

3. Plochocki A. P. // Polymer. 1972. V. 17. P. 328.
4. Горелик Б. А., Григорьев А. Г., Рапопорт Н. Я., Привалова Л. Г., Иванов Ю. М., Семененко Э. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 857.
5. Нильсен Л. // Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. С. 309.
6. Кулезнев В. Н. // Смеси полимеров. М., 1980. С. 303.
7. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 53.
8. Эмануэль Н. М., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 408.
9. Chien J. C. W., Boss C. R. // J. Polymer Sci. A. 1967. V. 5. № 8. P. 3091.
10. Niki E., Decker C., Mayo F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 2813.
11. Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 6. С. 637.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
15.05.89

УДК 541.64:547.244

© 1990 г. Л. Г. Комарова, В. В. Кривых, Г. А. Кац,
Т. М. Бабчиницер, Н. И. Бекасова

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
m-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАМИДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫМИ
ГРУППАМИ**

Изучены условия взаимодействия карбонильных соединений хрома с поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамидом в различных условиях. Показана возможность модификации карбонильных группами за счет координации по ареновым фрагментам. Исследованы некоторые свойства полученных полимеров.

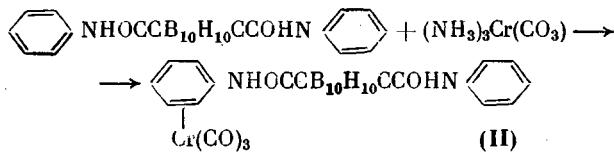
В последнее время внимание исследователей привлекают металло полимерные системы, в частности полимерные *π*-ареновые комплексы переходных металлов. Интерес к ним обусловлен возможностью создания на их основе материалов, обладающих комплексом ценных свойств, например катализических, электрофизических и др.

К настоящему времени синтезировано значительное количество полимеров, содержащих *π*-ареновые комплексы переходных металлов как в основной, так и в боковой цепи полимеров, большая часть которых является олигомерными продуктами [1]. Полимераналогичными превращениями получены и высокомолекулярные арентрикарбонильные комплексы хрома на основе ПС и полифенилсиликсана [2, 3]. Недавно сообщено о новых ароматических ПА, содержащих 1,4-фенилтрикарбонилхром. Они получены из *n*-фенилендиаминотрикарбонилхрома и хлорангидрида терефталевой кислоты [4]. Однако большая часть описанных полимеров не обладает пленкообразующими свойствами и не может быть использована в качестве пленочного материала и покрытий.

Наша работа посвящена синтезу и изучению свойств пленко- и волокнообразующих арентрикарбонильных комплексов хрома, в которых в качестве одного из лигандов использован высокомолекулярный поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамид ($M=43\,000$, $\eta_{sp}=1,4$ дL/g), имеющий элементарное звено $[-OCCB_{10}H_{10}COONH-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-]$, хорошо растворимый в органических растворителях, обладающий пленко- и волокнообразующими свойствами и хорошей адгезией к металлам [5].

Сочетание в одном полимере *m*-карборанового фрагмента и арентрикарбонилхрома, как мы полагали, могло бы придать полимеру свойства, обусловленные, с одной стороны, специфическими особенностями *m*-карборансодержащих полиамидов (например, необычные термические стабилизирующие свойства), а с другой – особенностями аренкарбонильных производных переходных металлов (например, катализитические свойства).

Для нахождения условий получения хромкарборансодержащего ПА (I), а также для его идентификации было изучено взаимодействие *m*-карборандикарбоновой кислоты с карбонильными соединениями хрома. Было обнаружено, что дианилид *m*-карборандикарбоновой кислоты образует арентрикарбонильные комплексы хрома с использованием стандартных методик [6], как с $\text{Cr}(\text{CO})_6$, так и с $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ в кипящем диоксане [7], однако для реакции с ПА требовалось подобрать другие условия с использованием в качестве растворителя ТГФ, поскольку в нем хорошо растворим исходный полимер. Поэтому взаимодействие дианилида *m*-карборандикарбоновой кислоты с триаммиакаттрикарбонилом хрома изучено в кипящем ТГФ:



В результате такого взаимодействия при соотношении исходных реагентов 1 : 1 в качестве основного продукта образуется моноядерный комплекс II, который был выделен и охарактеризован ИК- и ПМР-спектрами.

В ИК-спектрах соединения II имеются три полосы валентных колебаний металлокарбонильных групп в характерной для них области $\nu_{\text{CO}} = 1892, 1924, 1957 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что в отличие от ИК-спектров большинства известных аренхромтрикарбонильных комплексов, содержащих две полосы, ИК-спектр соединения II имеет три полосы за счет понижения симметрии и снятия вырождения для Е-полосы, что ранее отмечали для некоторых комплексов этого типа [8].

ПМР-спектр соединения II также хорошо согласуется с предложенным строением. Он содержит две группы сигналов протонов ареновых колец, координированных с группой $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [9] в области 5–6 м.д. и некоординированных в области 7,1–7,5 м.д. Амидные протоны также проявляются в виде двух сигналов в области 8,55 и 8,73 м.д.

Соединение II было выделено с выходом ~40%, что связано с недостаточной его устойчивостью при выделении на воздухе.

Полимер I получали полимераналогичной реакцией поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленидикарбамида с триаммиакаттрикарбонилом хрома в условиях, близких к условиям получения соединения II. Интересно отметить, что в случае полимера реакция протекает быстрее и заканчивается в течение 3–5 ч, тогда как образование соединения II происходит за ~8 ч.

В зависимости от количества взятого в реакцию триаммиакаттрикарбонилхрома и времени реакции образуется полимер I с различным содержанием координированных бензольных колец в полимерной цепи и, следовательно, содержанием хрома. Так, если соотношение исходных реагентов 1 : 1, то образуется ПА, в котором координация $\text{Cr}(\text{CO})_3$ происходит с одним бензольным кольцом из двух звеньев полимера, а содержание хрома составляет ~7%. При этом наблюдается деструкция полимерного лиганда и расщепление в нем *m*-карборанового ядра до аниона дикарбаундекабората, о чем свидетельствует значительное уменьшение вязкости раствора полимера I по сравнению с исходным ПА, и появление в спектре ПМР полимера I сигнала с $\delta = 9,3$ м.д., характеризующего хим. сдвиг амидных протонов при дикарбаундекаборатных фрагментах [10].

При соотношении поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамида и триаммиакаттрикарбонилхрома 4 : 1 образуется полимер I, в котором трикарбонилхром связан с одним из бензольных колец из трех звеньев ПА. Деструкции полиамида I и расщепления *m*-карборанового ядра в нем при этом не наблюдается. Полимер I представляет собой зеленоватое волокнистое вещество, более устойчивое на воздухе по сравнению с соединением II, имеющее вязкостные характеристики такие же, как у исходного ПА или несколько выше, растворимое в ТГФ, ДМФА сразу же после синтеза. С течением времени растворимость полимера I уменьшается также, как у большинства полимерных π-ареновых комплексов переходных металлов [4], по-видимому, в результате выделения CO и образования сшивок за счет дополнительной координации ареновых фрагментов по металлу.

ИК-спектр полиамида I, как и ИК-спектр модельного соединения II, содержит полосы поглощения, характерные для поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамида и арентрикарбонила хрома ($\nu_{CO}=1900, 1930, 1965 \text{ см}^{-1}$).

НМР-спектр полимера I содержит синглет координированных (4,73 м.д.) и некоординированных (7,69 м.д.) ареновых протонов в соотношении 1 : 6, что согласуется с данными элементного анализа.

Полиамид I не плавится и не размягчается, при нагревании его на воздухе потери в весе начинаются уже при $\sim 100^\circ$ и достигают 6–8% при 200–230°. Эти потери связаны, по-видимому, с отщеплением карбонильных групп от полимера. После 200–230° происходит незначительное увеличение в весе, а с $\sim 330^\circ$ вес образца полимера остается практически неизменным вплоть до температуры 1000°, что видно из рисунка. На этом же рисунке для сравнения приведена кривая ТГА исходного поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамида. По-видимому, привес до 25%, вызванный окислением *m*-карборанового ядра в поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамиде, компенсируется в полимере I потерями в весе за счет выделения CO из комплекса. «Коксовый» остаток в полимере I при 1000° составляет $\sim 88\%$ от первоначального веса образца.

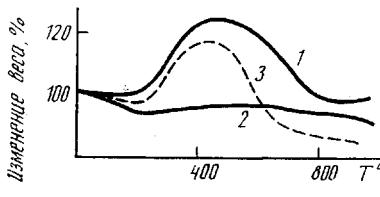
Полимер I, хранившийся в течение нескольких месяцев, имеет термограмму, промежуточную между термограммами исходного ПА и свежесинтезированного полимера I: в интервале температур 300–500° наблюдается привес, величина которого зависит от времени хранения (рисунок, штриховая кривая). Этот факт может служить подтверждением предположения о характере термических превращений при нагревании.

Полимер I с вязкостью $\eta_{sp}=2,0 \text{ дL/g}$ образует прозрачную зеленоватую пленку, имеющую прочность на разрыв 69 МПа при удлинении 20,5% (скорость растяжения 0,065 мм/с). Соответствующие характеристики исходного поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамида: 59,4 МПа и 42,3%. Как видно из этих данных, прочность пленки полиамида I возрастает по сравнению с прочностью пленки исходного полимера при одновременном значительном уменьшении ее эластичности. Это может быть вызвано, как уже отмечено выше, образованием сшивок за счет выделения CO из полиамида I. Адгезия к металлам этого полимера сохраняется, как у исходного ПА. В целом можно отметить, что физико-механические характеристики пленок полиамида I являются вполне удовлетворительными, что позволяет прогнозировать принципиальную возможность применения этих полимеров в качестве покрытий и пленок.

При исследовании структуры пленок полимера I методом сканирующей электронной микроскопии получены следующие данные. Рентгеновский энергодисперсионный спектр, снятый по площади пленки, обнаруживает полосы, соответствующие присутствию в образце Cr: $\text{Cr}K_\alpha=5,414 \text{ кэВ}$ и $\text{Cr}K_\beta=5,944 \text{ кэВ}$.

Электронные микрофотографии в режиме вторичных электронов выявляют гладкую поверхность без каких-либо фазовых выделений. При ис-

Динамический ТГА поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленидикарбамида на воздухе (скорость подъема температуры 4,5 град/мин): 1 – исходный полиамид, 2 – полимер I, 3 – полимер I после 6 мес хранения на воздухе



пользовании режима съемки изображения в лучах Сг обнаруживается статистическое распределение его образца и отсутствие фазовых частиц, содержащих Сг с размером в пределах разрешения метода.

Таким образом, данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что модификация *m*-карборансодержащего полиамида трикарбонилхромом в выбранных условиях дает возможность получить пленочный материал с однородным микрораспределением Сг, а также позволяет сделать предположение о химической природе связи хрома с полимерным лигандом.

Как и исходный *m*-карборансодержащий ПА, полимер I при комнатной температуре является диэлектриком: удельное объемное сопротивление пленки полимера I ρ_v составляет $\sim 7 \cdot 10^{13}$ Ом·м. С повышением температуры ρ_v резко уменьшается: при 350° оно составляет $\sim 1 \cdot 10^8$ Ом·м.

Полиамид I проявляет катализическую активность в реакции аниона *bis*-(дикарбаллил)кобальта с *n*-ксилолом, такую же, как в работе [11]. В результате замещения атомов водорода у бора в положениях 8,8'-*bis*-(дикарбораллил)кобальта образуются фенилированные продукты реакции, о чем свидетельствуют данные ТСХ, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Исходные соединения. *m*-Карборансодержащий полиамид [5] и триаммиакатхромтрикарбонил [12] получали по описанным выше методикам.

Аренхроматрикарбонильные производные синтезировали по методике [7] с использованием в качестве растворителя ТГФ.

Взаимодействие дианилида *m*-карборандикарбоновой кислоты с триаммиакатхромтрикарбонилом. К раствору 0,38 г (1,0 ммоль) дианилида *m*-карборандикарбоновой кислоты в 50 мл ТГФ в токе аргона добавляли 0,2 г (1,1 ммоля) $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 8 ч, охлаждали в токе аргона и упаривали досуха. Остаток растворяли в 5 мл CH_2Cl_2 и хроматографировали на пластинках с силикагелем 40/100 в смеси эфир : петролейный эфир = 1 : 1. Собирали светло-желтую полосу с $R_f = 0,5$. Получали 0,21 г (46%) светло-желтых кристаллов соединения II, которое было идентифицировано с помощью ИК- и ПМР-спектров. ИК-спектр (в ТГФ): $\nu_{\text{CO}} = 1892, 1924, 1967 \text{ см}^{-1}$. ПМР-спектр (ТГФ- d_6): 1–4 широкая полоса ($\text{B}_{10}\text{H}_{10}$); 5,09 т (1Н, Ar–H_п(Cr), $J = 6,2 \text{ Гц}$); 5,65 т (2Н, Ar–H(Cr), $J = 6,5 \text{ Гц}$); 5,93 д (2Н, Ar–H_п(Cr), $J = 6,7 \text{ Гц}$); 7,10 т (1Н, Ar–H_п, $J = 7,3 \text{ Гц}$); 7,24 т (2Н, Ar–H, $J = 7,7 \text{ Гц}$); 7,50 т (2Н, Ar–H_п, $J = 7,6 \text{ Гц}$); 8,55 ш. с (1Н, NH), 8,73 с (1Н, NH).

В реакционной смеси присутствовали кроме соединения II исходный дианилид *m*-карборандикарбоновой кислоты и биядерный комплекс дианилида *m*-карборандикарбоновой кислоты и трикарбонилхрома.

Взаимодействие *m*-карборансодержащего ПА с триаммиакатхромтрикарбонилом. К раствору 1,14 г (3 ммоля) поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленидикарбамида с $\eta_{\text{пп}} = 1,34 \text{ дL/g}$ (в ДМФА) в 120 мл тщательно высущенного ТГФ в токе аргона добавляли 0,29 г (1,5 ммоля) $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3$. Реакционную смесь кипятили ~ 5 ч, после чего отфильтровывали и высаждали в воду. Получено 1,25 г зеленоватого полимера с $\eta_{\text{пп}} = 2,02 \text{ дL/g}$ (в ДМФА).

Вычислено, %: С 47,31; Н 5,27; В 25,98; N 6,46; Cr 3,81. $C_{51}H_{60}B_{20}N_6Cr_1O_9$. Найдено, %: С 47,94; Н 4,73; В 23,41; N 6,58; Cr 4,07.

ИК-спектр: $\nu_{\text{CO}} = 1900, 1930, 1965 \text{ см}^{-1}$.

ПМР-спектр (в ТГФ): 4,73 с (Ar–H(Cr)); 7,69 с (Ar–H); 8,10 с (N–H); 8,90 с (N–H).

ИК-спектры полимера снимали на приборе UR-20 в пленке, модельных соединений – в растворе ТГФ на спектрофотометре «Specord IR-75», ПМР-спектры – на спектрометре «Bruker WP-200 SY».

Пленки получали поливом из отфильтрованного реакционного раствора.

Структуру пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «СЭМ-505 Филипс», снабженном рентгеноспектральным микроанализатором с дисперсией по энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В. А., Вдовина Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2019.
2. Pittman C. U., Grube jr. P. L., Ayers O. E., McManus S. P., Rausch M. D., Moser G. A. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 379.
3. Pittman C. U., Patterson W. J., McManus S. P. // J. Polymer Sci. 1975. V. 13. № 1. P. 39.
4. Jin Jung Le, Kim R. // Polymer J., 1987. V. 19. № 8. P. 977.
5. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1866.
6. Nichols B., Whiting M. // J. Chem. Soc. 1959. № 2. P. 551.
7. Rausch M. D., Moser G. A., Zaiko E. J., Lipman A. L. // J. Organometal. Chem. 1970. V. 23. № 1. P. 185.
8. Brown D. A. / J. Chem. Soc. 1962. № 10. P. 3849.
9. Gogan N. J., Davis C. S. // J. Organometal. Chem. 1972. V. 39. № 1. P. 129.
10. Коршак В. В., Комарова Л. Г., Петровский П. В., Бекасова Н. И. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 30.
11. Коршак В. В., Кац Г. А., Петровский П. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 5. С. 994.
12. Крейндин А. З. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975.

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

Поступила в редакцию
19.05.89

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. З. Ш. Джапаридзе, М. Г. Лалиашвили, Г. В. Бородина,
А. Л. Рusanов, Л. Г. Комарова, Г. А. Кац

СИНТЕЗ НОВЫХ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Исследована возможность синтеза *m*-карборансодержащих замещенных полибензимидазолов методом каталитической полигетероциклизации. Изучены основные физико-химические и термомеханические характеристики целевых полимеров. Показано, что полибензимидазолы с боковыми 2-*m*-карборанильными заместителями превосходят N-фенилзамещенные аналоги по некоторым физико-механическим и термическим свойствам.

За последние 20 лет бурное развитие получили многие отрасли атомной энергетики и ряд направлений, связанных с использованием источников нейтронного излучения [1, 2].

В связи с этим внимание ученых было обращено на поиск путей синтеза полимеров, пригодных для создания конструкционных защитных или поглощающих материалов — для перевозки, хранения и эксплуатации нейтронных источников, а также для защиты некоторых деталей, корпусов в различных областях специтехники [3].

Как известно, изотоп бора-10 — хороший поглотитель нейтронов различной энергии [4]. Сечение захвата тепловых нейтронов ^{10}B составляет 4017 барн. Содержание изотопа ^{10}B в природном боре составляет 19% по массе, а остальная часть, представленная ^{11}B , является в своем роде балластом для поглощающего материала (сечение захвата тепловых нейтронов которого составляет 0,2 барн). Исходя из этого нами была предпринята попытка синтеза борсодержащих полимеров, сочетающих высокую термостойкость с необходимыми физико-механическими и поглощающими свойствами.

На начальной стадии наших исследований мы остановили свой выбор на производных *m*-карборана природного изотопного состава, являющихся исходными соединениями для получения термостойких полимеров [5]. Наш выбор был также обусловлен устойчивостью *m*-карборансодержащих