

NOUVEAUX POLYMÈRES INORGANIQUES ET ÉLÉMENT-ORGANIQUES
CONTENANT BORE ET AZOTE

C.Ungurenașu, St.Cihodaru et I.Popescu

Institut de Chimie Macromoléculaire " P.Poni "

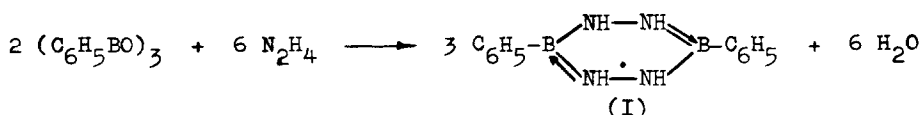
Jassy, Aleea Ghica Vodă 41-A

(Received in France 11 February 1969; received in UK for publication 13 March 1969)

En se basant sur la facilité d'obtention d'hétérocycles de type benzoboreimidazolique¹, Mulvaney² et ses collaborateurs ont synthétisé les premières polybenzborimidazolines par réaction de butyldiboronates ou d'acides diboroniques avec la 3,3',4,4'-biphényltétraamine. Adrova³ et ses collaborateurs utilisent le pyroboretétraacétate dans la réaction avec les diamines, pour obtenir un polymère benzoboreimidazolique.

Nous avons synthétisé la 1,2,4,5-tétrahydro-3,6-diphényl-1,2,4,5-tétraza-3,6-diborine (I) décrite par Niedenzu⁴ en utilisant les réactions suivantes :

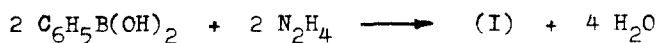
a) Le triphénylboroxole réagit avec l'hydrazine en solution étherée sous faible chauffage en donnant un produit dont l'analyse élémentaire et le spectre IR indiquent la structure (I) :



Le produit (I) obtenu par nous (Tr. C 61,1; H 6,1; B 10,2 %. Calc. B 9,1; C 61,2; H 5,9 %) fond à 64-65°. Niedenzu⁴ indique pour le même composé synthétisé par la réaction du bis-diméthylaminophénylborane avec l'hydrazine, un point de fusion de 156°, mais il ne garantit pas la pureté du monomère boretétrazinique obtenu ainsi. Nous attribuons (ainsi que l'auteur cité) cette différence entre les points de fusion à une inclusion de produits polymères dans le composé décrit par Niedenzu.

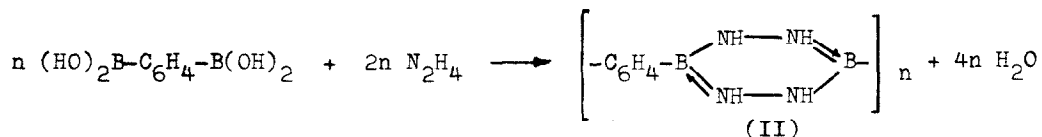
b) L'acide phénylboronique réagit avec un excès d'hydrazine selon la réac-

tion suivante :



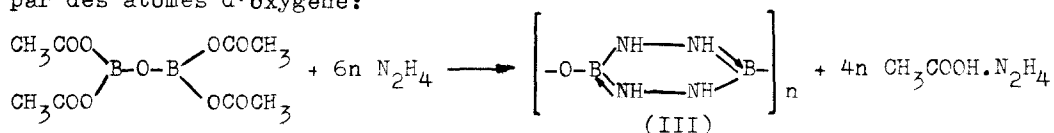
Le produit (I) est partiellement soluble dans l'éther, soluble dans le THF et le dioxane. Par hydrolyse, on obtient l'hydrazine et l'acide phénylboronique.

La réaction de l'acide p-phénylèndiboronique avec l'hydrazine, en absence de solvant, a lieu avec formation d'un polymère phénylèndiboretétrazinique:



L'analyse élémentaire (Tr. C 45,5; H 5,2; B 13,5 % Calc. C 65,6; H 5 ; B 13,7 %.), la réaction d'hydrolyse (dans laquelle se reforme l'hydrazine et l'acide p-phénylènediboronique) et le spectre IR correspondent à la formule II. Le produit est insoluble dans la plupart des solvants organiques.

Par la réaction de l'hydrazine avec le pyroboretétracétate en absence de solvant, on obtient, après des recristallisations répétées dans l'hydrazine chaude, un polymère inorganique dont les cycles diboretétraziniques sont liés par des atomes d'oxygène:



Les données de l'analyse élémentaire (Tr. B 21,9; Calc. B 22,14 %), le spectre IR et l'analyse thermogravimétrique correspondent à la formule (III). Le produit est insoluble dans les solvants organiques et s'hydrolyse très facilement avec formation d'acide borique et d'hydrazine.

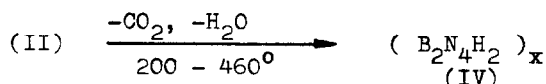
La méthode de Dumas appliquée à la détermination de l'azote dans les composés (I),(II) et (III) conduit à des résultats qui correspondent seulement à la moitié de la quantité théorique d'azote calculée pour ces substances; nous avons donc supposé que dans la méthode de Dumas, à la température de combustion (700°), se forment des produits intermédiaires, polymères, thermiquement stables dans le domaine considéré de température. Pour déterminer quantitativement les pertes d'azote dans la pyrolyse des composés(II)(pyrolyse dans l'air) et

(III) (pyrolyse dans un courant d'azote) , nous avons tracé les courbes TG, DTG et ATD pour ces composés.(Tableau 1)

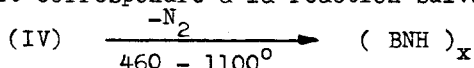
Tableau 1

| Composé | Température °C | Perte de poids % |
|---------|------------------------|---------------------|
| (II) | 200 | - |
| | 460 | 49,7 |
| | 1100 | 64,4 |
| | 1100 après 5 heures | 67,6 |
| (III) | 202 | - |
| | 363 | 25,2 |
| | 447 | 29,0 |
| | 523 | 37,4 |
| | 900 | 37,6 |

Le premier palier de décomposition du composé (II) fait apparaître une perte de poids de 49,7%, qui correspond à la pyrolyse des noyaux benzéniques et de deux atomes d'hydrogène(l'aspect des courbes ATD et DTG dans l'intervalle de température 200-460° est en accord avec une superposition de réactions pyrolytiques) dans l'intervalle 200-460 (la perte théorique de poids est de 49,4%). Pour l'intervalle de température 200-460° on peut proposer la réaction suivante :

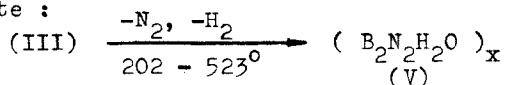


Le spectre IR du composé (IV) (Tr.B 27,5; N (Kjeldahl) 69,6%) révèle l'existence de liaisons B-N (1440 cm⁻¹) et de groupes NH (3350 cm⁻¹), mais ne contient plus la bande caractéristique du noyau benzénique. Si on admet que l'intermédiaire (IV) perd, pour chaque unité structurale 2 atomes d'azote pour former le composé (BNH)_x, trouvé aussi par d'autres auteurs^{5,6,7} dans les produits finaux de la pyrolyse des dérivés boraziniques, le second palier de la courbe TG pourrait correspondre à la réaction suivante :

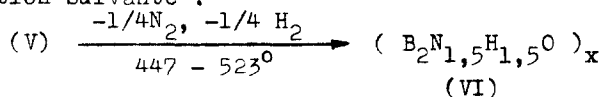


Celle-ci correspond à une perte totale de 67,6%, par rapport aux 67,5% calculés pour la formation du produit final (BNH)_x. Si la pyrolyse a lieu

avec formation de B_2O_3 , la courbe TG devrait enregistrer une perte totale de 56,2%, valeur sensiblement inférieure à la valeur expérimentale. L'analyse chimique du résidu indique la formule (BNH) et le spectre IR contient la bande d'absorption dans le domaine 3250 cm^{-1} attribuée au NH. Jusqu'à 447° le composé (III) perd 29% de son poids, ce qui correspond à une perte de deux groupes NH par unité structurale (théorique 30%). Dans ce cas-là on peut supposer la réaction suivante :



Entre 447° et 523° la courbe TG enregistre une perte de poids de 8,4%, qui correspond à une perte de 1/2 NH par unité structurale du polymère (III) (théorique 7,6%). Pour ce palier, la pyrolyse de l'intermédiaire (V) peut être décrite par la réaction suivante :



L'analyse chimique de (VI) (Tr.B 35,2; N(Kjeldahl) 35%) et le spectre IR (B-O : 1150 cm^{-1} ; B-N : 1400 cm^{-1} ; NH : 3300 cm^{-1}) confirment la formule (VI).

Le spectre IR du composé (I) contient dans le domaine $1240-1440\text{ cm}^{-1}$ les bandes caractéristiques des liaisons B-N et $B=N$. Les bandes à 3225 et 3330 cm^{-1} révèlent l'existence de groupes NH. On n'a trouvé ces absorptions dans le spectre du polymère (II) que sous la forme de larges bandes ($1300-1500\text{ cm}^{-1}$). Le polymère inorganique (III) présente un spectre IR qui fait apparaître deux larges bandes d'absorption situées dans les domaines $800-1200\text{ cm}^{-1}$ (B-O) et $1200-1580\text{ cm}^{-1}$ (B-N et $B=N$). La bande à 3300 cm^{-1} dénote l'existence de NH.

REFERENCES

1. R.L.Letzinger et S.B.Hamilton, J.Amer.Chem.Soc., 80, 5411, (1958)
2. J.E.Mulvaney, J.J.Bloomfield et C.S.Marvel, J.Polymer Sci., 62, 59, (1962)
3. N.A.Adrova, A.M.Dubnova et M.M.Koton, Doklady Akad.Nauk SSSR, 158, 130, (1964)
4. K.Niedenzu, H.Beyer et J.W.Dawson, Inorg.Chem., 1, 738, (1962)
5. J.Goubeau et E.Rickter, Z.anorg.Chem., 310, 123, (1961)
6. A.Stock et R.Wierl, Chem.Ber., 59, 2215, (1962)
7. J.Sheldon et B.C.Smith, Quart.Rev., 2, 200, (1960)