

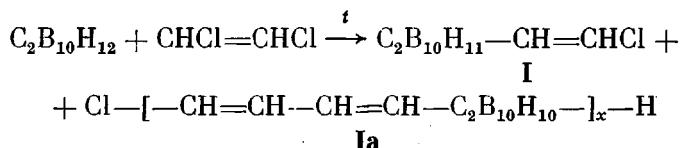
© 1991 г. М. В. Серегина, Ю. А. Кабачий, П. М. Валецкий,
Б. Л. Туманский, В. Ц. Кампель

РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБОРАНОВ-12 К 1,2-ДИХЛОРЕТИЛЕНУ

Исследованы механизм и кинетика высокотемпературной конденсации карборанов-12 с 1,2-дихлорэтиленом. Показано, что образуются изомеры В-(β-хлорвинил)-*o*-, *m*-карборанов и олигомерные продукты.

Известны реакции радикального присоединения алканов к олефинам [1] и хлоролефинам [2], причем лучше присоединяются третичные алканы. Поскольку прочность связи В—Н в карборанах-12 сравнима с прочностью связи С—Н в третичных алканах [3], было интересно исследовать присоединение карборанов-12 к ненасыщенным соединениям. В настоящей работе исследовали реакцию конденсации карборанов-12 с 1,2-дихлорэтиленом (ДХЭ).

При температурах более 300° осуществляется реакция *o*-, *m*-карборанов с ДХЭ по схеме



($x=5-7$), приводящая за 2,5 ч к образованию В-(β-хлорвинил)-*o,m*-карборанов (выход 38% от теории) и олигомерным продуктам (выход 18%). Данные элементного анализа, ГПХ и ИК-спектроскопии позволяют приписать олигомерам строение Ia. По данным хромато-масс-спектрометрии соединение I является смесью изомеров¹.

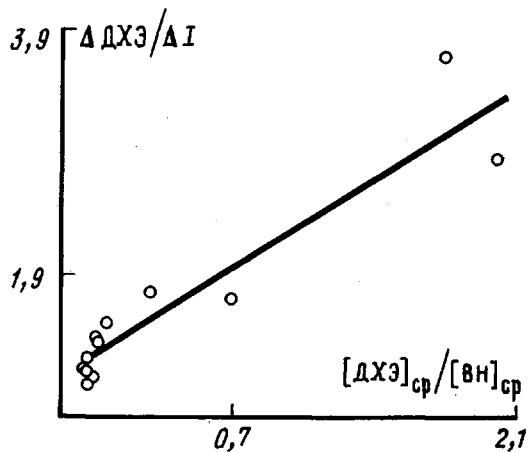
Данные, полученные методами газовой хроматографии, ИК-, ЯМР¹H-, ЯМР¹³C-спектроскопии, позволяют предположить, что соединение I является смесью *цис*- и *транс*-изомеров 9-(β-хлорвинил)-*o*, *m*-карборанов в соотношении, представленном в таблице.

Отношение $\sum_{\text{транс}} / \sum_{\text{транс}}$ равно 0,15 для *o*-карборана и 0,21 для *m*-карборана (при 380°). Как и при гомолитическом арилировании карборанов-12 [5], образуется смесь всех возможных изомеров по атомам бора. Некоторое доминирование изомеров 8,9- для *o*-карборана и 9- для

Соотношение изомеров В-(β-хлорвинил)-*o*-, *m*-карборанов

Изомеры	Положение замещения в карборановом ядре	Содержание изомеров, %	
		<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
В-(β-хлорвинил)- <i>o</i> -карборана	3	13,5	3,7
	4	45,2	30,6
	8 и 9	41,3	65,7
В-(β-хлорвинил)- <i>m</i> -карборана	2	29,6	16,2
	4 и 5	30,2	51,2
	9	40,2	32,6

¹ Для идентификации изомеров были синтезированы *цис*- и *транс*-9-(β-хлорвинил)-*o*- и 9-(β-хлорвинил)-*m*-карбораны фотолизом соответственно *бис*-9-(*o*-карборанил)- и *бис*-9-(*m*-карборанил) ртути [4]. Синтез осуществляли в среде ДХЭ (10 мол.%) и гексана.



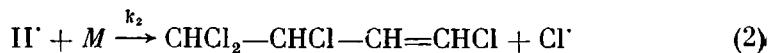
Зависимость отношения скоростей расходования ДХЭ и образования В-(β-хлорвинил)-o-карборана от соотношения концентраций ДХЭ и o-карборана (средние значения)

m-карборана относительно статистического (40 и 20% соответственно), обусловлено, по-видимому, положительным индуктивным эффектом o-, m-карборановых групп в этих положениях [6], а также электроноакцепторным характером атома хлора.

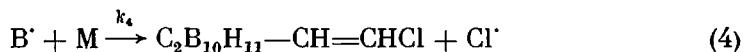
Нами установлено, что в отсутствие карборанов-12 скорость реакции ди- и олигомеризации чистого ДХЭ при небольших степенях превращения и температурах 342–414° описывается экспериментальной зависимостью

$$-d[DXЭ]/d\tau = k[DXЭ]^{1,5 \pm 0,04}$$

($k = 2,5 \cdot 10^{9 \pm 0,7} e^{-(159,9 \pm 9,3)/RT}$), соответствующей классической схеме полимеризации при термическом инициировании (реакция роста цепи (2))



При введении карборана-12 происходит передача цепи на карборан-12, приводящая к образованию В-(β-хлорвинил)-o-, m-карборанов



где BH – o-, или m-карборан, M – ДХЭ. Скорость реакции o-карборана с ДХЭ при небольших степенях превращения и температурах 326–414° описывается экспериментальной зависимостью

$$-d[DXЭ]/d\tau = -d[BH]/d\tau = k[BH]^{0,04 \pm 0,05} [DXЭ]^{1,09 \pm 0,05}.$$

Эффективная энергия активации реакции равна $75,8 \pm 7,8$ кДж/моль.

Отношение констант скоростей передачи и роста цепи $C = k_3/k_1$, рассчитанное при малых степенях превращения (20%) по уравнению

$$d[DXЭ]/d[I] \approx \Delta [DXЭ]/\Delta [I] = 1 + 1/C ([DXЭ_{cp}]/[BH_{cp}]),$$

равно $10,0 \pm 1,6$ (рисунок)².

² $[DXЭ_{cp}] = ([DXЭ_o] + [DXЭ_r])/2$; $[BH_{cp}] = ([BH_o] + [BH_r])/2$.

Уменьшение скорости конденсации ДХЭ с карбораном-12 и изменение частного порядка реакции по ДХЭ (становится равным $1,50 \pm 0,04$), наблюдавшееся при степенях превращения $>40\%$ и невысокий выход В-(β -хлорвинил)-*o*-, *m*-карборанов, возможно, обусловлено ингибирующим действием стабильных, предположительно аллильного типа, радикалов, которые наблюдали при УФ-облучении смеси ДХЭ и *o*-карборана или соединения I в присутствии перекиси трет-бутила в ячейке ЭПР при 70° . Спектр ЭПР последних состоит из пяти хорошо разрешенных групп линий с соотношением интенсивностей $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ ($a_{n-a} = 10,0$ э) и сверхтонким взаимодействием с ядрами β -атомов ($a_{cl} = 0,45$ э; $a_n = 1,35$ э).

Установлено, что *o*- и *m*-карбораны проявляют практически одинаковую реакционную способность в реакциях с ДХЭ, в то время как *n*-карборан реагирует в 1,5 раза медленнее *o*-карборана. Такое различие в реакционной способности В-карбонильных радикалов связано с уменьшением электроотрицательности радикалов в ряду *o*->*m*->*n*-карборанов [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Терентьев А. Б. Радикальная теломеризация. М., 1988. 288 с.
2. Schwerling L. P., West J. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2015.
3. Кабачий Ю. А., Сидоренко В. И., Кузнецов А. И., Бабушкина Т. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 633.
4. Glen A. Russel, Preacha Ngoviwatchai, Hasan I. Tashioush, Anna Pla-Dalmau, Rajive K. Rhanna // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3530.
5. Кабачий Ю. А., Яновский А. И., Валецкий П. М., Стручков Ю. Т., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 6. С. 1390.
6. Кобелькова Н. И. Дис. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 115 с.
7. Туманский Б. Л., Кампель В. Ц., Брегадзе В. И., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Прокофьев А. И., Козлов Э. С., Годовиков Н. Н., Кабачник М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 458.

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

Поступила в редакцию
11.04.90

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. М. Е. Соловьев, Т. К. Ивашковская, В. И. Иржак

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАБУХШЕГО ФИЗИЧЕСКОГО ГЕЛЯ

На теоретической модели проанализировано влияние селективности растворителя по отношению к основным цепям полимера и функциональным группам, способным к образованию узлов физической сетки, на температурный интервал высокомодульности и на фазовое равновесие в системе. В полимерных системах с физической сеткой температурный интервал высокомодульности в сильной степени зависит от качества растворителя по отношению к звеньям, несущим функциональные группы, способные к образованию физических узлов, а фазовое равновесие определяется качеством растворителя по отношению к основным цепям полимера.

Физические гели — полимерные системы, в которых трехмерная сетка образуется сильными межмолекулярными взаимодействиями физической природы типа водородных связей [1] или паракристаллических структур, возникающих в результате взаимодействия комплементарных последовательностей стереорегулярных звеньев [2], имеют ряд особенностей в термомеханическом поведении по сравнению с обычными химически сплошными полимерными сетками.