

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИМЕР *тет*-БУТИЛАЦЕТИЛЕНА

**Чаусер М. Г., Крылова Г. И., Кузаев А. И.,
Зайченко Н. Л., Черкашин М. И.**

Известно [1], что при полимеризации арилацетиленов обычно образуются окрашенные парамагнитные полимеры низкой ММ ($\bar{M}_n < 5000$). Наиболее высокомолекулярный представитель полимеров ацетиленового ряда — полигексин-1 с $\bar{M}_n = 82\,000$ получен из *н*-бутилацетиленена на катализической системе $(C_2H_5)_3Al-TiCl_3$. В отличие от полиарилацетиленов он не обнаруживал сигнала ЭПР и обладал высокой активностью в реакциях присоединения [2].

Нами установлено, что при полимеризации *тет*-бутилацетиленена под действием WCl_6 (концентрации мономера и катализатора в растворе бензола соответственно 1,02 и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 29°, 3 час) в тщательно дегазированных и отпаянных под вакуумом ($10^{-2}-10^{-3}$ тор) стеклянных ампулах после осаждения в 10-кратный по объему избыток метанола с выходом 20% образуется белый непарамагнитный полимер, растворимый в CCl_4 и ТГФ, весьма инертный в реакциях присоединения. По данным ГПХ (прибор ГПХ-200 фирмы «Уотерс» со стирогелевыми колонками пористостью $3 \cdot 10^5$, $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^3$ Å; ТГФ, 25°, скорость элюирования 1 мл/мин, калибровка по монодисперсным полистирольным стандартам с учетом приборного уширения), поли-(*тет*-бутилацетилен) характеризуется следующими параметрами: $\bar{M}_n = 500\,000$, $\bar{M}_w = 752\,000$, $\bar{M}_z = 980\,000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,50$, $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 1,30$.

Приведенные данные и спектры ПМР (раствор в CCl_4 , 20–60°, стандарт гексаметилдисилоксан, δ протонов *тет*-бутильных и олефиновых групп при 1,15 и 5,4–6,5 м.д., с соотношением интенсивностей 9 : 1) свидетельствуют в пользу несопряженной полиеновой структуры полимера.

Институт
химической физики
АН СССР

Поступило в редакцию
12 V 1980

ЛИТЕРАТУРА

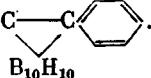
1. М. Г. Чаусер, Ю. М. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Успехи химии, 45, 695, 1976.
2. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., 5, 1354, 1963.

**О ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
КЛОЗО-КАРБОРАНОВ-12**

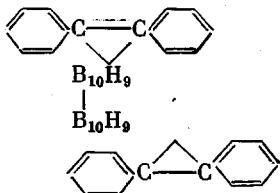
**Сидоренко В. И., Васюкова Н. И., Кузаев А. И.,
Некрасов Ю. С., Валецкий П. М., Виноградова С. В.,
Коршак В. В.**

Знание природы и механизма образования термически устойчивых связей с участием атомов бора карборановых-12 групп имеет принципиальное значение для объяснения поведения полигетероариленкарборанов при воздействии повышенных температур и кислорода, формирования термостабильных вторичных продуктов [1]. В связи с этим мы исследо-

вали этот процесс на примере термоокислительных превращений дифенил-*o*-карборана



Было установлено, что при нагревании на воздухе в интервале 260–330° в продукте реакции, протекающей с выделением H₂, наряду с исходным соединением присутствует вещество, которое, по данным ГПХ, эбулиoscкопии и масс-спектрометрии, представляет собой димер дифенил-*o*-карборана с $T_{\text{пл}}=72-74^{\circ}$ и $M=591$



На ЯМР ¹¹B спектре этого соединения (снят на спектрометре FT-80A фирмы «Вариан» в растворе CCl₄ с (CH₃O)₃B в качестве внешнего стандарта с использованием гетероядерного резонанса ¹¹B=({¹H})) появляется дополнительный химический сдвиг при 17,48 м.д; инкременты двух других химических сдвигов относительно соответствующих сигналов у дифенил-*o*-карборана составляют $\Delta\delta_B=\delta(B-H)-\delta(B-R)$, 4,4 и 3,1 м.д (рисунок). Соответствующие изменения в спектрах ЯМР ¹³C димера и то, что интенсивность дополнительного химического сдвига составляет ~10% от суммарной интенсивности сигналов ¹¹B, позволяют в целом заключить, что дифенилкарборановые остатки в димере соединены одинарной связью B—B, в образовании которой участвуют, вероятнее всего, наиболее удаленные от атомов С в икосаэдре клоzo-карборана-12 атомы бора в положении 9 или 12 [2].

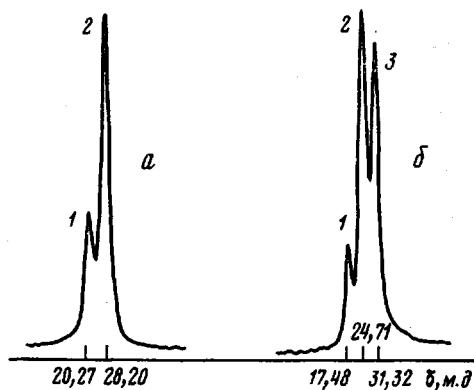
Таким образом, термоокислительные превращения карборановых групп при исследованных температурах сводятся к их конденсации друг с другом с образованием термически устойчивых связей B—B, что наряду с аналогичным уплотнением карборановых групп за счет гомолиза связей B—H (протекающего при значительно более высоких температурах — выше 400° в отсутствие O₂ [3]) обусловливает тримеризацию полигетероариленкарборанов и термическую устойчивость материалов на их основе [4]. Предварительные данные (ингибирование образования димера фенолами, его образование в более мягких условиях нагреванием дифенил-*o*-карборана при 200° в присутствии перекиси) свидетельствуют о том, что процесс димеризации имеет радикальную природу. Возможно, этот процесс аналогичен известной для соединений с боргидридными группами дегидрополиконденсации [5] и инициируется кислородом.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступило в редакцию
30 VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Н. И. Бекасова, Вестник АН СССР, 1974, № 11, 23.
2. В. И. Станко, Т. А. Бабушкина, В. В. Храпов, Ю. Д. Корешков, А. И. Климова, А. М. Альмов, А. М. Васильев, Ж. общ. химии, 47, 389, 1977.
3. В. И. Станко, П. М. Валецкий, А. И. Климова, Т. П. Климова, Ж. общ. химии, 47, 399, 1977.
4. М. Г. Лурье, Д. А. Кардашев, А. М. Петрова, П. М. Валецкий, Л. И. Голубенкова, Г. А. Коломеец, Тезисы докладов II Конференции «Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе», Таллин, 1974, стр. 46.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972, стр. 408.



Спектры ЯМР ¹¹B=({¹H}):

a — дифенил-*o*-карборан, $\delta=20,27$ (1) и 28,20 м.д (2); *b* — димер дифенил-*o*-карборана, $\delta=17,48$ (1), 24,71 (2) и 31,32 м.д (3)