

УДК 541.64:547.244

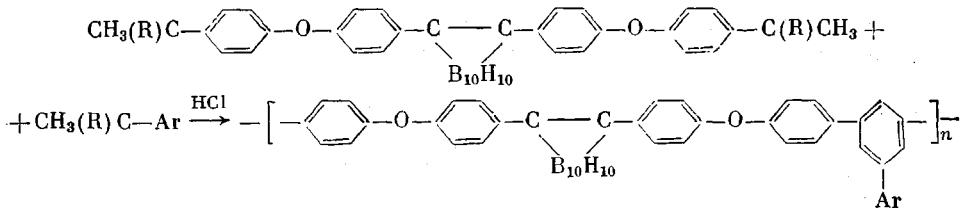
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
бис-(АЦЕТИЛФЕНОКСИФЕНИЛ)-*o*-КАРБОРАНА**

Тепляков М. М., Хотина И. А., Ковалев А. И., Калинин В. Н.,  
Захаркин Л. И., Коршак В. В.

Исследованы свойства фор- и конечных полимеров полифениленового типа на основе бис-(ацетилфеноксифенил)-*o*-карборана и моноацетилариленов различного строения, в том числе карборансодержащих или их этилкеталей. Показано, что полученные полимеры имеют незначительное количество функциональных групп. Изучена термическая деструкция полимера. Введение карборановых фрагментов снижает скорость деструкции ароматических цепей полифениленов.

В предыдущих исследованиях [1] для синтеза карборансодержащих полимеров полифениленового типа был применен метод, основанный на полициклоконденсации моно- и дифункциональных ацетилароматических соединений или их этилкеталей, когда в качестве дифункциональных мономеров использовались диацетилдибензилкарбораны. Полученные полимеры имели ценный комплекс практически важных свойств, однако синтез мономеров был сложен в технологическом аспекте, например из-за необходимости получения динатрийкарборана [2].

В настоящей работе в качестве карборансодержащего мономера использовали бис-(ацетилфеноксифенил)-*o*-карборан (АФОК) [3], синтезированный конденсацией 4-иодифенилоксида с ацетиленом в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  с последующим переводом ди(феноксифенил)ацетиlena в соответствующее производное карборана и ацетилированием последнего по реакции Фриделя — Крафтса и далее исследовали свойства полимеров на основе АФОК и моноацетилариленов различного строения<sup>1</sup>. Форполимеры синтезировали по известным методикам [1, 5] взаимодействием в присутствии сухого хлористого водорода либо ацетилароматических соединений в присутствии триэтилортотормиата, либо их этилкеталей, согласно схемы, которую без учета побочных реакций можно представить процессом тримеризационной полициклоконденсации.



где  $\text{R}=\text{O}, (\text{OEt})_2$ ;  $\text{Ar}=-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $=\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$  и др.

Судя по тому, что в результате циклоконденсации 4'-ацетил[бис-(4-феноксифенил)-*o*-карборана] (I) в этих условиях 1, 3, 5-замещенный циклотример (II) образуется с выходом порядка 40%, полимеры на основе АФОК должны, вероятно, иметь в своей цепи значительную долю дипеноидных ( $\beta$ -метилхалконовых) или поливиниленовых дефектных фрагментов [5].

<sup>1</sup> Предварительно краткое сообщение о настоящей работе было сделано ранее [4].

Основные свойства форполимеров приведены в табл. 1. Форполимеры хорошо растворимы в хлороформе, бензole, ацетоне, толуоле, диоксане.

Выход для большинства полимеров превышает 90%. В отличие от полимеров из работы [1] разница между найденным и рассчитанным для элементарного звена содержанием бора незначительна (табл. 1).

В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы в области 800—900, 1500 и 1600  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие бензольные кольца и полосы при 2600  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к карборановым ядрам. Неожиданным оказалось то, что в спектрах полимеров на основе АФОК относительная интенсивность полосы при 1680  $\text{см}^{-1}$ , характеризующей концевые ацетильные группы, значительно ниже, чем у полимеров на основе диацетил-ароматических соединений без карборановых ядер, что свидетельствует о незначительном количестве этих групп.

Ранее было замечено [6], что продолжительность синтеза полимеров полифениленового типа, которая до определенного предела влияет на их выход, следует ограничить периодом до начала гелеобразования.

В случае полимеров на основе АФОК и ацетофенона (рис. 1, кривая 1), АФОК и 4-ацетилфеноксифенил-*o*-карборана (рис. 1, кривая 2), а также этилкеталей АФОК и 4-ацетилфеноксифенил-*o*-карборана (рис. 1, кривая 3) оказалось, что в процессе синтеза гелеобразования не происходит. Выход форполимеров, а также значения приведенной вязкости (0,05—0,06 дL / g) быстро достигают максимального значения. В ИК-спектрах всех полимеров, синтезированных > 5 мин, полоса при 1680  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая концевые ацетильные группы, практически исчезает. Полимеры с высоким выходом образуются в течение 10 мин из ацетильных мономеров и в течение 20 мин (при расходе HCl в 2 раза меньшем) из кеталей, причем их свойства в дальнейшем практически не изменяются.

То, что полимеры содержат незначительное количество концевых групп и в процессе синтеза не образуется гель, а молекулярная масса, судя по вязкости, быстро достигает постоянной величины, обусловлено, вероятно, обрывом цепи за счет образования макроциклов, как это предполагали для полимеров на основе *m*-диацетилбензола [7] и *m*-диэтинилбензола [8].

Для нахождения оптимальных условий синтеза целесообразно исследовать свойства полимеров в зависимости от соотношения исходных компонентов. Было замечено, что с увеличением содержания ацетофенона в исходной смеси выход форполимеров несколько уменьшается. Это, возможно, связано с тем, что ацетофенон все в большей степени вступает в автоконденсацию с образованием 1, 3, 5-трифенилбензола, который не выделяется при осаждении. При меньшем количестве ацетофенона преобладают процессы, связанные с образованием макроциклов, а при большем — его избыток идет на блокирование концевых ацетильных групп. Таким образом, с точки зрения получения полимеров с максимальным количеством концевых групп, оптимальным является эквимолярное соотношение компонентов.

Далее были синтезированы форполимеры на основе АФОК и различных моноацетилариленов (табл. 1, полимеры 4—7). Более низкий выход полимеров 6 и 7 связан, по-видимому, с тем, что в этих случаях монофункциональные мономеры 4-ацетилдифенил-*o*-карборан и 4-ацетилбензил-*o*-карборан остаются непрореагировавшими, что наблюдалось с помощью ТСХ. В остальных случаях ди- и монофункциональные мономеры активно вступают в конденсационные процессы, при этом монофункциональные мономеры частично расходуются на автоконденсацию с образованием циклотримеров, которые были обнаружены в маточнике с помощью ТСХ на силуфоле (элюэнт хлороформ).

Изучение термических свойств полученных полимеров было начато с анализа термической устойчивости форполимера и модельного соединения II.

Для соединения II (рис. 2, кривая 1), которое представляет собой циклотример, характерна незначительная (~ 10%) потеря в весе при

Таблица 1

Свойства фор- и конечных полимеров на основе *bis*-(ацетилфеноксифенил)-*o*-карборана и различных моноацетилариленов  $\text{Ar}-\text{COCH}_3$  при их эквимольном соотношении и концентрации 1 г-экв/л

Образец, %	$\text{Ar}$	выход, %	Форполимеры			$\overline{M}^*$ (эбуллиоскопически, $\text{C}_6\text{H}_6$ )	Конечные полимеры			
			содержание В, %		$\eta_{\text{пр}} (\text{CHCl}_3)$ , дЛ/г		потери в весе по данным ДТГА на воздухе, %			
			найдено	вычислено			700°	800°	900°	
1		94	14,2	15,0	0,04	—	21	29	37	
2		94	16,4	17,1	0,06	2000 (3300)	10	16	23	
3	—	92	19,3	21,0	0,09	2920 (4500)	23	30	34	
4		94	23,2	25,0	0,06	1170	6	11	16	
5		96	23,1	25,1	0,05	—	4	8	15	
6		83	23,4	25,5	0,07	—	-3	2	7	
7		81	25,2	27,5	0,05	—	3	5	10	

\* В скобках указана средневесовая молекулярная масса.

Примечание. Здесь и в табл. 2 указан выход спиртонерастворимой части полимеров; содержание В вычислено для элементарного звена полимера. Образец 3 — только дифункциональный мономер.

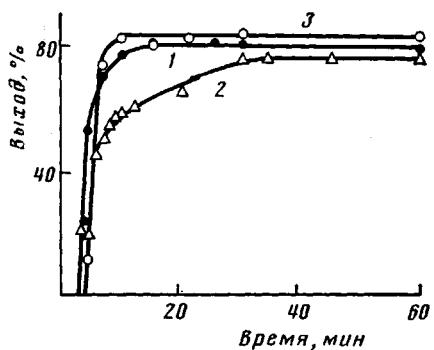


Рис. 1

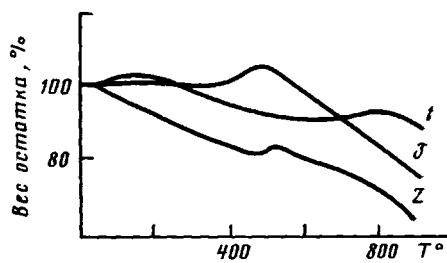


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода спиртонерастворимой части полимеров на основе АФОК и 4-ацетилфеноксифенил-o-карборана (1), этилкеталей АФОК и 4-ацетиленоксифенил-o-карборана (2), АФОК и ацетофенона (3) от продолжительности синтеза

Рис. 2. Кривые динамического ТГА на воздухе соединения II (1), форполимера 3 из таблицы 1 (2) и структурированного при 400° полимера на его основе (3)

400—500°, что может быть связано с деструкцией феноксифенильных групп. Выше 400° деструкция замедляется и в целом при 800—900° коксовый остаток составляет 90%. Выше 250° характер кривой 2 (рис. 2), относящейся к форполимеру на основе АФОК, в определенной степени близок характеру кривой 1, при этом потери в весе до 400° (20%) обусловлены, вероятно, конденсацией или частичной деструкцией ацетильных групп. При температурах выше 400° для полимеров полифениленового типа (рис. 2, кривые 2, 3), как и для других классов полимеров [9], характерен привес, в данном случае небольшой, связанный с окислением карборанового ядра. В целом потери в весе полимеров тем меньше, чем выше содержание бора в исходном форполимере, т. е. для тех полимеров, где карборановое ядро содержится одновременно в дифункциональном и монофункциональном исходном мономере (табл. 1).

Для выяснения термической устойчивости структурированных при 400° полимеров в зависимости от содержания в них карборансодержащих фрагментов были синтезированы сополимеры на основе АФОК и 4,4'-диацетилдифенилоксида (ДАДФО) при их различных соотношениях и исследован их ТГА в атмосфере аргона.

В табл. 2 представлены свойства таких сополимеров. Из данных таблицы видно, что карборансодержащий мономер легко вступает в сополиконденсацию. Найденное содержание бора хорошо согласуется с рассчитанным. Можно наблюдать, как с увеличением доли АФОК уменьшается вязкость полимеров, что связано, как мы предполагаем, с обрывом цепи за счет макроциклизации в карборансодержащих сополимерах.

Таблица 2

Свойства форсополимеров на основе АФОК, ДАДФО и ацетофенона  
(Время синтеза 12—14 мин, расход HCl 20 мл/мин, концентрация мономеров 1-экв/л)

Образец, №	Мольное соотношение дифункциональных сополимеров		Содержание В, %		$\eta_{\text{пр}}$ , дL/g	Выход, %
	ДАДФО	АФОК	найдено	вычислено		
1	1,00	0	—	—	0,15	85
2	0,75	0,25	6,6	6,8	0,10	87
3	0,50	0,50	11,1	11,8	0,07	92
4	0,25	0,75	14,6	14,7	0,06	95
5 *	0	1,00	16,4	17,1	0,06	94

\* Полимер 2, табл. 1.

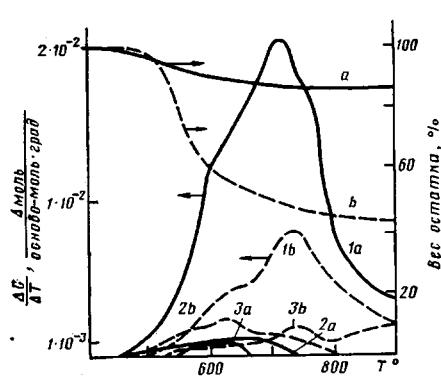


Рис. 3

Рис. 3. Интегральные кривые динамического ТГА в атмосфере аргона и дифференциальные кривые газовыделения сополимера АФОК 75% – ДАДФО 25% (а) и «Ацефена-1» (б). 1<sub>a</sub>, 1<sub>b</sub> – H<sub>2</sub>; 2<sub>a</sub>, 2<sub>b</sub> – CH<sub>4</sub>; 3<sub>a</sub>, 3<sub>b</sub> – CO

Рис. 4. Зависимость количества выделяющихся газообразных продуктов при нагревании полимеров до 900° в инертной атмосфере от содержания бора в исходном фортополимере. 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO, 3 – CH<sub>4</sub>

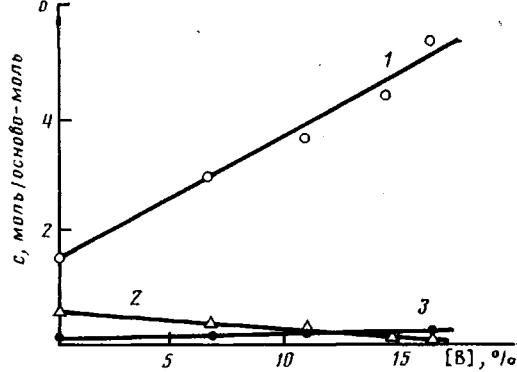


Рис. 4

На рис. 3 представлены данные ТГА в атмосфере аргона и интегральные кривые газовыделения, относящиеся к полимерам 1 и 4 (табл. 2). Карборансодержащий полимер (рис. 3, кривая 1<sub>a</sub>) характеризуется тем, что водород начинает выделяться при 450°, а его интенсивное выделение, которое связано с протеканием различных процессов в ароматических звеньях полимерных цепей, начинается при 500–550°. В то же время выделение водорода в полимерах без карборановых ядер (рис. 3, кривая 1<sub>b</sub>) начинается при 500°, и интенсивное его выделение при 550–600°. Замедление процесса деструкции (рис. 3, кривая б) наблюдается только при 600°, к моменту начала интенсивного выделения водорода. В целом количество выделяющегося водорода в карборансодержащих полимерах выше, чем в полимере без карборановых ядер и возрастает пропорционально увеличению их количества в исходном фортополимере (рис. 4). Пропорционально увеличивается и коксовый остаток карборансодержащих полимеров (рис. 3). Таким образом, скорость деструкции цепей в карборансодержащих полимерах уменьшается и тем заметнее, чем больше в них карборановых групп.

4-Иоддифенилоксид получали по методике, аналогичной [10]. К смеси 74,2 г (0,18 моля) мелко растертого иода в 200 мл (4 моля) ледяной уксусной кислоты прибавляли 100 г (0,58 моля) дифенилоксида. К смеси при интенсивном перемешивании добавляли в течение 3 ч смесь 7,5 мл (0,138 моля) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 11 мл (0,244 моля) HNO<sub>3</sub>. Реакционную массу выливали в ледяную воду, разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой до нейтральной реакции 10%-ным раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, водой и сушили над CaCl<sub>2</sub>. Затем отгоняли хлороформ и полученный 4-иоддифенилоксид перегоняли в вакууме (1 мм рт. ст.) при 140–150°. Перекристаллизовывали из спирта. Выход 91%. T<sub>пл</sub>=42° (по лит. данным [11] 48°) Найдено, %: C 48,7; H 3,0. Вычислено, %: C 48,7; H 3,1.

Дифенокситолан синтезировали по методу [12]. К смеси 91 г 4-иоддифенилоксида, 3,145 г трифенилfosfina, 1,055 г PdCl<sub>2</sub> в 750 мл диэтиламина добавляли 0,575 г одноиодистой меди и в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании пропускали ацетилен в течение 8 ч, после чего оставляли смесь на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола. Получали 35 г (84%) дифенокситолана. T<sub>пл</sub>=170–171°. Найдено, %: C 86,5; H 4,6; Вычислено, %: C 86,2; H 5,0.

Bis-(феноксифенил)-o-карборан получали обработкой дифенокситолана декарбораном в присутствии диметиланилина [13]. Продукт хроматографировали на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент – бензол : петролейный эфир=1:3), а затем перекристаллизовывали из спирта. Выход 80%. T<sub>пл</sub>=120–122° по лит. данным [3] 120–122°.

Bis-(4-ацетилфеноксифенил)-o-карборан синтезировали ацетилированием bis-(феноксифенил)-o-карборана в присутствии AlCl<sub>3</sub> хлористым ацетилом в растворе нитрометана согласно методике [2]. T<sub>пл</sub>=183–184°. Найдено, %: C 63,8; H 5,8; В 18,0. Вычислено, %: C 63,8; H 5,7; В 19,1.

Этилкеталь bis-(4-ацетилфеноксифенил)-o-карборана получали в присутствии триэтилортотоформиата и HCl по методике [14]. Растворители и образующиеся побоч-

ные продукты отгоняли в вакууме и продукт использовали в дальнейших синтезах без дополнительной очистки;  $n_D^{25}$  1,5632. Найдено, %: С 63,9; Н 7,7; В 14,5. Вычислено, %: С 64,0; Н 7,3; В 15,2.

4'-Ацетил[бис-(4-феноксифенил)-*o*-карборан] (I) синтезировали аналогично АФОК, но используя 1,1 моль ацетилирующей смеси на 1 моль исходного бис-(феноксифенил)-*o*-карборана. Выход 7%;  $T_{пл}=108-109^\circ$ . Найдено, %: С 64,9; Н 6,0; В 20,2. Вычислено, %: С 64,4; Н 5,8; В 20,7.

1,3,5-Три[бис-(феноксифенил)-*o*-карборан]илбензол (II) получали циклоконденсацией соединения I в присутствии триэтилортотормиата при пропускании сухого HCl со скоростью 14 мл/мин. Время реакции 30 мин при загрузке соединения I 0,2 г и концентрации его в бензоле 1 моль/л. Продукт II выделяли хроматографически (силикагель, хлороформ). По ТСХ- $R_f=0,9$ . Выход 40%,  $T_{пл}=136-140^\circ$ . Найдено, %: В 20,4. Вычислено, %: В 21,4. Карборансодержащие моноацетиларилены синтезировали по известной методике [2].

Ацетилфеноксифенил-*o*-карборан ( $T_{пл}=142-143^\circ$ ). Найдено, %: В 30,3. Вычислено, %: В 30,5. Этилкеталь ацетилфеноксифенил-*o*-карборана  $T_{пл}=105-107^\circ$ . Найдено, %: В 26,7. Вычислено, %: В 25,2. Ацетилбензил-*o*-карборан  $T_{пл}=70-71^\circ$  (по лит. данным [2] 70-71°).

Ацетилдифенил-*o*-карборан —  $T_{пл}=187-188^\circ$  (по лит. данным [2] 187-188°); 4-Фенил-2-ацетилбензил-*o*-карборан —  $T_{пл}=129-132^\circ$  (по лит. данным [2] 113-115°). Термическую деструкцию изучали методом динамического термогравиметрического анализа на приборе «Setaram» при скорости подъема температуры 5 град/мин (навеска 20 мг). Одновременно проводили анализ газообразных продуктов (Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, СО) на хроматографе ЛХМ-8МД.

Авторы благодарят С.-С. А. Павлову, П. Н. Грибкову, Ю. И. Толчинского и М. В. Размерову за проведение термических исследований и обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашвили Ц. Л., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 262.
2. Калинин В. Н., Тепляков М. М., Гелашвили Ц. Л., Савицкий А. М., Дмитриев В. М., Захаркин Л. И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 2. С. 367.
3. Хотина И. А., Калачев А. И., Тепляков М. М., Валецкий П. М., Коршак В. В., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Захаркин Л. И., Станко В. И., Климова А. И. А. с. 869290 СССР // Б. И. 1982. № 30. С. 296.
4. Тепляков М. М., Хотина И. А., Гелашвили Ц. Л., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 4. С. 874.
5. Тепляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 344.
6. Коршак В. В., Тепляков М. М., Сергеев В. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 6. С. 1360.
7. Коршак В. В., Тепляков М. М., Какауридзе Д. М., Кравченко Н. В. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 1. С. 117.
8. Bracke W. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 7. P. 2097.
9. Бекасова Н. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 107.
10. Новиков А. Н. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 26. № 1. С. 59.
11. Scarborough H. A. // Soc. 1929. № 10. Р. 2361.
12. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. // Tetrahedron Letters. 1975. № 50. Р. 4467.
13. Захаркин Л. И., Станко В. И., Братцев В. А., Чаповский Ю. А., Охлобыстин О. Ю. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 12. С. 2238.
14. Чеботарев В. П., Тепляков М. М., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 6. С. 1407.

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

Поступила в редакцию  
29.I.1986

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMERS ON THE BASIS OF *bis*-(ACETYLPHENOXYPHENYL)-*o*CARBORANE

Teplyakov M. M., Khotina I. A., Kovalev A. I., Kalinin V. N.,  
Zakharkin L. I., Korshak V. V.

#### Summary

Properties of pre- and final polymers of polyphenylene type on the basis of *bis*-(acetylphenoxyphenyl)-*o*-carborane and monoacetylarylenes of various structure including carborane-containing ones and their ethyl ketals have been studied. The obtained polymers are shown to have the small amount of functional groups. Thermal degradation of a polymer has been studied. Introducing of carborane fragments decreases the rate of degradation of aromatic polyphenylene chains.