

СИНТЕЗ

УДК 541.64 : 547.244

©1992 г. Б. А. Жубанов, О. В. Гринина, Г. Е. Мессерле,  
Р. Ш. Ушурова

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАКАЕТОДИАНГИДРИДЫ,  
ИХ ДИМЕРЫ И ПОЛИИМИДЫ  
НА ИХ ОСНОВЕ

При ацилировании в условиях реакции Фриделя — Крафтса двукратного молярного избытка дифенилоксида дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты, а затем полученного промежуточного дикетона — избытком хлорангидрида тримеллитового ангидрида синтезировали с выходом до 20% новый плавкий при 421—423 К диангидрид 1,7-бис-{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоил)фенокси]бензоил}карборана и до 50% — неплавкий В — В-димер этого тетракетодиангидрида. При ацилировании дифенила и флуорена выделены новые неплавкие карборансодержащие (В—В-димеры) тетракетодиангидридов. Методами низкотемпературной (353 К) и высокотемпературной (453 К) поликонденсации в одну стадию с выходом 80—90% синтезированы полиимиды, растворимые в амидных растворителях и концентрированной серной кислоте, устойчивые к термоокислительной деструкции. Из смесей порошков димеров тетракетодиангидридов и диаминодифенилового эфира методом реакционного формования получены полиимидные пресс-изделия.

Весьма перспективными для синтеза полиимидов с повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции являются карборансодержащие диангидриды [1—3]. Однако введение карборановых группировок и формирование ангидридных групп путем жидкофазного окисления делают предлагаемые процессы синтеза карборансодержащих диангидридов трудоемкими и не обеспечивают высокого выхода целевых продуктов.

Поэтому представлялся целесообразным синтез новых диангидридов более доступными методами и получение на их основе полиимидов и полиимидных пресс-материалов с улучшенными свойствами.

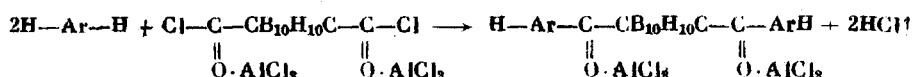
Синтез новых карборансодержащих тетракетодиангидридов и их димеров осуществляли по реакции Фриделя — Крафтса двумя последовательными реакциями без выделения промежуточного дикетона. На первой стадии проводили взаимодействие двух молей ароматического соединения (дифенил, дифенилоксид, флуорен) с одним молем ацилирующего комплекса: хлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с безводным хлористым алюминием при ступенчатом нагревании до 393—413 К в растворе в *o*-дихлорбензole. На второй стадии проведена конденсация полученного дикетона с двумя молями ацилирующего комплекса: 4-хлорформилфталевого ангидрида

рида с безводным хлористым алюминием при ступенчатом нагревании до 383—413 К.

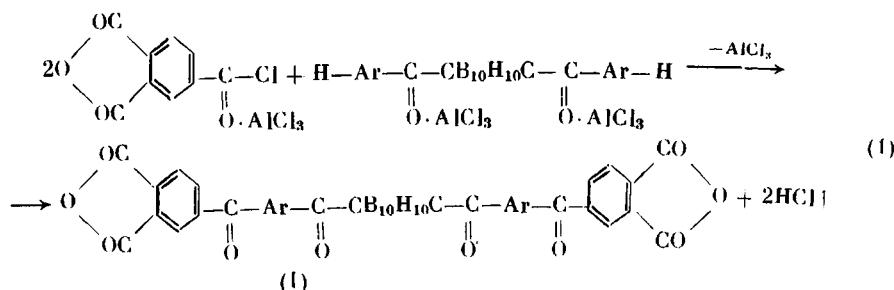
После ацилирования, разделения фракций и ангидридизации получали карборансодержащий тетракетодиангидрид и его димер.

Реакция протекает по следующей схеме.

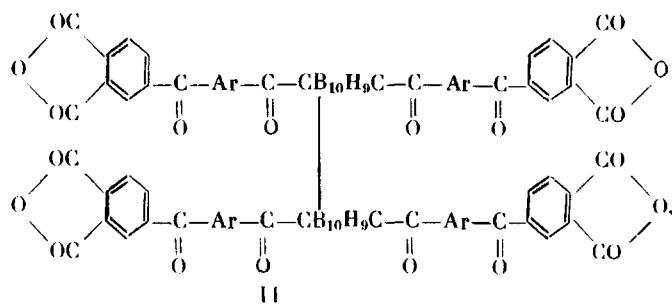
## Секция 1



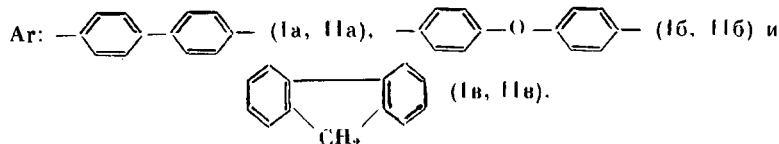
## Стадия 6:



И

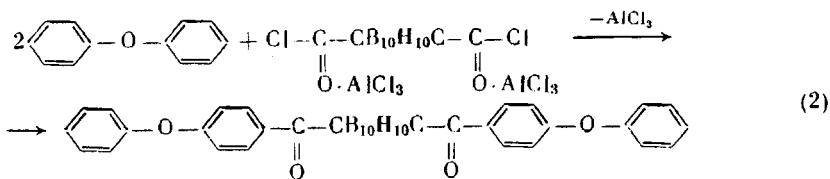


где



Оптимальные условия синтеза, условия димеризации и методы фракционирования были установлены на примере получения карборансодержащего тетракетодиангидрида Iб на основе дифенилоксиса.

С целью установления последовательности протекания реакции был выделен и проанализирован продукт, полученный на стадии а. Выделенный с высоким выходом мазеобразный темно-коричневого цвета продукт по данным элементного анализа (найдено, %: С 61,58; Н 5,07; В 18,93; вычислено, %: С 62,69; Н 5,22; В 20,15) и ИК-спектрам (присутствуют полосы 2620 (В — Н), 1660 (Ar — CO — Ar) и 1500—1590  $\text{см}^{-1}$  (Ar)) был идентифицирован как 1,7-бис-[4-(4-фенокси)бензо-ил]карборан



Убедившись в том, что стадия *a* реакции (1) с дифенилоксидом протекает согласно схеме (2) с количественным выходом, последующие опыты проводили без выделения промежуточного дикетона. В табл. 1 приведены условия синтеза, позволяющие проследить образование тетракетодиангидрида и его димера на основе дифенилоксида.

Тетракарбоновая кислота хорошо растворяется при кипячении в уксусной кислоте, из которой ее после охлаждения и фильтрования высаживали в дистиллированную воду. Димер этой кислоты, полученный на второй стадии реакции (схема (1), стадия *b*), не растворим в уксусной кислоте, поэтому хорошо отделялся при фильтровании охлажденного фильтрата. После отмывания дистиллированной водой обеих фракций, сушки и ангидридизации в вакууме (1,33 Па) при 473 К получали тетракетодиангидрид и его димер. Свойства обеих фракций приведены в табл. 1.

В ИК-спектрах растворимой и не растворимой в уксусной кислоте фракций после их ангидридизации присутствуют идентичные полосы поглощения 1660  $\text{cm}^{-1}$  (связь Ar—CO—Ar), 1780—1855  $\text{cm}^{-1}$  (ангидридный цикл), 2620  $\text{cm}^{-1}$  (B—H-связь).

По данным ИК-спектроскопии, элементного анализа и потенциометрического титрования (табл. 1), фракция, растворимая в уксусной кислоте, была идентифицирована как диангидрид 1,7-бис-{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоило)фенокси]бензоило}карборана формулы I<sub>b</sub>.

Фракция, не растворимая в уксусной кислоте, не плавкая до 573 К, представляла собой ангидридный продукт, по составу аналогичный растворимому тетракетодиангидриду, но состоящий из молекул, конденсированных по связи B—B между *m*-карборановыми фрагментами. То, что конденсация конечного продукта реакции проходит по *m*-карборановым фрагментам, было доказано гидролизом полученного ангидрида при кипячении его в 0,1 н. KOH. При полном растворении димерного дикетодиангидрида связь B—B разрушалась из-за ее гидролитической неустойчивости в щелочной среде. Получали эквивалент нейтрализации, равный 174,35, что в пределах ошибки титрования хорошо согласуется с теоретически рассчитанным (176,6), так как при щелочном гидролизе димера ( $\text{C}_{46}\text{H}_{31}\text{O}_{12}\text{B}_{10}$ )<sub>2</sub> с молекулярной массой 1766 на нейтрализацию ангидридных групп и гидролиз связи B—B необходимо 10 молей KOH.

Таким образом, проведение второй стадии синтеза (стадии *b*) даже в сравнительно «мягких» условиях приводит к образованию кислотной фракции, не растворимой в уксусной кислоте, которая после ангидридизации в вакууме идентифицирована как димер тетракетодиангидрида — (B—B-димер)—1,7-бис-{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоило)фенокси]бензоило}карборана формулы II<sub>b</sub>.

Ацилирование дифенила, флуорена на стадии *a* схемы (1) дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты, а затем на стадию *b* 4-хлорформилфталевым ангидридом было проведено в довольно мягких условиях (табл. 2). Во всех случаях были выделены не растворимые в уксусной кислоте фракции, выход которых составлял 75—85% в зависимости от ароматического субстрата. ИК-спектры полученных продуктов подтверждали карборансодержащую ангидридную структуру.

Следует отметить, что при определении эквивалента нейтрализации димеров тетракетодиангидридов на основе дифенила и флуорена в 0,1 н.

Таблица 1

## Условия синтеза и свойства тетракетодиангидридов Iб и IIб

Соединение	Время, синтеза, ч	Температура синтеза, С	Завершенность реакции по HCl, %	Выход, %	$T_{пл}$ , °	Элементный состав, %			Эквивалент нейтрализации
						C	H	B	
Iб	стадия а		98	80	20 — 25	$\frac{61,58}{62,69}$	$\frac{5,07}{5,22}$	$\frac{18,93}{20,15}$	Дикетон (2)
	11,5	25 — 130				$\frac{62,56}{62,44}$	$\frac{4,03}{3,62}$	$\frac{12,31}{12,22}$	
IIб	стадия б		100	20,8	148 — 150	$\frac{62,55}{62,44}$	$\frac{4,06}{3,62}$	$\frac{12,51}{12,22}$	$\frac{222,2}{221,0}$
	12,5	25 — 120				$\frac{62,55}{62,44}$	$\frac{4,06}{3,62}$	$\frac{12,51}{12,22}$	$\frac{222,2}{221,0}$
IIб	То же	То же	То же	47,7	Не плавится	$\frac{62,55}{62,44}$	$\frac{4,06}{3,62}$	$\frac{12,51}{12,22}$	$\frac{174,4}{176,6}$

Примечание. В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

КОН оттитровывались только три и четыре карбоксильные группы соответственно. Это, видимо, связано с малой степенью диссоциации синтезированных карбоновых кислот. Однако данные элементного анализа имеют хорошую сходимость с теоретически рассчитанными (табл. 2).

На основании проведенных экспериментов было предположено, что на второй степени реакции под воздействием комплекса 4-хлорформилфталевого ангидрида с безводным хлористым алюминием ацилирование дикетона сопровождается конденсацией конечного диангидридного продукта по *m*-карборановым группам, что приводит к образованию преимущественно димерных ангидридных форм формул IIa и IIb.

Синтез полиимидов проводили по способу низкотемпературной [4] и высокотемпературной [5] поликонденсации тетракетодиангидрида Iб и диаминодифенилоксида (ДАДФО). Полимер, полученный методом низкотемпературной конденсации, в найденных оптимальных условиях (соотношение реагентов 1 : 1, температура синтеза 353 К, концентрация реагентов 20%, длительность синтеза 4 ч, при последовательном добавлении ДАДФО к раствору диангидрида в ДМФА) оказался полиимидом. В его ИК-спектре присутствуют полосы поглощения 1380, 1730 и 1780 см<sup>-1</sup>, характерные для имидного цикла. Сдвиг полосы поглощения 2620 см<sup>-1</sup>, свойственной связи В—Н карборанового фрагмента в область 2580 см<sup>-1</sup>, характерной для связи В—Н дикарбаундекаборатного фрагмента, свидетельствует о превращении карборанового фрагмента в дикарбаундекаборатный. Следует отметить, что такая последовательность добавления реагентов способствует образованию полиимida с наибольшей приведенной вязкостью (0,5%-ный раствор в ДМФА, 298 К) (0,41 дL/g), чем при добавлении диангидрида к раствору ДАДФО (0,19 дL/g) в одинаковых условиях синтеза. Это, видимо, связано с разрыхлением полиимидных клубков силами отталкивания отрицательно заряженных дикарбаундекаборатных фрагментов, так как при добавлении диангидрида в раствор ДАДФО образуется полиимид с карборановыми фрагментами (в ИК-спектре присутствует полоса поглощения 2620 см<sup>-1</sup>, характерная для связи В—Н карборанового фрагмента).

Полиимид, полученный с выходом 70—80%, представлял собой темно-коричневый, не плавящийся до 573 К порошок, растворимый в амидных растворителях и концентрированной серной кислоте с характеристической вязкостью 0,3 дL/g (ДМФА, 298 К).

В результате высокотемпературной поликонденсации (453 К) увеличить вязкость полиимидов не удалось: с выходом 60—70% получили полиимид с характеристической вязкостью 0,1 дL/g, не плавящийся до 573 К, растворимый в амидных растворителях и концентрированной серной кислоте. Полиимиды не изменяют массы до 543 К, затем наблюдается увеличение массы с большим экзоэффектом, достигающим максимума при 673 К, с постепенным уменьшением массы (5% массы полимер теряет при 773 К).

Большая молекулярная масса димеров тетракетодиангидридов IIa — IIb, наличие узла сшивки в их структурах и неплавкость позволяют получать монолитные полиимидные пресс-образцы путем реакционного формования смеси порошков диамина и диангидридного димера. Полиимидная структура полученных нами пресс-изделий доказана данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах полиимидного карборансодержащего пресс-изделия при тонком помоле формируемой смеси (размер частиц составляет преимущественно от 4 до 30 мкм) отсутствует полоса поглощения карбонила ангидридного цикла 1780—1860 см<sup>-1</sup>, присутствуют характеристические полосы поглощения 1500—1590 (фенильный цикл), 1730—1780 (карбонил имидного цикла), 1660 (кетонные и кетоиминные группы) и 2620 см<sup>-1</sup> (поглощение связи В—Н в карборановом фрагменте). Наличие последней свидетельствует о сохранности карборанового полицикла в условиях формования и отверждения.

## Условия синтеза и свойства димеров тетракетодиангидридов IIa и IIv

Соединение	Время синтеза, ч	Температура синтеза, К	Завершенность реакции по НС:	Выход, %	Элементный состав *, %			$T_0^{**}$	$T_5^{**}$	$T_{10}^{**}$
					C	H	B			
IIa	4	стадия а								
			298	96,1	$\frac{64,09}{64,79}$	$\frac{4,04}{3,76}$	$\frac{12,55}{12,68}$	683	858	973
	36	стадия б								
			298 — 403	100	85,0					
IIv	100	стадия а								
			298	93,0	$\frac{65,00}{65,75}$	$\frac{4,10}{3,65}$	$\frac{13,29}{12,33}$	658	983	1058
	24	стадия б								
			298 — 383	100	77,0					

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

\*\* Температуры начала 0 ( $T_0$ ), 5 ( $T_5$ ) и 10%-ной потери массы ( $T_{10}$ ); углеродистый остаток при 1223 К составил 65% для IIa и 64% для IIv.

Элементный состав, определенный для карбрансодержащего полимида-ного пресс-изделия, содержащего в структурном звене полимида флуореновые фрагменты с брутто-формулой  $[(C_{60}H_{39}B_{10}N_2O_9)I_2]_n$ , хорошо совпадает с вычисленным: найдено, %: С 69,02, Н 5,09, В 9,13; вычислено, %: С 69,23, Н 3,84, В 10,38.

Полученные пресс-изделия характеризуются высокой удельной прочностью на сжатие (111,5—119,3 МПа), твердостью (460—760 МПа), термической устойчивостью образцов (5% массы образцы теряют при 793—813 К). При нагревании образцов на воздухе до 1223 К образуется до 50—55% углеродистого остатка.

Диангидрид 1,7-бис-{4-[4-(3,4-дикарбоксибензоил)фенокси]бензоило}карбрана Iб и его димер IIб получали по реакции Фриделя — Крафтса в присутствии безводного хлористого алюминия в *o*-дихлорбензоле ацилированием двух молей дифенилоксида на первой стадии одним молем хлорангидрида *m*-карбрандикарбоновой кислоты, на второй стадии ацилированием полученного дикетона двумя молями хлорангидрида тримеллитового ангидрида. После окончания реакции твердый темно-зеленого цвета реакционный комплекс разрушали смесью HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 1, отделяя *o*-дихлорбензольный слой. Оставшийся растворитель удаляли из продукта перегонкой с водяным паром. Осадок отфильтровывали, промывали 18%-ной соляной кислотой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный целевой продукт растворяли при кипячении в ледяной уксусной кислоте. Экстракт охлаждали, фильтровали, отгоняли часть уксусной кислоты и высаждали тетракарбоновую кислоту в дистиллированную воду. Не растворимую и растворимую в ледяной уксусной кислоте фракции промывали дистиллированной водой, сушили и ангидризовали в вакууме 1,33 Па при 473 К 5 ч.

Низкотемпературный синтез поликетоимидов проводили по известной методике [6], изменив порядок добавления реагентов: к раствору диангидрида в ДМФА в токе аргона порциями добавляли эквимолярное количество диамина.

Одностадийный метод синтеза поликетоимидов осуществляли следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода инертного газа, помещали эквимолярное количество диангидрида и диаминодифенилоксида, добавляли *m*-крезол (концентрация мономеров 30%). Реакционную массу, перемешивая, выдерживали 4 ч при 453 К. Полимер высаждали в ацетон и сушили до постоянной массы.

Получение полимиданых карбрансодержащих монолитных пресс-изделий осуществляли из мелкодисперсных смесей диангидридной и диаминной компонент при молярном соотношении 1 : 1—1,5 соответственно. Смесь засыпали в металлическую пресс-форму, прессовали при комнатной температуре и выдерживали в пресс-форме в печи на воздухе при температуре 473—503 К в течение 5—6 ч.

Измерение вязкости полимеров проводили в вискозиметре Уббелоде при 298 К в ДМФА.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КBr.

Термоустойчивость полимеров определяли на дериватографе; измерение проводили в интервале температур 293—1273 К при нагревании на воздухе.

Пресс-изделия на сжатие испытывали на разрывной машине ZD-10/90 по ГОСТ 465-78.

Испытание пресс-изделий на твердость (НВ) проводили на твердомере ХП-250 по ГОСТ 4670-77.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Станко В. И., Бурцева Т. А., Титова Н. С. А. с. 364618 СССР//Б. И. 1973. № 5. С. 75.
2. Коршак В. В., Станко В. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Бурцева Т. А., Гливка

- Л. А., Титова Н. С. М., 1973. 10 с.—Деп. в ВИНИТИ 6.07.73, № 5752//РЖХим. 1973. 17C369.*
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Пригожина М. П., Булычева Е. Г., Едлинский З., Бекасова Н. И./Пласт. массы. 1990. № 3. С. 5.
  4. Полиимида — класс термостойких полимеров/Под ред. Бессонова М. И. М., 1983. 307 с.
  5. Kaneda T., Katsura T., Nakagawa K., Makino H./J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 3133.
  6. Адррова Н. А., Лайус А. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 328 с.

Институт химических наук  
Республики Казахстан,  
Алма-Ата

Поступила в редакцию  
11.03.92

B. A. Zhubanov, O. V. Grinina, P. Ye. Messerle,  
R. Sh. Ushurova

CARBORANE-CONTAINING TETRAKETODIANHYDRIDES,  
THEIR DIMERS AND POLYIMIDES  
ON THEIR BASE

S u m m a r y

The new dianhydride of 1,7-bis{4-[4-(3,4-dicarboxybenzoyl)phenoxy]benzoyl} carborane fusible at 421-423 K and its nonfusible dimer have been synthesized with the 20% and 50% yields correspondingly by acylation in conditions of the Fridel-Krafts reaction of the double molar excess of diphenyl oxide with *m*-carboranedicarboxylic dichloride and of the intermediate diketone — with an excess of trimellitic chloride. New nonfusible carborane-containing dimers of tetraketodianhydrides were obtained as a result of acylation of diphenyl and fluorene. Polyimides soluble in amide solvents and concentrated sulfuric acid and resistant towards the thermooxidative degradation were synthesized by low-temperature (353 K) and high-temperature (453 K) polycondensation in one stage with the 80-90% yield. Polyimide moldings were prepared from blends of powders of tetraketodianhydrides dimers and diaminodiphenyl ester by reactive formation method.