

УДК 541.64 : 547 (344+35)

**СИНТЕЗ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
4-(1'-о-КАРБОРАНИЛ)СТИРОЛА С АКРИЛОИЛФЕРРОЦЕНОМ
И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

Коршак В. В., Сосин С. Л., Слонимский Г. Л.,
Аскадский А. А., Захаркин Л. И., Ковредов А. И.,
Антипова Б. А., Бычко К. А., Шаугумбекова Ж. С.

Предложен способ получения 4-(1'-о-карборанил)стирола и на основе его и акрилоилферроцена синтезированы сополимеры. Проанализировано влияние разнозвенности, возникающей при сополимеризации, на температуру стеклования и термостойкость. Показано, что разнозвенность в данном случае приводит к аддитивному изменению температуры стеклования и неаддитивному изменению термостойкости с составом сополимера.

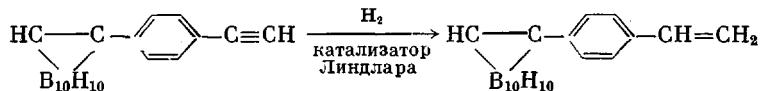
Ранее была изучена полимеризация 4-(1'-о-карборанил)стирола (КС) и сополимеризация его с рядом соединений [1, 2]. В настоящей работе исследована сополимеризация 4-(1'-о-карборанил)стирола с акрилоилферроценом (АФ), а также влияние звеньев АФ на термические характеристики образующихся сополимеров.

Акрилоилферроцен получали по методу [3], исходя из ацетилферроцена; т. пл. 67–68°. Найдено, %: С 65,01; Н 4,99; Fe 23,20. C₁₃H₁₂FeO. Вычислено, %: С 65,03; Н 5,04; Fe 23,26.

В ИК-спектре акрилоилферроцена имеются максимумы поглощения в области 1610 и 1670 см⁻¹, характерные для винильной и карборанильной группы соответственно и в области 1000–1100 см⁻¹ для ферроценового ядра.

Синтез 4-(1'-о-карборанил)стирола в двух предыдущих работах [1, 2] не был описан и, так как продукт получен впервые, считаем целесообразным привести его синтез в настоящей работе.

4-(1'-о-карборанил)стирол получен реакцией гидрирования 4-(1'-о-карборанил)-фенилацетилен над катализатором Линдлара



Гидрирование протекает легко при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве растворителей использовали гексан, бензол, толуол, ацетон. Катализатор Линдлара позволяет избирательно, гладко и количественно прогидрировать карборанилфенилацетилен в карборанилистирол. Гидрирование протекает до поглощения 1 моля водорода на 1 моль карборанилфенилацетиlena, после чего поглощение водорода практически прекращается. Катализатор Линдлара [4] и 4-(1'-о-карборанил)фенилацетилен [5] получены по известным методикам. Данные ИК-спектра и спектра ПМР 4-(1'-о-карборанил)стирола подтверждают его строение. ИК-спектр 4-(1'-о-карборанил)стирола снят на приборе UR-20, вещество в твердом виде запрессовывали в таблетки с КВг. Спектр ПМР снят на спектрометре «Bruker WP-200 SY» (с рабочей частотой 200 МГц).

Получение 4-(1'-о-карборанил)стирола. Гидрировали 12,22 г (0,05 моля) 4-(1'-о-карборанил)фенилацетилен в растворе 150 мл гексана и 2 мл хинолина в присутствии 0,5 г катализатора Линдлара при 20°. Через 1,5 ч гидрирование закончили после поглощения 0,05 моля водорода. После обычной обработки получили 11,1 г (90%) 4-(1'-о-карборанил)стирола, т. пл. 104–105° (перекристаллизация из гексана). Найдено, %: С 48,61, Н 7,72, В 43,83. C₁₀H₁₂B₁₀. Вычислено, %: С 48,75, Н 7,36, В 43,88. 4-(1'-о-карборанил)стирол – бесцветное мелкокристаллическое соединение, хорошо растворимое в метаноле, этаноле, гексаноле, бензоле, CCl₄, эфире, ацетоне. Сополимеризацию 4-(1'-о-карборанил)стирола с акрилоилферроценом проводили в присутствии ДАК (1 вес.%) в растворе в бензоле в ампулах, продутых аргоном, при 80°

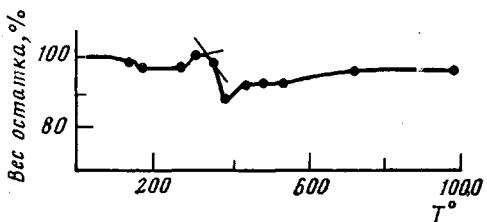


Рис. 1

Рис. 1. Кривая ТГА сополимера акрилоилферроцена с 4-(1'-о-карборанил)стиролом при мольном соотношении 1 : 10

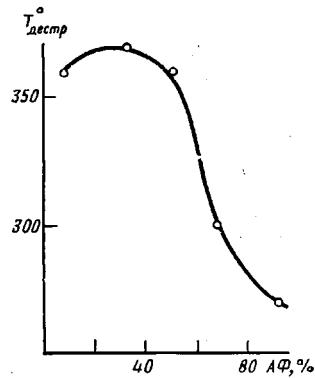


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры начала интенсивной термической деструкции $T_{\text{дестр}}$ от содержания звеньев акрилоилферроцена в сополимере

в течение 5 ч. Сополимеры, растворимые в бензоле, осаждали петролейным эфиром, нерастворимую в бензоле часть отделяли, растворяли в ацетоне и осаждали также петролейным эфиром.

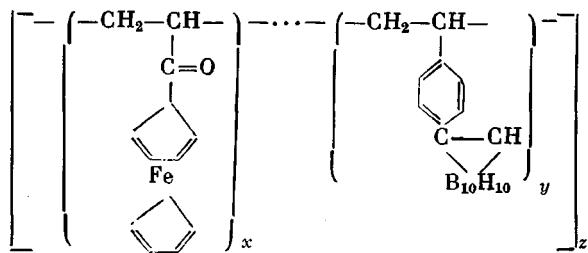
Сополимеризацию проводили и с перекисью ди-трет-бутила (1 вес.%) в ампуле, продутой аргоном, в массе при 185–190° в течение 0,5 ч (опыт 6).

Молекулярные массы сополимеров определяли эбулиоскопически в бензоле или ацетоне.

Данные по сополимеризации и результаты анализов приведены в таблице.

В ИК-спектрах сополимеров имеются полосы поглощения, характерные для каждого из мономеров, за исключением полос, отвечающих винильным группам, т. е. 1610–1630 см⁻¹.

Данные элементного анализа и ИК-спектров сополимеров позволяют предложить следующее их строение:



По данным ТГА образцы сополимеров с преобладанием карборановых звеньев над звеньями акрилоилферроцена обладают температурами начала термической деструкции в районе 350–370°. Кроме этого они обладают высокой массой превращенного остатка, возникающего при нагревании полимера до высоких температур (рис. 1). Такая картина (наличие большого коксового остатка) вообще характерна для карборансодержащих полимеров [6]. Температура начала интенсивной потери веса для сополимеров, обогащенных карборансодержащими фрагментами, выше аналогичной температуры для сополимеров, обогащенных остатками акрилоилферроцена. При этом в интервале содержания звеньев акрилоилферроцена от 10 до 50% температура начала интенсивной термической деструкции практически не зависит от содержания этих звеньев (рис. 2). Проанализируем влияние состава сополимера на температуру стеклования T_c . Для определения величины T_c были получены термомеханические кривые для образцов сополимеров всех составов; на рис. 3 в качестве примера термомеханическая кривая показана для одного из образцов, обогащенных остатками акрилоилферроцена. Термомеханические кривые снимали в усло-

Сополимеризация 4-(1'-*o*-карборанил)стирола с акрилоилферроценом

Опыт *, №	Соотношение мономеров в исходной смеси, моли		ММ сополимера (выход сополимера, %)		Выход сополимера (суммарный), %	Содержание в сополимере ** (растворим в ацетоне), %					Содержание в сополимере ** (растворим в бензole), %				
	КС	АФ	растворимого в ацетоне, %	растворимого в бензоле, %		C	H	B	Fe	молекулярное соотношение звеньев КС : АФ в сополимере	C	H	B	Fe	молекулярное соотношение звеньев КС : АФ в сополимере
1	0,005	0,005	-	7600	74,2	-	-	-	-	-	59,93 56,8	6,19 6,22	18,26 22,20	11,50 11,49	1 : 1
2	0,005	0,010	-	6500	77,2	-	-	-	-	-	59,98 59,52	5,58 5,83	12,94 14,86	16,07 15,38	1 : 2
3	0,01	0,005	10 500 (21,8%)	3630 (49,3%)	71,1	55,65 54,10	5,21 6,60	26,26 29,48	8,72 7,62	2 : 1	56,45 56,8	6,53 6,22	23,59 22,20	9,84 11,49	1 : 1
4	0,0125	0,00125	9460 (70,0%)	1780 (3,0%)	73,0	51,87 50,76	7,35 7,08	37,36 38,50	2,95 2,84	7 : 1	52,93 52,79	7,16 6,79	33,41 33,10	5,50 5,70	3 : 1
5	0,00125	0,0125	- (7,60%)	7910 (84,9%)	92,5	-	-	-	-	-	63,48 63,52	5,27 5,25	3,36 4,79	21,83 21,10	1 : 10
6	0,005	0,005	8850 (31,0%)	11 930 (53,8%)	84,8	56,0 54,10	6,26 6,60	26,99 29,48	7,31 7,62	2 : 1	59,18 59,52	6,18 5,83	15,76 14,86	13,25 15,38	1 : 2

* Опыты 1–5 проводили в присутствии ДАИ, опыт 6 – в присутствии ПТБ.

** В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

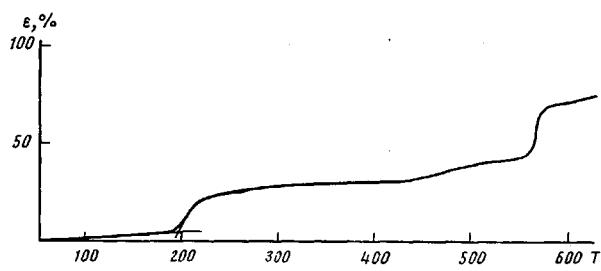


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханическая кривая образца сополимера акрилоилферроцена с 4-(1'-о-карборанил)стиролом при мольном соотношении мономеров 2:1

Рис. 4. Зависимость температуры стеклования T_c от содержания звеньев акрилоилферроцена в сополимере: 1 – расчетные значения, 2 – экспериментальные

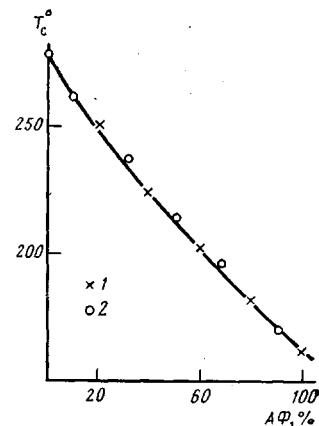


Рис. 4

виях пенетрации пуансона диаметром 4 мм при нагрузке на него 100 г, скорость нагревания составляла 1,5 град/мин. На кривой четко виден интервал температур, в котором наступает размягчение (расстеклование) полимера. T_c в этом интервале определялся по пересечению касательных к двум ветвям термомеханической кривой. На ней также виден новый небольшой подъем деформации в области 560°, связанный с термической деструкцией; при этом деформация не достигает 100% даже в области 700°, что связано с формированием коксового остатка, проявляющегося и при термогравиметрическом исследовании.

T_c , как показали проведенные опыты, зависит от состава сополимера и плавно понижается с ростом содержания звеньев акрилоилферроцена (рис. 4).

Для анализа этой зависимости воспользуемся соотношением [7]

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{c,1}} \beta_1 + \frac{1}{T_{c,2}} \beta_2, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \\ \beta_1 = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{(1-\alpha_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2} \\ \beta_2 = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2} \end{aligned}$$

($T_{c,1}$ и $T_{c,2}$ – температуры стеклования гомополимеров на основе 4-(1'-о-карборанил)стирола и акрилоилферроцена соответственно; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ – ван-дер-ваальсовы объемы повторяющихся звеньев этих же полимеров; α_1 – мольная доля 4-(1'-о-карборанил)стирола в сополимере).

Как показано в работе [2], формула (1) справедлива в том случае, когда появление разнозвездности вследствие сополимеризации не вносит какого-либо вклада в изменение специфического межмолекулярного взаимодействия звеньев. Чтобы воспользоваться формулой (1), необходимо вычислить ван-дер-ваальсовы объемы повторяющихся звеньев гомополимеров. Величина $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = 188,5 \text{ \AA}^3$ [2].

Величина $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ вычислена нами с использованием данных для ван-дер-ваальсового объема ферроцена, определенного на основании координат атомов в его структуре¹.

В результате было найдено, что $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 = 181,1 \text{ \AA}^3$. Подстановка полученных значений в формулу (1) приводит к расчетным T_c , которые хорошо укладываются на экспериментальную зависимость T_c от состава.

Следовательно, введение акрилоилферроцена в сополимер не приводит к каким-либо аномальным изменениям межмолекулярного взаимодействия. Интересно проанализировать этот вопрос более детально. Согласно работе [6], температура стеклования гомополимера может быть вычислена по соотношению

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i (a_i \Delta V_i + b_i)}, \quad (2)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из инкрементов ΔV_i объемов атомов; a_i – инкременты, характеризующие слабые дисперсионные взаимодействия атомов; b_i – инкременты, характеризующие сильные межмолекулярные взаимодействия (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия).

Известно, что в структуре ферроцена атомы углерода в соседних пентадиенильных кольцах расположены на расстояниях, соответствующих сумме двух межмолекулярных радиусов. Отсюда объем атома Fe настолько мал, что им можно пренебречь. Соответственно можно не вводить специального инкремента a_i для учета влияния атома Fe на дисперсионное взаимодействие, поскольку этот атом полностью закрыт пентадиенильными кольцами.

Действительно, расчет по формуле (2) приводит к значению $T_c = 166^\circ$, экспериментальная T_c , согласно графику на рис. 4, составляет $\sim 162^\circ$.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения сополимеров на основе 4-(1'-о-карборанил)стирола и акрилоилферроцена, и изучены их термические характеристики, зависящие от состава сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И., Алексеева В. П., Антипова Б. А., Шаугумбекова Ж. С. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 219.
2. Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И., Бычко К. А., Антипова Б. А., Шаугумбекова Ж. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2051.
3. Fudrik M., Elesko P., Kovac S. Chem. Zvesty, 1965, v. 19, № 5, p. 371.
4. Lindlar H., Dubuis R. Organic Syntheses, 1966, v. 46, p. 89.
5. Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Сергеев В. А., Коршак В. В., Вдовина Л. И. А. с. 376382 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1973, № 17, с. 76.

¹ Авторы выражают благодарность А. И. Яновскому, Ю. Т. Стручкову за расчет объема молекулы ферроцена, проведенный на ЭВМ «Эклипс S/200» по составленной ими программе.

6. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Бороганические полимеры. М., Наука, 1975, с. 247.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983, с. 248.

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

Поступила в редакцию:
13.V.1984

SYNTHESIS AND COPOLYMERIZATION
OF 4-(1'-*o*-CARBORANYL)STYRENE WITH ACRYLOYL FERROCENE
AND STUDY OF PROPERTIES OF OBTAINED COPOLYMERS

Korshak V. V., Sosin S. L., Slonimskii G. L., Askadskii A. A.,
Zakharkin L. I., Kovredov A. I., Antipova B. A., Bychko K. A.,
Shaugumbekova Zh. S.

Summary

The method of preparation of 4-(1'-*o*-carboranyl)styrene has been proposed and its copolymers with acryloyl ferrocene have been synthesized. The influence of repeat-unit heterogeneity on T_g and thermal stability is analysed. The repeat-unit heterogeneity is shown to result in this case in the additive change of T_g and nonadditive change of thermal stability with copolymer composition.