

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 1

УДК 541.64:547.244

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

[Коршак В. В.], Бекасова Н. И., Комарова Н. Г.,
Вагин В. В., Соломатина А. И.

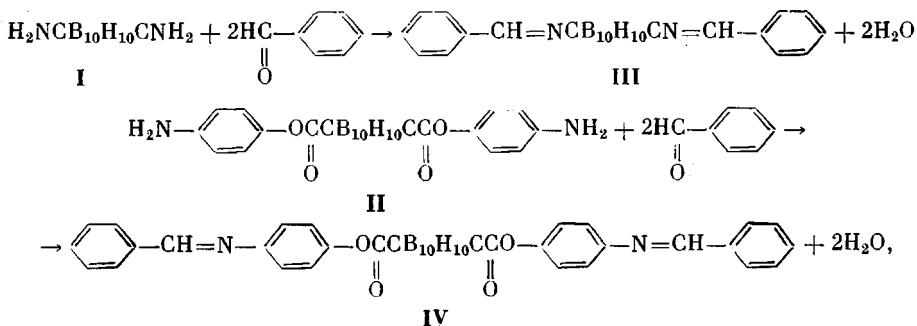
Новые растворимые *m*-карборансодержащие полишиффовы основания получены поликонденсацией *m*-карборанилендиамина и 1,7-бис-(4-аминофенилоксикарбонил)-*m*-карборана с ароматическими диальдегидами в растворе. Осуществлен подбор оптимальных условий синтеза полимеров. Строение полученных полимеров подтверждено синтезом ранее не описанных модельных соединений, данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Изучены некоторые свойства *m*-карборансодержащих полишиффовых оснований и их модельных соединений.

Ароматические полишиффовы основания (ПШО) — термостойкие полимеры, обладающие стабилизирующими, полупроводниками и волокнобразующими свойствами [1–3]. Однако плохая растворимость этих полимеров в значительной мере затрудняет изучение их свойств.

Известно, что практически все карборансодержащие полимеры хорошо растворяются в ряде органических растворителей [4]. Поэтому в настоящей работе с целью улучшения растворимости ПШО в их макромолекулы вводили *m*-карборановые группировки.

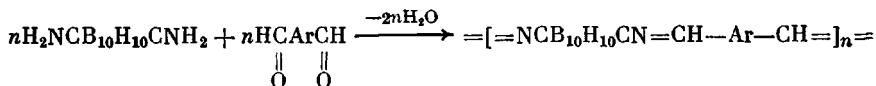
В качестве исходных мономеров для получения ПШО с карборановыми фрагментами были использованы *m*-карборанилендиамин (I) и 1,7-бис-(4-аминофенилоксикарбонил)-*m*-карборан (II), синтезированные по методикам работ [5] и [6] соответственно.

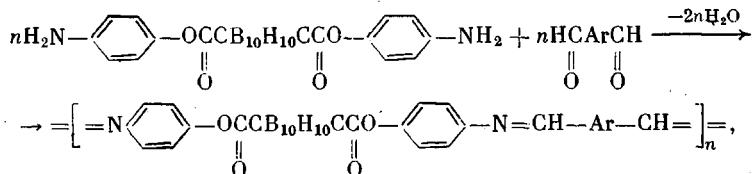
Возможность синтеза *m*-карборансодержащих ПШО была подтверждена следующими модельными реакциями:



протекавшими с образованием шиффовых оснований (ОШ) III и IV с высокими выходами. Строение ОШ подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и эбуллиоскопии.

ПШО с *m*-карборановыми фрагментами синтезированы поликонденсацией указанных выше диаминов с ароматическими диальдегидами в растворе по схемам





где $\text{Ar} = n\text{-C}_6\text{H}_4$ или $m\text{-C}_6\text{H}_4$.

Растворителями служили хлороформ с метанолом (в соотношении 10 : 1 по объему), гексаметилфосфортиамид (ГМФТА), гексиловый спирт, *m*-крезол, N-метил-2-пирролидон (МП), бензол, ТГФ, серный эфир, ацетон. Выход и вязкостные характеристики синтезированных в различных растворителях ПШО приведены в табл. 1, из которой следует, что наиболее высокие выход и вязкость ПШО достигаются в растворе хлороформа с метанолом. Следует отметить, что при проведении реакции в растворах гексилового спирта, ацетона, а для полимеров В и Г — и в ТГФ и серном эфире, ПШО по мере достижения определенной ММ выпадают из раствора. ПШО, получаемые в других растворителях, осадка не образуют в течение всего времени синтеза.

Установлено, что при образовании полимеров В и Г в амидных растворителях, по данным ИК-спектроскопии ПШО, происходит разрушение карборанового ядра до аниона дикарбаундекаборана даже в мягких условиях, что ранее отмечали при синтезе некоторых карборансодержащих полимеров [7]. Полоса поглощения связи В—Н *m*-карборанового ядра 2600 cm^{-1} смешалась в область валентных колебаний связи В—Н в дикарбаундекаборатах (2560 cm^{-1}).

Таблица 1

Влияние природы растворителя на выход и вязкостные характеристики ПШО *
(24 ч, 22°)

| ПШО ** | Хлороформ с метанолом | | ГМФТА | | Гексиловый спирт | | <i>m</i> -Крезол | | МП | |
|--------|-----------------------|---------------------------|----------|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|----------|---------------------------|
| | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г |
| А | 61 | 0,22 | 94 | 0,18 | 54 | 0,14 | 41 | 0,21 | 72 | 0,07 |
| Б | 51 | 0,14 | 83 | 0,09 | 36 | 0,11 | 13 | 0,09 | 71 | 0,11 |
| В | 92 | 0,20 | 100 | 0,16 | 89 | 0,19 | 42 | 0,24 | 100 | 0,19 |
| Г | 71 | 0,27 | 100 | 0,10 | 84 | 0,15 | — | — | — | — |

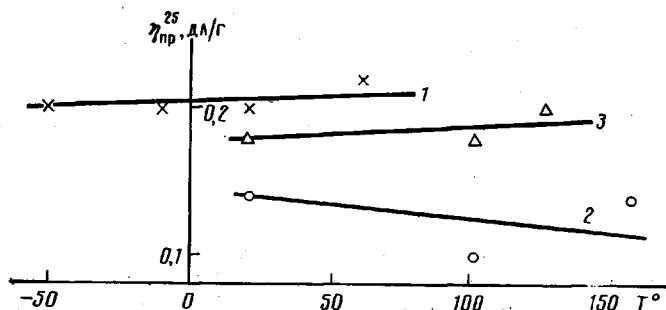
| ПШО ** | Бензол | | ТГФ | | Серный эфир | | Ацетон | |
|--------|----------|---------------------------|----------|---------------------------|-------------|---------------------------|----------|---------------------------|
| | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г | выход, % | $\eta_{\text{пр}}$, дл/г |
| А | 89 | 0,13 | 10 | 0,17 | 20 | 0,10 | 49 | 0,06 |
| Б | 82 | 0,08 | 26 | 0,18 | 45 | 0,13 | 20 | 0,13 |
| В | — | — | 77 | 0,22 | 60 | 0,18 | 79 | 0,17 |
| Г | — | — | 62 | 0,26 | 46 | 0,25 | 50 | 0,07 |

* $\eta_{\text{пр}}$ измерены для 0,5%-ных растворов в ГМФТА при 22°.

** А : = $\left[=\text{NCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CN}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}= \right]_n$, Б : = $\left[=\text{NCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CN}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}= \right]_n$,

В : = $\left[=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}= \right]_n$,

Г : = $\left[=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}= \right]_n$.



Зависимость $\eta_{пп}^{25}$ 0,5%-ных растворов ПШО (А) в ГМФТА от температуры синтеза полимеров в хлороформе с метанолом (1), в гексиловом спирте (2) и в ГМФТА (3)

Изменение температуры поликонденсации I и II с ароматическими дильдегидами в смеси растворителей хлороформ + метanol в интервале температур $-50 - +60^\circ$, в гексиловом спирте ($22 - 157^\circ$) и в ГМФТА ($22 - 125^\circ$) не оказывает существенного влияния на вязкостные характеристики ПШО (рисунок).

Изучено влияние соотношения исходных веществ на процесс получения ПШО. На примере синтеза полимера В в хлороформе с метанолом установлено, что двукратный избыток терефталевого альдегида (ТФА) приводит к понижению вязкостных характеристик ПШО с 0,20 до 0,15 дл/г, а двукратный избыток диамина II — с 0,20 до 0,18 дл/г.

m-Карборансодержащие ПШО — твердые порошкообразные вещества; полимеры типа А и Б, как правило, бежевого или желтого цвета, а полимеры типа В и Г — желтого или коричневого, обладающие лучшей по сравнению с ароматическими ПШО растворимостью (табл. 2).

Таблица 2

Растворимость *m*-карборансодержащих ПШО * при 22°

| ПШО | H_2SO_4 (концентрированная) | Муравьи- ная кислота | ГМФТА | Фенол : ТХЭ = 2 : 3 | ДМФА | <i>m</i> -Крезол | ДМСО | ТГФ |
|-----|----------------------------------|----------------------------|-------|---------------------------|------|------------------|------|-----|
| А | + | — | + | + | + | + | — | ± |
| Б | + | — | + | ± | — | + | — | ± |
| В | + | + | + | + | + | + | ± | ± |
| Г | + | + | + | ± | — | + | + | ± |

* «+» — растворяется хорошо, «±» — растворяется частично, «—» — не растворяется.

Таблица 3

Некоторые свойства *m*-карборансодержащих ПШО

| ПШО | Элементный анализ, % * | | | | Коксовый остаток при 1000° на воздухе, вес. % |
|-----|------------------------|------|-------|-------|---|
| | C | H | B | N | |
| А | 44,08 | 5,92 | 39,71 | 10,28 | 110 |
| | 44,02 | 5,90 | 39,43 | 9,84 | |
| Б | 44,08 | 5,92 | 39,71 | 10,28 | 110 |
| | 44,16 | 6,12 | 39,54 | 10,52 | |
| В | 55,18 | 4,83 | 21,61 | 5,60 | 66 |
| | 55,54 | 4,85 | 21,14 | 5,24 | |
| Г | 55,18 | 4,83 | 21,61 | 5,60 | 82 |
| | 55,90 | 4,64 | 20,07 | 4,02 | |

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

По рентгенографическим данным ПШО, синтезированные в растворе хлороформа с метанолом, являются, как правило, кристаллическими полимерами. В растворе ГМФТА образуются аморфные ПШО, растворимые даже в серном эфире.

Синтезированные полимеры не плавятся до температуры разложения. По данным термомеханических испытаний и ТГА, проведенных на воздухе, эти полимеры практически не изменяются до 300°, а при дальнейшем нагревании подвергаются термоокислению с образованием высокого коксового остатка (табл. 3).

m-Карборансодержащие ПШО устойчивы при кипячении в воде и в 0,1 н. растворе соляной кислоты в течение 5 ч (по данным ИК-спектроскопии и вязкостным характеристикам). При кипячении ПШО в 0,1 н. водном растворе щелочи в течение 8 ч происходит уменьшение вязкостных характеристик полимеров В и Г с 0,19 до 0,15 дL/g, а полимеры А и Б никаких изменений не претерпевают.

Строение ПШО доказано ИК-спектроскопией и элементным анализом (табл. 3). В ИК-спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения в области 1630–1640 см⁻¹, характерные для колебаний связи C=N ПШО при 2620 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связи B—H карборанового ядра; слабые полосы при 1710 см⁻¹ отвечают колебаниям концевых групп C=O. В ИК-спектрах полимеров В и Г также присутствует полоса поглощения 1780 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям сложноэфирной группы C=O.

Так как карборансодержащие ПШО не плавятся до температуры разложения, то были изучены жидкокристаллические свойства только их модельных соединений III и IV. С помощью полигоризической микроскопии, ДТА и ДСК было показано, что эти соединения ЖК-свойствами не обладают.

Получение 1,7-бис(бензилиден)-*m*-карборанилендиамина. К раствору 1 г *m*-карборанилендиамина в 15 мл ацетона добавляли 1,16 мл бензальдегида. Смесь перемешивали при комнатной температуре 8 ч, растворитель отгоняли; образовавшийся светло-желтый осадок очищали на колонке с Al₂O₃. Выход 92%, т. пл. 156–157°. Найдено, %: С 54,30; Н 6,27; В 30,70; N 8,07. C₁₆H₂₂B₁₀N₂O. Вычислено, %: С 54,81; Н 6,33; В 30,86; N 7,99. ОШ охарактеризовано данными ИК- и УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии (основной пик – пик молекулярного иона с *m/z* 351). ММ, определенная эбулиоскопией в ацетоне, равна 350 (теоретическая – 350,55).

Получение 1,7-бис-[бензилиден-(4-аминофенилоксикарбонил)]-*m*-карборана. К раствору 1 г 1,7-бис-(4-аминофенилоксикарбонил)-*m*-карборана в 15 мл хлороформа добавляли 0,49 мл бензальдегида. Смесь перемешивали при комнатной температуре 8 ч и высаживали в хексан. Образовавшийся коричневый осадок отфильтровывали и сушили, ОШ очищали на колонке с Al₂O₃. Выход 80%, т. пл. 176–178°. Найдено, %: С 60,62; Н 5,25; В 18,06; N 5,06. C₃₀H₃₀B₁₀N₂O₄. Вычислено, %: С 60,99; Н 5,12; В 18,31; N 4,74. ОШ охарактеризовано данными ИК- и УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии (основной пик – пик молекулярного иона с *m/z* 591). ММ, определенная эбулиоскопией в ацетоне, равна 595 (теоретическая – 590,79).

Получение *m*-карборансодержащего ПШО (полимер А). В колбу, снабженную мешалкой и патрубком для подачи аргона, вводили раствор 0,5 г диамина I в 5 мл хлороформа с метанолом, добавляли раствор 0,38 г ТФА в 5 мл хлороформа с метанолом. Реакционную смесь перемешивали при 22° в течение 24 ч, после чего высаживали в этанол. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали и сушили. Выход 61%. ПШО охарактеризовано данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. ПШО Б–Г были получены по аналогичной методике. Характеристики и свойства ПШО представлены в табл. 1–3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляков Ю. Н., Тихомиров Б. И., Свердлова О. В., Якубчик А. И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1494.
2. Жидкие кристаллы/Под ред. Жданова С. И. М., 1979. 328 с.
3. Paul W. Morgan, Stephanie L. Kwolek, Terry C. Pletcher // Macromolecules. 1987. V. 20. № 4. Р. 729.
4. Бекасова Н. И. // Успехи химии. 1984. № 1. С. 107.
5. Захаркин Л. И., Калинин В. Н. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. № 10. С. 1882.
6. Коршак В. В., Комарова Л. Г., Комарова Н. Г., Вагин В. В., Кац Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2786.

7. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2424.

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

Поступила в редакцию
4.XI.1987

SYNTHESIS AND STUDY OF *m*-CARBORANE-CONTAINING
POLYSCHIFF BASES

[Korshak V. V.], Bekasova N. I., Komarova N. G.,
Vagin V. V., Solomatina A. I.

S u m m a r y

New soluble *m*-carborane-containing polyschiff bases have been obtained by polycondensation of *m*-carboranylene diamine and 1,7-*bis*-(4-aminophenoxy carbonyl)-*m*-carborane with aromatic dialdehyde in solution. The optimal conditions of synthesis were found. The structure of obtained polymers was confirmed by synthesis of new model compounds, IR-spectroscopy data and elementary analysis data. Some properties of *m*-carborane-containing polyschiff bases and their model compounds were studied.