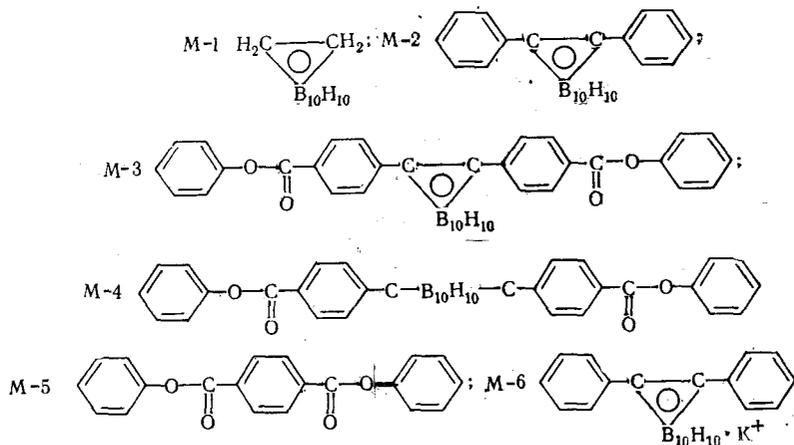


Член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ, И. В. ЖУРАВЛЕВА,
Р. С. АЮПОВА, С. А. ПАВЛОВА, П. М. ВАЛЕЦКИЙ, А. И. КАЛАЧЕВ,
С. В. ВИНОГРАДОВА, В. И. СТАНКО, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРОВ С КАРБОРАНОВЫМИ ГРУППАМИ В ЦЕПИ

Ранее нами было установлено ⁽¹⁾, что наличие *o*- и *m*-карборановых групп в основной цепи полиарилатов существенно сказывается на характере термической деструкции такого типа полимеров. Состав и выход газообразных продуктов деструкции, а также низкомолекулярных продуктов для карборансодержащих полимеров отличаются от такового для обычных полиарилатов. В частности, процентное содержание водорода резко возрастает, а содержание CO и CO₂ заметно снижается. Вполне правомерно было ожидать, что источником водорода являются карборановые группы или продукты их превращений. Целью настоящей работы было исследование в сопоставимых условиях термической деструкции соединений, моделирующих фрагменты макромолекул карборансодержащих полиарилатов и продуктов их возможных превращений (*o*-карборана (M-1), дифенил-*o*-карборана (M-2), дифениловых эфиров 1,2- (M-3) и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)-карборана (M-4), а также терефталевой кислоты (M-5)) в присутствии соединений, образование которых можно предположить при деструкции полиарилатов (вода, CO₂, фенол, бензойная кислота и т. п.).



Мы допускали также возможность образования дикарбаундекарбората при действии воды на карборановые группы по аналогии с действием спиртов ⁽¹⁾ и с этой целью исследовали поведение калиевой соли дикарбаундекарбората (M-6) при взаимодействии с указанными выше продуктами деструкции полиарилатов. Температуры плавления и источники синтеза исследованных в работе соединений следующие: M-1 294° ⁽³⁾; M-2 149° ⁽⁴⁾; M-3 195–197°; M-4 156–157°; M-5 198–199° ⁽⁵⁾; M-6 по ⁽⁶⁾.

Синтез модельных соединений

1. Дифениловый эфир терефталевой кислоты. В трехгорлую колбу объемом 100 мл, продутую аргоном, загружали 2 г хлорангидрида терефталевой кислоты (0,0098 мол.), 1,85 г (0,0196 мол.) фенола и 49 мл ацетона (0,2 мол/л). Раствор нагревают до 40° и при перемешивании добавляют 2,7 мл триэтиламина. Перемешивание при этой температуре продолжают час, отфильтровывают выпавший в осадок солянокислый триэтиламин, а фильтрат упаривают наполовину. После охлаждения

Таблица 1

Состав газообразных продуктов термической деструкции модельных соединений в зависимости от условий опыта

Соединение	Т-ра, °С	В сухом состоянии					В присутствии избытка						
		CO ₂		CO		H ₂ , моль/моль стр. ед.	CO ₂			CO		H ₂	
		мол/моль стр. ед.	в % к M-5	мол/моль стр. ед.	в % к M-5		мол/моль стр. ед.	в % к M-5	в % к сух. сост.	мол/моль стр. ед.	в % к сух. сост.	мол/моль стр. ед.	в % к сух. сост.
M-1	200	0,0	0,0	0,0	0,0	Следы	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,03	270
	300	0,0	0,0	0,0	0,0	Следы	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05	530
M-2	400	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,17	2800
	200	0,0	0,0	0,0	0,0	Следы	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	400
	300	0,0	0,0	0,0	0,0	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,06	400
M-3	400	0,0	0,0	0,0	0,0	0,03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,52	1730
	400	0,05	50	0,25	45	0,99	0,22	65	400	0,32	128	4,85	490
M-4	400	0,08	80	0,34	62	0,91	0,26	76	330	0,41	120	4,11	450
M-5	400	0,10	100	0,55	100	Следы	0,34	100	340	0,0	0,0	0,0	0,0

ния раствора выпадает кристаллический продукт, который отфильтровывают, промывают метанолом, сушат и перекристаллизовывают из ацетона. В результате получают белый кристаллический порошок с выходом 85% от теоретического и т. пл. 198–199°, что соответствует данным (3).

2. 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)-карборан синтезировали аналогично описанному выше. В результате получены дифениловый эфир 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)-карборана с т. пл. 195,5–197° и 156–157° соответственно.

Термическую деструкцию исследуемых модельных соединений проводили в запаянных ампулах при 400° 1 час. Предварительно содержимое ампулы откачивали на высоковакуумной установке при 10⁻⁵ мм рт. ст.

Анализ газообразных продуктов осуществляли на хроматографе «Цвет-4». Гидролиз модельных соединений проводили в избытке воды. К навеске соединения добавляли 5-кратное по весу количество воды, затем содержимое ампулы замораживали и в таком состоянии производили откачку под вакуумом 10⁻⁵ мм рт. ст., после чего ампулу запаивали и обрабатывали аналогично описанному.

Полученные результаты и их обсуждение. Из приведенных в табл. 1 данных по составу газообразных продуктов*, образующихся при деструкции модельных соединений при 400° в высушенном состоянии и в присутствии избытка воды, видно, что в случае *o*-карборана (M-1) и дифенил-*o*-карборана (M-2) единственным продуктом деструкции является водород, в том числе и при температурах, при которых изомеризацию *o*-карборана в *m*-изомер можно практически исключить (7) (см. табл. 2). В присутствии воды выделяется в ~15 раз больше водорода, чем без нее.

* Количество газообразных продуктов рассчитано исходя из количества молей, выделившихся из 1 структурной единицы (мол/моль стр. ед.).

В газообразных продуктах деструкции дифениловых эфиров 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксихенил)-карборана (М-3 и М-4 соответственно) наряду с водородом, количество которого значительно выше по сравнению с продуктами деструкции веществ М-1 и М-2, содержатся также CO_2 и CO . При переходе к дифениловому эфиру терефталевой кислоты (М-5) мы наблюдаем заметное увеличение содержания в продуктах деструкции CO_2 и CO по сравнению с М-3 (М-4 занимает в этом случае промежуточное положение) и практическое отсутствие водорода.

При проведении деструкции соединений с *o*- и *m*-карборановыми группами (М-3 и М-4) в присутствии воды содержание водорода в продуктах

Таблица 2

Состав газообразных продуктов (H_2) при термической деструкции (400°) калиевой соли дикарбаундекабората в присутствии различных соединений

Соединение *	В сухом состоянии ** (мол/моль стр.ед.)	В присутствии избытка воды	
		мол/моль стр.ед.	в % к сухому состоянию
Исходное	3,88	9,72	400
Фенол	2,66 (68)	8,80	330
Бензойная к-та	2,20 (57)	8,10	370
CO_2	3,40 (87)	7,94	230

* Все соединения взяты в эквимолярном соотношении.

** В скобках — проценты по отношению к количеству водорода, выделяющегося из дикарбаундекабората.

деструкции также, как в случае соединений М-1 и М-2, заметно увеличивается. Повышается содержание H_2 и CO_2 , в то время как количество выделившегося CO остается практически без изменений. При деструкции М-5 в присутствии воды газообразным продуктом распада является CO_2 , обнаружены также следы водорода, в то время как CO отсутствует.

Полученные соотношения по составу газообразных продуктов деструкции соединений М-3, М-4 и М-5 и их изменение в зависимости от условий проведения деструкции сопоставимы с полученными ранее ⁽³⁾ результатами при проведении в аналогичных условиях термической деструкции карборансодержащих и обычных полиарилатов. Это позволяет сделать вывод, что при термической деструкции карборансодержащих полимеров источником выделяющегося водорода, по крайней мере в области температур до 400° , являются карборановые группы. Кроме того, сложноэфирная группа (источник CO_2 и CO) при наличии карборановых групп в составе молекулы заметно термически устойчивее. Этот стабилизирующий эффект более отчетливо выражен в случае *o*-карборановых групп. Интересно отметить, что при нагревании эквимолярной смеси соединения М-5 и дифенил-*o*-карборана содержание в продуктах деструкции CO_2 и в особенности CO также заметно ниже, чем у М-5. В случае смеси 0,07 CO_2 и 0,08 CO , а в случае М-5 0,1 CO_2 и 0,55 CO . В присутствии воды распад сложноэфирной группы у карборансодержащих соединений протекает в меньшей мере по сравнению с дифениловым эфиром терефталевой кислоты.

Поскольку количество выделяющегося водорода при нагревании соединений М-3 и М-4 в присутствии воды, а также при деструкции карборансодержащих полимеров значительно больше, при температуре $>400^\circ$, чем это может быть лишь при превращении карборана в дикарбаундекаборан, мы предположили, что источником H_2 в этом случае является сам дикарбаундекаборан, обнаруженный ранее в продуктах деструкции карборансодержащих полиарилатов ⁽⁵⁾. В связи с этим была исследована

в тех же условиях термическая деструкция калиевой соли дикарбаундекабората. Было обнаружено, что в продуктах деструкции последнего содержатся заметные количества H_2 (см. табл. 2), причем при нагревании в присутствии избытка воды выделяющееся количество H_2 (9,72 моля на 1 моль структурной единицы) свидетельствует о полном распаде исходного соединения. Проведение термической деструкции М-6 в присутствии соединений, образующихся при распаде полиарилатов (CO_2 , фенол, бензойная кислота), не дает существенного изменения содержания водорода в продуктах деструкции.

При нагревании эквимольных смесей дифенил-*o*-карборана и соответственно CO_2 , фенола и бензойной кислоты содержание водорода в продуктах деструкции выше по сравнению с чистым М-2 лишь при добавлении фенола, в случае бензойной кислоты оно остается без изменений.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс образования при деструкции полимеров с карборановыми группами в цепи дикарбаундекаборана и превращения последнего являются причиной выделения больших количеств водорода. Образование дикарбаундекаборана происходит при взаимодействии карборановых групп с такими нуклеофильными агентами, как вода и в меньшей степени фенол, в то время как соединения кислотного характера (бензойная кислота), как и следовало ожидать, не воздействуют на карборановое ядро и при высоких температурах.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева и др., ДАН, 195, 1351 (1970). ² В. И. Станко, В. А. Братцев, ДАН, 172, 1343 (1967). ³ Л. И. Захаркин, В. И. Станко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2068. ⁴ M. M. Fein, J. Bobinski et al., Inorg. Chem., 2, 1111 (1963). ⁵ G. Schrader, Ber., 7, 707 (1874). ⁶ В. И. Станко, А. И. Климова, В. А. Братцев, ЖОХ, 40, 1523 (1970). ⁷ D. Grafstein, J. Dvorak, Inorg. Chem., 2, 1128 (1963).