диметиланилин, ацетонитрил или другие π-донорные лиганда. В нашем случае при осуществлении карборанилирования тройной связи ПДЭБ в амидных растворителях, роль π-донара могут выполнять сами применяемые аprotонные растворители. Образующиеся в этих случаях карбораны содержащие ПДЭБ под действием избытка π-доноров могут вступать в реакцию расщепления карборанового ядра, в результате чего будут получаться анионы дикарбаундекаборатов. Образование последних, по-видимому, происходит через промежуточные комплексы, координированные на третьем и шестом атомах бора *o*-карборанового ядра. Разрушение икосаэдрической структуры карборанового ядра приводит к появлению дикарбаундекабората, в котором в качестве противоиона выступает протонированная форма основания



По данным ИК-спектров в продуктах, полученных взаимодействием ПДЭБ с декабораном, имеются полосы поглощения в области 2500—2560 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связи B—H в дикарбаундекаборатах, а также полосы поглощения, характерные для амидных растворителей.

При проведении реакции декаборана с ПДЭБ в присутствии диметиланилина в растворе в толуоле было обнаружено, что с повышением температуры увеличивается количественное содержание бора в полученном продукте (по данным элементного анализа), а степень превращения этинильных групп, рассчитанная по содержанию бора, достигает 60%.

В отличие от реакции в сильных аprotонных растворителях в структуре полимера, полученного в толуоле, по данным ИК-спектров имеется связь B—H (сильная полоса поглощения в области 2600 см⁻¹) и умень-

Таблица 1

Получение карборансодержащих полиарилацетиленов в амидных растворителях *
 $([B_{10}H_{14}]:[PDEB] = 1,25)$

Опыт, №	Растворитель	Исходные вещества			Свойства продукта реакции		
		[ПДЭБ], моль/л	η_{sp} (ДМФА, 20°), дL/g	[ДМА] [ПДЭБ]	η_{sp} (ДМФА, 20°), дL/g	B, %	N, %
1	N-метилпирролидон	0,88	0,16	0,75	—	20,3	6,8
2	То же	0,88	0,08	0	—	20,4	6,9
3	ДМАА	0,88	0,08	0	0,15	2,3	1,7
4	ДМФА	0,88	0,08	0	0,11	5,8	2,1

* Все опыты проведены при 20° в течение 18 (опыт 1) или 66 ч (опыты 2—4).

Таблица 2

Получение карборансодержащего полиарилацетилена в растворе толуола

[ПДЭБ], моль/л	Условия проведения реакции				Свойства продукта		
	η_{sp} (ДМФА, 20°), дL/g	[B ₁₀ H ₁₄] [ПДЭБ]	[ДМА] [ПДЭБ]	T°	Время, ч	η_{sp} (ДМФА, 20°), дL/g	B, %
0,36	0,13	1	1,5	80	10	0,19	32,3
0,36	0,12	1,25	0,75	80	5	0,38	30,9
0,77	0,07	1,25	0	20	24	0,20	3,33
0,77	0,07	1,25	0,75	80	10	0,07	29,76
0,77	0,07	1,25	0,75	20	66	0,09	16,21
0,77	0,05	1,25	0,75	80	10	0,05	23,62

шается количественное содержание групп C≡CH (3270 см⁻¹), характерных для исходного ПДЭБ.

Кроме того, следует отметить, что ИК-спектры поли(*n*-о-карборанилфенил)ацетилена, полученного полимеризацией КФА и карборансодержащего ПДЭБ, полученного обработкой декабораном, оказались практически идентичны. Это можно объяснить тем, что такие полимеры в своей структуре имеют полиеновые участки цепи (полосы поглощения 1450 и 1650 см⁻¹) *транс*-трансoidной конформации (920, 970, 1270 см⁻¹).

Полимеры, полученные обработкой ПДЭБ декабораном, представляли собой твердые продукты, хорошо растворимые в органических растворителях; в процессе нагревания при 180—200° они переходили в неплавкое и нерастворимое состояние. При этом элементный состав полимера не изменялся, а в ИК-спектрах полностью отсутствовала полоса поглощения ≡CH (3270 см⁻¹), что свидетельствует об участии в процессе спивки остаточных этинильных групп.

Высокая пластичность поли(*n*-о-карборанилфенил)ацетилена обусловлена прежде всего незначительным содержанием этинильных групп, в то время как сополимер КФА — ДЭБ и ПДЭБ являются термореактопластами и в условиях термомеханических испытаний проявляют лишь остаточную пластичность при повышенных температурах.

Таким образом, результаты настоящей работы демонстрируют возможность получения растворимых карборансодержащих полиарилацетиленов высокой пластичности путем обработки ПДЭБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1977.
2. Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Шитиков В. К., Калинин В. Н., Кудрявцев Г. И., Сергеев В. А., Захаркин Л. И., Парфенов Б. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1898.

3. Кириленко Ю. К., Мойса В. А., Пляшкевич Л. А., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. А. с. 833994 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 20, с. 107.
4. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974, с. 61.

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

Поступила в редакцию
3.IV.1985

CARBORANE-CONTAINING POLYARYLACETYLENES

Sergeev V. A., Kirilenko Yu. K., Plyashkevich L. A., Kalinin V. N.,
Perepechkina Ye. P., Shitikov V. K., Kudryavtsev G. I.,
Parfenov B. P., Zakharkin L. I.

Summary

The process of synthesis of high-molecular carborane-containing polyarylacetlenes by treatment of poly-p-diethynyl benzene containing ethynyl groups with decaborane in amide solvents or in toluene solution in the presence of dimethyl aniline has been studied. The obtained carborane-containing polymers are shown to be cured at 180-200° with formation of unfusible and unsoluble product.