

УДК 541.64:539.199:547.244

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОЛИГОАРИЛЕНКАРБОРАНОВ

© 1993 г. И. И. Твердохлебова, Т. В. Щорс, Ю. А. Кабачий, В. М. Меньшов, И. А. Ронова,
Е. Л. Щукина, О. И. Суткевич, П. М. Валецкий

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

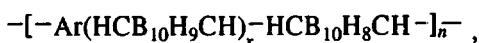
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 03.07.92 г.

Рассмотрены особенности синтеза олигофенилен-, олигонафтилен- и олигоантраценкарборанов. Для каждого из олигоариленкарборанов установлены молекулярные массы и вязкости, методом ГПХ проведен анализ кривых распределения по весу и по числу молекул. Дробной экстракцией выделено восемь фракций олигофениленкарборана и показано, что они удовлетворяют уравнению Марка–Куна–Хаувинка с показателем степени, равным 0.59. Методом Монте–Карло в предположении свободного вращения оценено значение сегмента Куна.

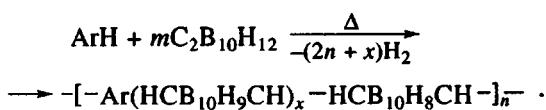
Олигоариленкарбораны – сравнительно новые карборансодержащие соединения, элементарное звено которых состоит из ароматического ядра и карборанового-12. Олигоариленкарбораны обладают высоким (до 50%) содержанием бора, имеют повышенную термическую и термоокислительную устойчивость и представляют интерес в качестве стабилизаторов полимеров [1].

В настоящей работе рассмотрены особенности синтеза и характер распределения по молекулярным массам трех новых олигоариленкарборанов – фениленкарборана (I), нафтиленкарборана (II) и антраценкарборана (IIIa - IIIb) общей формулы



где $x = 0 - 1$, Ar = C₆H₄; C₁₀H₆; C₁₄H₈.

Олигоариленкарбораны получали высокотемпературной конденсацией [2] *o*-карборана с соответствующими ароматическими соединениями под давлением при 400 - 460°C по схеме



Было установлено, что реакция высокотемпературного арилирования карборанов-12 протекает по механизму цепного радикального присоединения и при этом образуются В-арил-*m*-карбораны и продукты их поликонденсации. Полимерные цепи олигомеров образованы чередующимися карборановыми и ароматическими фрагментами. При степени завершенности реакции по карборану до 95%, олигомеры хорошо растворимы в ацетоне, бензоле и хлороформе. Все олигомеры представляли собой окрашенные порошки от

светло-желтого (бензол) до темно-коричневого (антрацен).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения олигоариленкарборанов в качающейся или вращающейся автоклав емкостью 0.5 л загружали 0.85 моля ароматического соединения и необходимое количество *o*-карборана. Автоклав продували азотом и нагревали в течение 6 - 12 ч. Полученный продукт растворяли в бензоле или хлороформе до концентрации 25 - 30%, высаждали в гексан, отфильтровывали и сушили под вакуумом при 50 - 70°C. Условия синтеза и состав олигомеров представлены в табл. 1. В условиях реакции происходит изомеризация исходного *o*-карборана в более термостабильный *m*-кар-

Таблица 1. Условия синтеза и состав олигоариленкарборанов

Олигомер	ArH	<i>m</i>	<i>x</i>	Температура синтеза, °C	Время синтеза, ч	Выход, %		Конверсия карборанов-12, %
						растворим	нерасторим	
I	Бензол	1	0	460	12	77.0	–	92.0
II	Нафталин	1	0	460	12	80.2	–	93.0
IIIa*	Антрацен	1	0	406	6	37.8	11.6	60.6
IIIb	»	2	0.25	403	6	66.6	–	76.5
IIIc	»	3	1.02	403	6	53.0	–	68.4

*Соотношение ароматических и карборановых звеньев 1:0.79.

боран, и лишь олигомеры на основе антрацена вследствие неполной изомеризации содержали ~50% *o*-карборановых фрагментов.

Для оценки молекулярных масс и вязкостных параметров нами были привлечены методы ГПХ, эбулиоскопии и вискозиметрии.

Использовали гель-проникающий хроматограф фирмы "Bruker" ФРГ; в качестве растворителя применяли толуол (ч. д. а.), калибровочный стандарт ПС, RI-детектор; скорость элюирования 1 мл/мин, колонка с полистирол-дивинилбензолом в качестве наполнителя. Были получены кривые элюирования, кривые распределения по весу и по числу молекул, рассчитаны \bar{M}_n и \bar{M}_w олигомеров, а также коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n . Одновременно для всех исследованных олигоариленкарборанов измеряли значения \bar{M}_n на прецизионном эбулиоскопе (ЭП-75 СССР) в бензole и характеристические вязкости $[\eta]$ в толуоле при 25°C на вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем. Молекулярно-массовые и вязкостные параметры исследованных олигоариленкарборанов приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ кривых распределения по весу и числу молекул продукта синтеза соединения I показал (рис. 1), что кривые имеют полимодальный характер. Поэтому была проведена поэтапная расшифровка каждого из диапазонов ММ на кривой распределения по весу молекул. Было установлено, что в составе продукта синтеза *o*-карборана с бензолом содержатся молекулы с $M \sim 5 \times 10^4$. Протяженное плато на кривой распределения соответствует продукту реакции с M от 2×10^2 до 3.5×10^4 , пики в низкомолекулярной области соответствуют димеру с $M = 428$ и непрореагировавшему карборану. Расшифровка была проведена по данным фракционирования фениленкарборана I (табл. 3) с одновременным сопоставлением кривых распределения по ММ продукта синтеза соединения I с кривыми распределения карборана и димера. Для идентификации высокомолекулярной фракции, которая при фракционировании была выделена в следовых количествах и не могла быть охарактеризована абсолютными методами определения ММ, был привлечен метод спектра мутности (фотоэлектрический калориметр ФЭК-56М, растворитель – толуол). Удалось установить, что высокомолекулярные частицы (рис. 1, кривая 1) имеют средние размеры $\bar{r}_w \approx 100 \text{ \AA}$, где \bar{r}_w – радиус макромолекулы. Вследствие малого размера частиц рассчитать их количество в растворе по стандартным таблицам не представлялось возможным. Из кривой распределения по числу молекул

(рис. 1, кривая 2) видно, что количество этих высокомолекулярных частиц настолько мало, что они не проявляются. Трехкратное переосаждение продукта синтеза I из системы растворитель–бензол, осадитель–гептан позволило отделить высокомолекулярные и низкомолекулярные "примесные фракции" от основного продукта синтеза, с $\bar{M}_w \sim 6 \times 10^3$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.2$ (табл. 2).

Возможной причиной появления в процессе синтеза соединения I высокомолекулярных "примесных фракций", можно полагать, является длительность процесса синтеза. Например, нафтиленкарборан II (табл. 1 и 2), полученный во временных и температурных условиях, аналогичных фениленкарборану I, также имел полимодальный характер кривых распределения по весу молекул и высокую полидисперсность, которая также уменьшалась существенно при трехкратном переосаждении. ММ олигоариленкарборанов II и I также достаточно близки. Таким образом, природа субстрата (бензол или нафталин), мало ска-

Таблица 2. Молекулярные характеристики олигоариленкарборанов

Олигомер*	\bar{M}_n (эбулиоскопия)	\bar{M}_n (ГПХ)	\bar{M}_w (ГПХ)	\bar{M}_w/\bar{M}_n (ГПХ)	$[\eta]$, дл/г
I	840	924	37600	37.0	0.045
I (3)	2740	1940	6280	3.2	0.06
II (2)	2245	1260	16000	12.7	0.06
II (3)	2410	1763	10277	5.83	0.04
IIIa (2)	867	283	1313	4.64	0.13
IIIb (2)	990	694	1860	2.68	0.02
IIIb (2)	1595	629	1540	2.45	0.08

*В скобках указано количество переосаждений.

Таблица 3. Молекулярные параметры молекул олигофениленкарборана по фракциям

Фракция, №	\bar{M}_n (эбулиоскопия)	n^*	$[\eta]$, дл/г
1	428	1.96	0.012
2	432	1.98	0.015
3	514	2.36	0.024
4	1400	6.42	0.026
5	2070	9.49	0.030
6	2760	12.66	0.040
7	3350	15.37	0.045
8	2400	11.01	0.052

* $n = \bar{M}_n/M_0$, где $M_0 = 218$ – молекулярная масса мономерного звена.

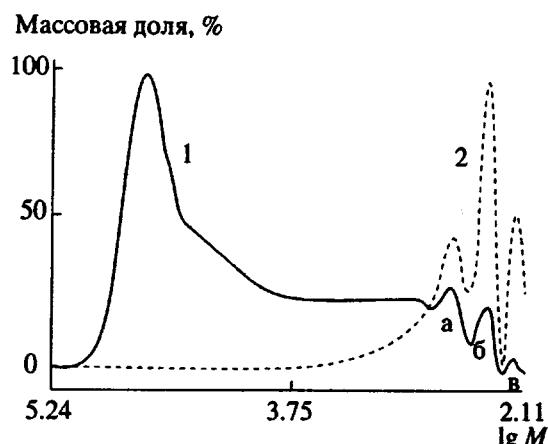


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения олигофениленкарборана I по весу (1) и по числу молекул (2).

зываются на молекулярных параметрах конечных продуктов, если реакция проводится в одинаковых временных и температурных режимах.

Влияние соотношения исходных компонентов синтеза на характер кривых распределения, ММ и вязкостные параметры было прослежено на примере олигоантраценкарборана (III) (табл. 1 и 2). Как видно из данных, представленных в табл. 1, в процессе синтеза соединения III карборан расходуется не полностью, поэтому ММ олигомеров значительно ниже, чем для соединений I и II. На кривых элюирования III также можно было определить высокомолекулярную фракцию, но ее количество исчезающе мало и не проявляется на кривых распределения по весу и по числу молекул III_a - III_b. Кривые для этих олигомеров мономодальны (рис. 2).

При рассмотрении молекулярных характеристик олигоантраценкарборанов отметим, что исходный антрацен практически не растворим в приемлемых нами растворителях. В связи с этим следовало ожидать, что с увеличением содержания карборановых фрагментов в соединении III_a - III_b растворимость при переходе от III_a к III_b также должна увеличиваться, что и наблюдалось экспериментально. Указанный факт в какой-то степени подтверждается следующими экспериментальными данными. Из результатов, приведенных в табл. 1 и 2 видно, что по мере увеличения количества карборана, введенного в реакционную систему, среднечисленная ММ растет а соотношение M_w/M_n в ряду соединений III_a - III_b падает от 4.64 до 2.45. Отмеченные зависимости четко прослеживаются и на кривых распределения по весу молекул (рис. 2). Кривые распределения по числу молекул аналогичны.

Для оценки гидродинамических и конформационных параметров олигоариленкарборанов, фениленкарборан I был расфракционирован из сис-

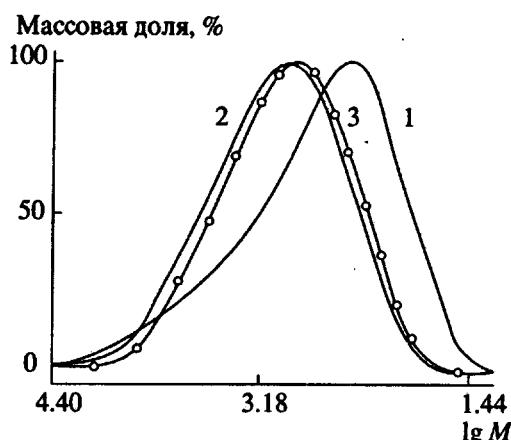


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по весу молекул для олигоантраценкарборанов III_a (1), III_b (2) и III_v (3).

темы бензол-гептан методом дробной экстракции. Для каждой фракции измерены M_n и $[\eta]$. Анализ $[\eta]$ и M_n фракций показал, что уравнение Марка-Куна-Хаувинка имеет вид

$$[\eta] = 4.622 \times 10^{-4} M^{0.59 \pm 0.09}. \quad (1)$$

Низкое значение показателя степени в уравнении (1), составляющее 0.59, близко к значению этого параметра для молекул, "невозмущенных" взаимодействием с растворителем (θ -условия), что позволяет говорить о гибкости молекул олигофениленкарборана. Однако, как известно из литературы [3], для ряда полимеров в низкомолекулярной, олигомерной области ($M \sim 1.0 \times 10^4$ и ниже) наблюдается тенденция к снижению параметра, a до 0.5 даже в термодинамически хороших растворителях. Поэтому мы попытались сначала оценить предполагаемую гибкость цепи при свободном вращении с использованием теоретических методов расчета.

Известно, что в условиях высокотемпературной конденсации бензола с *o*-карбораном фенильные группы присоединяются к карборановому ядру через замещение водорода у атомов бора. Допуская одинаковую реакционную способность всех атомов бора, будем полагать, что равновероятны три типа присоединения в карборановом кольце (рис. 3): *пара*- (например, 1 - 12), *мета*- (например, 1 - 7) и *ортото*- (например, 1 - 3). Фенильный фрагмент может входить в полимерную цепь только двумя способами — в *пара*- и *мета*-положения; *ортото*-положение нужно исключить из-за пространственных затруднений, связанных с большим объемом карборановых ядер. Полагая, что в условиях реакции весь *o*-карборан изомеризовался в *мета*-изомер, для дифенил-*m*-карборана возможно равновероятное существование шести изомеров: *n*-(CHB₁₀H₈CH)-(n-C₆H₄)₂, *n*-(CHB₁₀H₈CH)-(m-C₆H₄)₂, *m*-(CHB₁₀H₈CH)-(n-C₆H₄)₂.

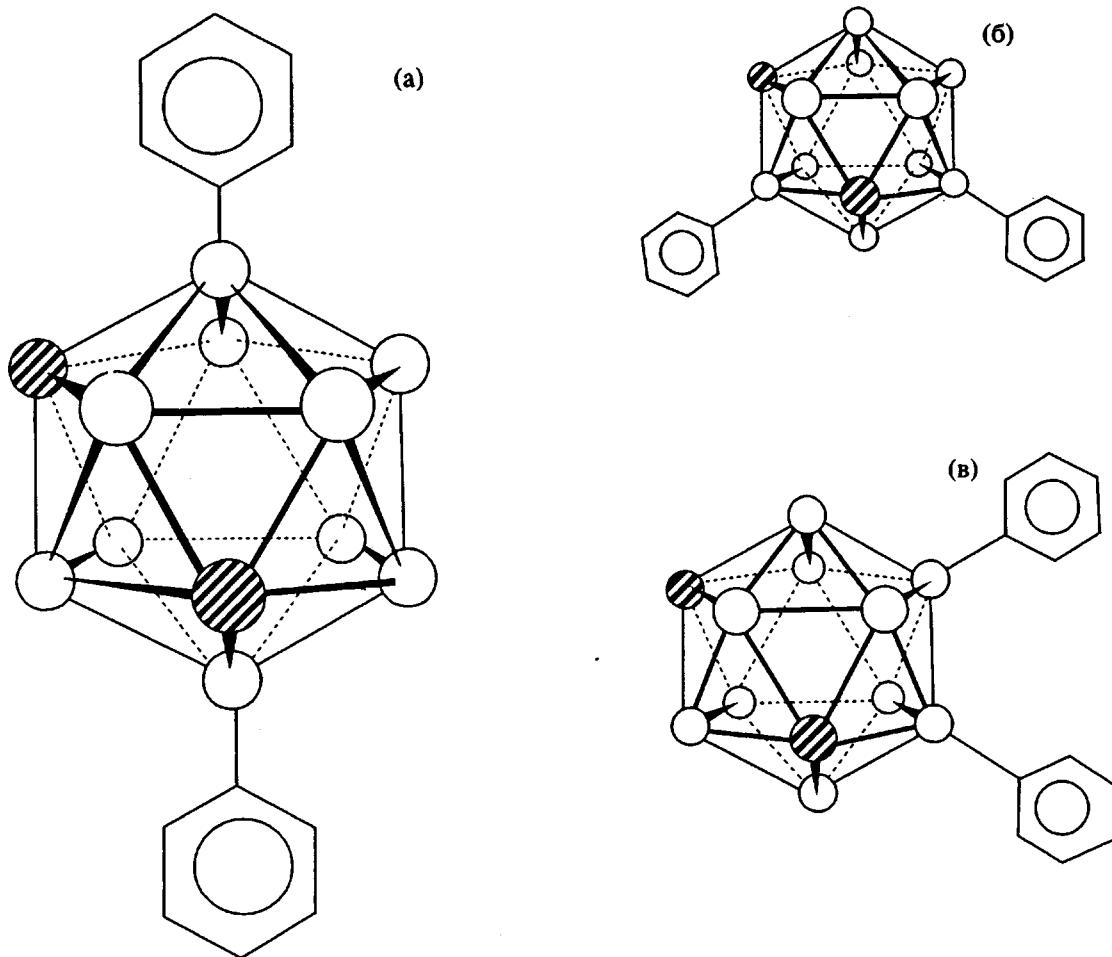


Рис. 3. Типы присоединения фенильных колец к *m*-карборану: а – орто-, б – пара-, в – мета-присоединения.

m-(CHB₁₀H₈CH)-(*m*-C₆H₄)₂, *o*-(CHB₁₀H₈CH)-(n-C₆H₄)₂ и *o*-(CHB₁₀H₈CH)-(m-C₆H₄)₂. Для оценки жесткости полимерной цепи, состоящей из повторяющегося звена, содержащего все шесть изомеров, методом Монте-Карло в предположении свободного вращения [4] был вычислен сегмент Куна. Строение карборанового ядра было взято из рентгеноструктурной работы [5]. Параметры такого гипотетического полимера, имеющего в своей структурной единице все шесть изомеров, приведены в табл. 4. Значение сегмента Куна составило 19.6 Å. Это показывает, несмотря на наличие таких жестких изомеров как *n*-(CHB₁₀H₈CH)-(n-C₆H₄)₂ (прямая палочка), что смесь изомеров фенилкарборана в целом представляет собой гибкий полимер, и к растворам этого полимера может быть приложена теория гауссовых клубков.

Для оценки конформационных параметров молекул I по экспериментально найденным значениям $[\eta]$ и \bar{M}_n (табл. 3) были использованы уравнения Штокмайера–Фиксмана [6] для гибких полимерных цепей, Кирквуда–Райзмана [7] для гибких цепей конечной длины (олигомеров) в приближении к θ -условиям. Кроме того, расчет

конформационных параметров был проведен по уравнению Ямакава–Фуджи, модифицированному Богданецки [8], основанному на модели персистентных (червеобразных) цепей. Уравнение особенно хорошо работает в области низких ММ. Подробная методика расчета по всем уравнениям представлена в работе [9]. Данные расчета параметра конформационной гибкости молекул I в терминах $\langle h^2 \rangle_0$ (средний квадрат расстояния невозмущенной растворителем цепи макромолекулы) по трем выбранным выше уравнениям достаточно близки (табл. 5). Для оценки конформационных параметров в терминах сегмента Куна – $A = (\langle h^2 \rangle_0 / M) M_L$, где M_L – структурный параметр элемента цепи, нами был использован подход Кирквуда–Райзмана [7], модифицированный Д. Кузнецовым, в условиях, приближенных к θ , в разбавленном растворе и при $L \gg a$, что и имело место в нашем случае (табл. 5) (a – персистентная длина, равная $A / 2$, L – контурная длина макромолекулы). Согласно предложенной модификации, персистентная длина a равна

$$a^{3/2} = [\eta]_0 2M / 1.6128 \times 10^{24} / L^{3/2} \quad (2)$$

Таблица 4. Геометрические параметры структурного звена олигофениленкарборана I, состоящего из шести изомеров

Виртуальная связь	Длина связи, Å	Угол, град	Условия вращения*
l_1	10.59	30	1
l_2	2.44	30	3
l_3	10.59	32	1
l_4	2.86	32	3
l_5	1.48	30	1
l_6	2.44	30	3
l_7	1.48	32	1
l_8	2.86	32	3
l_9	5.75	57	1
l_{10}	1.78	57	3
l_{11}	1.48	30	1
l_{12}	2.44	30	3
l_{13}	1.48	57	1
l_{14}	1.78	57	3

*1 – вращение свободное, 3 – вращение запрещено, цис-конформация.

Таблица 5. Конформационные параметры олигофениленкарборана (I)

Фракция, №	Значения $M_L \times 10^{-8}$, рассчитанные по уравнениям*			a , Å	A , Å	$L \times 10^8$
	Штокмайера–Фиксмана	Кирквуда–Райзмана	Богданецки			
1	24.1	19.4	20.7	4.8	9.5	15.8
2	26.5	21.3	22.7	5.3	10.5	15.7
3	33.8	27.2	29.0	6.7	13.4	18.7
4	27.3	21.9	23.4	5.4	10.8	50.8
5	38.9	31.3	33.3	7.7	15.4	62.1
6	32.8	26.4	28.1	6.5	13.0	67.9
7	26.5	21.3	22.7	5.2	10.5	72.6
8	28.7	23.2	24.7	4.8	9.6	121.7
Среднее значение	29.8	24.0	25.6	–	12.0	–

*Значение $\langle h^2 \rangle_0 / M \times 10^{16}$ составляло 0.396 (Штокмайера–Фиксмана); 0.492 (Кирквуда–Райзмана) и 0.462 (Богданецки).

Данные расчета a и A для восьми фракций фениленкарборана I представлены в табл. 5. Из таблицы видно, что в среднем по фракциям $A = 12$ Å. Можно выделить фракцию 5, у которой $A = 15.4$ Å, т.е. молекулы имеют более жесткую конформацию.

Знание величин сегмента Куна A и $\langle h^2 \rangle_0 / M$ позволило нам оценить структурный параметр M_L по всем восьми фракциям (по экспериментальным значениям $[\eta]$ и M). Среднее значение $M_L = 26.5 \times 10^8$, что достаточно близко к расчетному значению $M_L = 27.5 \times 10^8$, исходя из структурной формулы элементарного звена ($M_0 = 218$, $l_0 = 7.92 \times 10^{-8}$).

Таким образом, данные оценки конформационных параметров соединения I, методом как математического, так и экспериментального анализа, позволяют сделать заключение, что молекулы олигофениленкарборана по величине сегмента Куна можно отнести к гибкоцепным. Незначительное различие в величинах A , полученных расчетным и экспериментальным методами, может свидетельствовать о малой вероятности наличия в олигомере изомера $n\text{-}(CH_2)_nH_8CH)-(n\text{-}C_6H_4)_2$ (прямая палочка). Близкие значения величин M_L , полученных расчетным и экспериментальным методами, подтверждают преимущественно линейную структуру молекул олигофениленкарборана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabachii Y.A., Valetsky P.M. // Intern. J. Polym. Mater. 1990. V. 13. P. 1.
2. Кабачий Ю.А., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 888.
3. Bianchi V., Peterlin A. // J. Polym. Sci., A-2. 1968. V. 6. N. 10. P. 1759.
4. Pavlova S.S., Timofeeva G.I., Ronova I.A., Pankratova L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. N. 1. P. 1.
5. Кириллова Н.И., Гольтиапин Ю.В., Стручков Ю.Т., Станко В.И. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 4. С. 681.
6. Stoeckmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. N. 1. P. 137.
7. Kirkwood J.G., Zwanzig R.W. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. N. 1. P. 213.
8. Bohdanecky M. // Macromolecules. 1983. V. 16. N. 9. P. 1483.
9. Твердохлебова И.И. // Конформация макромолекул. М.: Химия, 1982.

Synthesis and Molecular Parameters of Oligoarylenecarboranes

I. I. Tverdokhlebova, T. V. Shchors, Yu. A. Kabachii, V. M. Men'shov, I. A. Ronova,
E. L. Shchukina, O. I. Sutkevich, and P. M. Valetsky

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – The specific parameters of the synthesis of oligophenylenecarboranes, oligonaphthylene-, and oligoanthracenecarboranes were studied. Molecular mass and viscosity of each oligoarylenecarborane were determined and the weight average and number-average molecular mass distributions were analyzed using gel permeation chromatography. Fractional extraction was used to isolate eight fractions of oligophenylenecarborane and it was shown that they were described by the Mark–Kuhn–Houwink equation with an exponent of 0.59. For the free rotation model, the Kuhn segment was evaluated using the Monte-Carlo computational procedure.