

УДК 541.64:547.244

## ОЛИГОМЕРНЫЕ СОЛИ *m*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1996 г. В. А. Сергеев, Н. И. Бекасова, М. А. Сурикова, Е. А. Барышникова,  
Н. М. Мишина, Т. Н. Балыкова, Я. В. Генин, П. В. Петровский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 30.09.95 г.

Описаны синтез и свойства олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты и двухвалентных металлов. Показано, что при нагревании они восстанавливают собственный ион металла до металла, оксиды металлов до металла и ароматические кольца до циклогексановых. Способность олигомерных солей к восстановлению определяется окислительной способностью иона металла соли.

В начале 70-х годов обнаружено, что некоторые соли, образуемые дикарбоновыми кислотами и двухвалентными металлами, являются полимерными соединениями, обладающими волокнообразующими и ЖК-свойствами. Такие соединения были названы галатополимерами, т.е. солеобразными полимерами [1, 2]. В настоящее время исследования в этой области продолжаются [3–5].

Некоторые из нас впервые получили и охарактеризовали соли *m*-карборандикарбоновой кислоты и двухвалентных металлов Cu, Pb, Cd, Mg, Zn, Ca, Ba, которые оказались олигомерами с  $M = (1.7\text{--}9.0) \times 10^3$  [6]. Эти олигомерные соли в отличие от полимерных солей органических дикарбоновых кислот не размягчаются, лучше растворяются в воде и обладают при термическом разложении способностью восстанавливаться с выделением металла, что делает возможным разработку новых методов введения металла в мелкодисперсном состоянии в различные материалы.

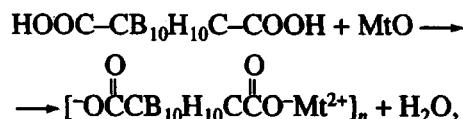
Настоящая статья посвящена описанию синтеза и свойств олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты и установлению зависимости между восстановительной способностью этих солей и природой металлов, входящих в их состав.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Олигомерные соли *m*-карборандикарбоновой кислоты и двухвалентных металлов были получены следующими методами.

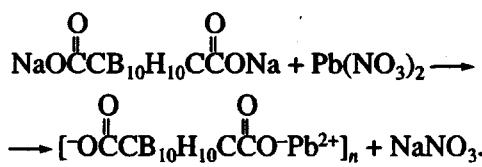
1. Взаимодействием *m*-карборандикарбоновой кислоты с оксидами двухвалентных металлов, взятых в эквимольном соотношении, в воде при перемешивании и температуре 60–80°C в течение

2–6 ч до полного, или почти полного растворения оксида металла по схеме



где Mt = Cu, Cd, Zn, Mg, Ca, Ba.

2. Обменной реакцией натриевой соли *m*-карборандикарбоновой кислоты с  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в воде при перемешивании и комнатной температуре по схеме



Некоторые характеристики синтезированных олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты приведены в табл. 1.

По данным рентгенофазового анализа все олигомерные соли *m*-карборандикарбоновой кислоты (кроме соли Ba) являются кристаллическими веществами. Большинство из них хорошо растворимо в воде, а также в этаноле и ацетоне в присутствии воды.

Соль Ba неустойчива в водном растворе вследствие взаимодействия иона бария с  $\text{CO}_2$  воздуха. Соль Mg очень гигроскопична, а соль Pb гидрофобна.

В ИК-спектрах олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты содержатся полосы поглощения, характерные для связи В–Н карбороновой группировки ( $2620 \text{ cm}^{-1}$ ) и группы  $\text{COO}^-$  олигомерной соли ( $1590\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$  и  $1370\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Судя по данным элементного анализа, каждое звено олигомерных солей, кроме Pb-соли, содер-

Таблица 1. Некоторые характеристики олигомерных солей  $\left[ \begin{array}{c} \text{OCCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCO}^-\text{Mt}^{2+} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n \text{KnH}_2\text{O}$

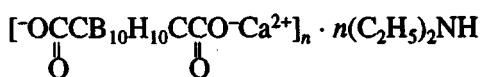
Mt	$K^*$	Элементный анализ**, %		Содержание воды по Фишеру, %	Выход, %	Растворимость			
		B	Mt			$\text{H}_2\text{O}$	этанол	N-метил- пирролидон	ацетон
Cu	1	34.00	20.36	5.1	88	+	-	-	-
		34.69	20.38						
Pb	0	23.01	49.28	—	95	—	—	—	—
		24.76	47.37						
Cd	1	29.95	26.64	5.0	87	+	—	+	—
		30.00	31.16						
Zn	1	33.65	21.12	6.2	88	+	—	—	—
		34.43	20.84						
Ca	1	37.42	14.79	7.6	95	+	+	+	—
		37.57	13.90						
Mg	2	37.94	—	12.8	95	+	+	+	+
		36.90	—						
Ba	2	26.45	33.28	6.3	83	+	—	—	—
		26.78	34.02						

Примечание. В числителе указаны найденные значения, в знаменателе — вычисленные.

\* Числовой коэффициент.

\*\* Найденное содержание С и Н близко к вычисленному.

жит одну или две молекулы кристаллизационной воды, что подтверждается анализом по Фишеру. Эту воду можно удалить нагреванием в вакууме при температуре выше 100°C. Например, элементный анализ Mg-соли, соответствующий звену олигомерной соли с одной молекулой кристаллизационной воды, после нагревания при 220°C в течение 4 ч соответствует звену Mg-соли без кристаллизационной воды (см. экспериментальную часть). Кристаллизационная вода в олигомерных солях легко замещается такими веществами как ацетон, диэтиловый эфир, диэтиламин, N-метилпирролидон. Например, в ИК-спектре Ca-соли, обработанной диэтиламином, отчетливо видны полосы поглощения в области 2959–2980  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , а элементный анализ этого вещества соответствует формуле



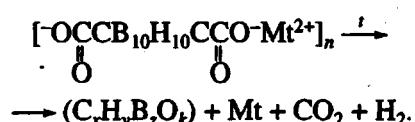
Найдено, %: C 28.13; H 6.64; B 28.59; N 3.68.

Для  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{B}_{10}\text{Ca}$

вычислено, %: C 27.95; H 6.11; B 31.45; N 4.07.

Все полученные олигомерные соли *m*-карборандикарбоновой кислоты при нагревании разлагаются с выделением газообразных продуктов, со-

стоящих в основном из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , и образованием в ряде случаев металлов в неокисленном виде, а также различных нелетучих производных бора, состав которых определяется условиями термообработки. Предположительно это разложение протекает по схеме



Восстановительные свойства олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты определяются их способностью выделять водород при нагревании. Был проведен хроматографический анализ газообразных продуктов термодеструкции олигомерных солей на содержание водорода и результаты сопоставлены в табл. 2 со стандартными потенциалами металлов, которые характеризуют их способность к окислительно-восстановительным взаимодействиям при стандартных условиях по уравнению  $\text{Mt}^{2+} + 2e^- = \text{Mt}^0$ . При этом, чем выше стандартный потенциал металла, тем более сильным окислителем являются его ионы [7]. Известно, что производные карборанов неустойчивы при нагревании к действию окислителей, причем процесс окисления практически всегда сопровождается выделением водорода [8].

Таблица 2. Влияние природы металла на восстановительную способность олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты

Mt	Стандартный потенциал при 25°C, В	Выделение H <sub>2</sub> в процессе нагревания солей (220°C, 1 ч, вакуум), моль/моль звена
Cu	+0.337	0.138
Pb	-0.126	0.059
Cd	-0.403	0.019
Zn	-0.763	0.016
Mg	-2.363	0.009
Ca	-2.866	0.003

На основании данных табл. 2 можно сделать вывод, что восстановительные свойства олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты зависят от окислительной способности ионов металлов и уменьшаются в ряду Cu > Pb > Cd > Zn > > Mg > Ca. Поэтому ионы Cu окисляют карбоновую группировку в олигомерных солях в большей степени, чем ионы других металлов. При этом происходит выделение водорода и образование металлов, что подтверждается методом рентгенофазового анализа. Этим методом было установлено, что при нагревании солей Cu, Cd, Pb и Zn при 220–380°C в течение 2–4 ч происходит выделение металлов. В качестве примера на рис. 1 приведены дифрактограммы олигомерной соли Cd до и после нагревания при 380°C в течение 4 ч

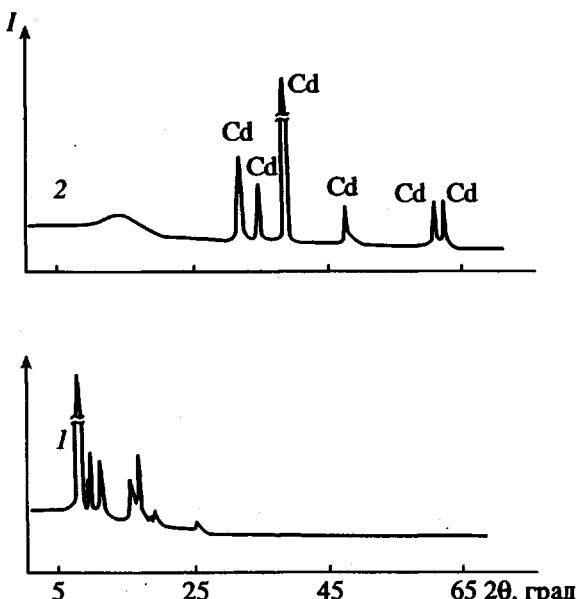


Рис. 1. Дифрактограммы кадмииевой олигомерной соли *m*-карборандикарбоновой кислоты: 1 – исходная соль, 2 – соль, прогретая в течение 4 ч на воздухе при 380°C.

на воздухе, которые однозначно свидетельствуют о восстановлении Cd.

Так как ионы Mg и Ca обладают очень слабыми окислительными свойствами, они в указанных условиях не взаимодействуют с карбоновыми фрагментами, и дифрактограммы солей Mg и Ca практически не изменяются после их нагревания.

По-видимому, образование этих металлов также происходит, но при более высоких температурах, при которых эти реакционноспособные металлы взаимодействуют с различными производными бора, вследствие чего их не удается обнаружить рентгенофазовым анализом.

Данные ДТА, полученные в инертной атмосфере для олигомерных солей Cu, Cd и Ca, также свидетельствуют о том, что ионы Cu (экзотермический эффект при 265°C) являются более сильным окислителем, чем ионы Cd (экзотермический эффект при 305°C) и ионы кальция (экзотермический эффект при 375 и 425°C) (рис. 2).

Олигомерные соли *m*-карборандикарбоновой кислоты способны восстанавливать оксиды металлов. Например, по данным рентгенофазового анализа, после нагревания смеси Pb-соли с CuO (массовое соотношение 6 : 4) в интервале 20–500°C в течение 4 ч и затем еще при 500°C в течение 1 ч в дифрактограмме термообработанного образца отчетливо видны полосы металлов Pb и Cu (рис. 3).

Кроме того, соли *m*-карборандикарбоновой кислоты способны восстанавливать ароматические кольца в сравнительно мягких условиях, так как при нагревании некоторых олигомерных со-

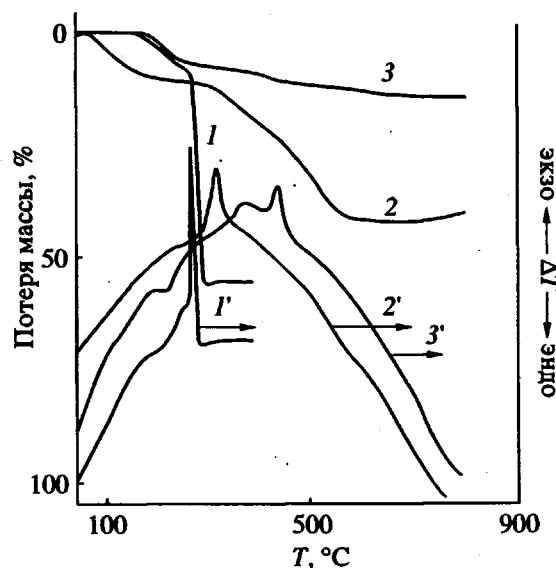


Рис. 2. Кривые ТГА и ДТА в аргоне олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты: 1 и 1' – Cu, 2 и 2' – Cd, 3 и 3' – Ca.

лей в матрице ПС выделение водорода заметно уменьшается (табл. 3) по сравнению с выделением водорода в аналогичных условиях непосредственно из олигомерных солей. У ПС в указанных условиях выделение водорода не наблюдается.

Для подтверждения этого факта было проведено восстановление дифенила олигомерными солями Cu и Cd. Смесь дифенила и соли (массовое соотношение 1 : 1) нагревали при 220–230°C в течение 5 ч в запаянной в вакууме ампуле. После нагревания реакционную смесь обрабатывали абсолютным бензolem и фильтровали. Фильтрат после удаления бензола анализировался методами ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектре дифенила после нагревания с Cu-олигомерной солью отчетливо видны полосы 2870 и 2940  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие колебания циклоалифатических групп  $\text{CH}_2$ .

В ПМР-спектре дифенила, прогретого в течение 5 ч с кадмивой олигомерной солью, в отличие от спектра исходного дифенила наблюдаются сигналы в области сильных магнитных полей (0.8–2.0 м.д.), характерной для продуктов его восстановления с суммарной интегральной интенсивностью, в 100 раз меньшей интегральной интенсивности сигналов ароматических протонов.

Таким образом, олигомерные соли  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты и двухвалентных металлов способны при нагревании восстанавливать не только эти металлы, но и оксиды других металлов, и ароматические фрагменты, причем восстановительные свойства олигомерных солей  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты зависят от окислительной способности ионов металлов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\alpha$ -Карборандикарбоновую кислоту получали окислением 1,7-ди(оксиметил)карборана оксидом хрома в неорганическом растворителе. Выход 80–86%,  $T_{\text{пл}} = 196$ –198°C (по лит. данным [9]  $T_{\text{пл}} = 202^\circ\text{C}$ ).

#### Синтез Mg олигомерной соли $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты

В колбу, снабженную мешалкой, помещали 10.0 г (0.043 моля)  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты, 1.7 г (0.043 моля)  $\text{MgO}$  и 50 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре 0.5 ч, добавляли 20 мл воды для удаления осадка со стенок колбы, повышали температуру до 80°C и перемешивали еще около 4 ч до полного или почти полного исчезновения оксида металла. Затем реакционную смесь фильтровали и из водного фильтрата соль выделяли путем его упаривания в вакууме. Полученный осадок белого цвета быстро промывали абсолютным диэтиловым эфиром для удаления не вступившей в реакцию  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты и сушили в вакууме при 80°C. Выход Mg-соли – 11.2 г (95%). Аналогично были синтезированы олигомерные соли Zn, Cd, Ca и Ba. Элементный анализ и выход всех солей приведен в табл. 1. После нагревания при 220°C в течение 4 ч Mg-соль теряет кристаллизационную воду и характеризуется следующим элементным составом:

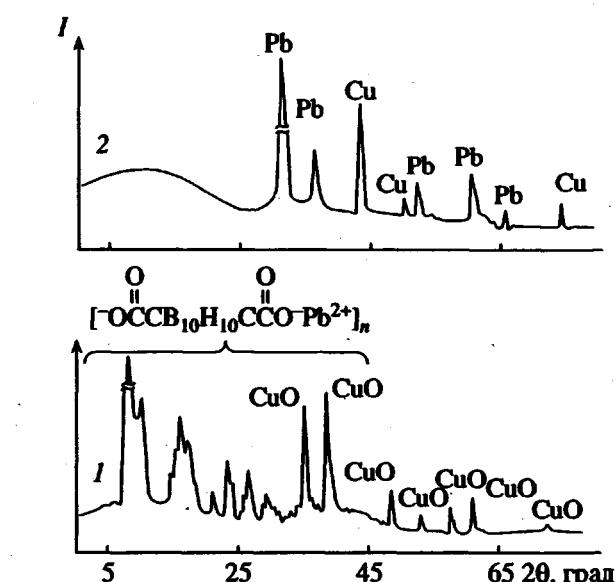


Рис. 3. Дифрактограммы смеси свинцовой олигомерной соли  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты с  $\text{CuO}$ : 1 – исходная смесь, 2 – смесь, прогретая при 500°C.

Найдено, %: C 18.87; H 3.96; B 42.49.  
Вычислено, %: C 18.89; H 3.93; B 42.55.

пившей в реакцию  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты и сушили в вакууме при 80°C. Выход Mg-соли – 11.2 г (95%). Аналогично были синтезированы олигомерные соли Zn, Cd, Ca и Ba. Элементный анализ и выход всех солей приведен в табл. 1. После нагревания при 220°C в течение 4 ч Mg-соль теряет кристаллизационную воду и характеризуется следующим элементным составом:

Синтез Си олигомерной соли  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты

В колбу, снабженную мешалкой, помещали 5 г (0.21 моля)  $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты, в чистом виде

и в матрице полистирола (вакуум, 1 ч, 220°C)

Система	Выделение $\text{H}_2$ (моль/осново-моль) при нагревании олигомерных солей металлов			
	Cu	Cd	Zn	Pb
Олигомерная соль $\alpha$ -карборандикарбоновой кислоты и металла	0.138	0.019	0.016	0.059
ПС + 5 мас. % той же соли	0.034	0.004	0.008	0.002

1.7 г (0.21 моля) CuO и 80 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 0.5 ч, повышали температуру до 60°C и перемешивали еще в течение 4 ч. По мере протекания реакции выделялся осадок темноголубого цвета. После окончания процесса реакционную массу растворили в 700 мл воды, фильтровали и из фильтрата на роторном испарителе удаляли воду. Полученный осадок бирюзового цвета промывали абсолютным диэтиловым эфиром и сушили. Выход 5.9 г (88%).

### *Синтез Pb олигомерной соли m-карборандикарбоновой кислоты*

К раствору 1 г (0.004 моля) m-карборандикарбоновой кислоты в 15 мл дистиллированной воды при перемешивании добавили 0.3 г (0.008 моля) NaOH. К полученному раствору при комнатной температуре быстро прибавляли раствор 1.32 г (0.004 моля) Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 10 мл воды и перемешивание продолжали в течение 1 ч. Образовавшийся белый осадок фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 80°C. Выход 1.8 г (95%).

ИК-спектры олигомеров регистрировали на приборах UR-10 и UR-20; образцы готовили в виде таблеток с KBr. Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, используя CuK<sub>α</sub>-излучение. Рентгенофазовый анализ осуществляли сравнением полученных дифрактограмм с литературными данными [10]. ПМР-спектры записывали на приборе "Bruker WP-200 SY". Химические сдвиги измеряли относительно остаточного сигнала бензола в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (7.25 м.д.). Газохроматографический анализ водорода, образую-

щегося при разложении олигомерных солей, проводили на хроматографе "Цвет-4", на колонке длиной 1 м и d = 3 мм, заполненной активированным углем СКТ-2, при комнатной температуре; газ-носитель – аргон. Предварительно ампулы с навесками солей вакуумировали при 0.133 Па, запаивали, прогревали при 220°C в течение 1 ч и подсоединяли к хроматографу.

Кривые ДТА снимали в аргоне на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Economy J., Mason J.H., Wohrer L.C. // *J. Polym. Sci.* A-1. 1970. № 8. P. 2231.
2. Vancso-Szmercsanyi I. // *Kunststoffe*. 1970. B. 60. № 10. S. 1066.
3. Ibidapo T.A. // *Polym. Eng. Sci.* 1989. V. 29. № 12. P. 777.
4. Ibidapo T.A. // *Polym. Eng. Sci.* 1990. V. 30. № 18. P. 1146.
5. Vancso-Szmercsanyi I., Kallo A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982. V. 20. № 3. P. 639.
6. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В., Виноградова Н.К. // *Докл. РАН*. 1993. Т. 332. № 5. С. 601.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия, 1977. С. 297.
8. Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Грибкова П.Н., Балыкова Т.Н. // *Acta Polymerica*. 1981. B. 32. № 2. S. 61.
9. Grafstein M.D., Dvorac J. // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 2295.
10. Миркин Л.И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: Физматгиз, 1961. С. 500.

## Oligomeric Salts Derived from *m*-Carboranedicarboxylic Acid and Divalent Metals

V. A. Sergeev, N. I. Bekasova, M. A. Surikova, E. A. Baryshnikova, N. M. Mishina,  
T. N. Balykova, Ya. V. Genin<sup>†</sup>, and P. V. Petrovskii

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

**Abstract**—Synthesis and properties of oligomeric salts of *m*-carboranedicarboxylic acid and divalent metals are described. It was shown that, upon heating, these salts reduce its own metal ion to the metal, metal oxides to metal, and aromatic rings to cyclohexane rings. The reducing power of oligomeric salts is controlled by the oxidative ability of the metal ion.