

УДК 541.64:547.244

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ¹

© 1997 г. В. Т. Шашкова*, О. С. Ковальчук**, Г. М. Цейтлин**, Б. И. Западинский*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 14.01.97 г.
Принята в печать 04.03.97 г.

В условиях низкотемпературной акцепторно-катализитической теломеризации ацилирование *o*-карборандиола может быть осуществлено как при нуклеофильном, так и общем основном катализе, при этом последний более предпочтителен с точки зрения выхода олигомера. Показано, что высокая эффективность общего основного катализа определяется образованием специфического реакционноспособного комплекса *o*-карборандиола с триэтиламином, что доказано спектрами ПМР. Обнаружено, что комплекс триэтиламина с *o*-карборандиолом включает обе НО-группы диола (1 : 1 комплекс), что связано с их *ортого*-расположением. *ортого*-Эффект определяет неравнозначность по реакционной способности двух НО-групп симметричной молекулы *o*-карборандиола: в мягких условиях происходит реакция только по одной НО-группе. Наличие *ортого*-эффекта дает возможность получать на основе *o*-карборандиола индивидуальные олигомеры достаточно большой молекулярной массы путем последовательного ее наращивания.

Введение в структуру органического полимера ароматических группировок и (или) гетероатомов приводит как правило к повышению температуры разложения полимера. Однако этот путь получения термостойких полимеров практически себя исчерпал, поскольку в таких структурах развиваются сильные межмолекулярные взаимодействия, практически исключающие возможность переработки полимеров в изделия [1]. Основные пути преодоления конфликта термостойкость–переработка включают использование олигомерного метода синтеза полигетероариленов и введение в структуру полимера элементоорганических группировок, в которых реализуется π -*d*- и (или) *p*-*d*-сопряжение, не требующее планарного расположения молекул [2]. К числу последних относятся карборановые соединения, в частности, наиболее доступный и часто используемый для синтеза полимеров 1,2-бис-(гидроксиметил)-*o*-карборан [3, 4]. В настоящей работе изучен механизм реакций ацилирования карборандиола хлорформиатами в условиях конденсационной теломеризации [5]. Продукты этой реакции – олигокарбонатметакрилаты (ОКМ) довольно широко используют для получения оптических изделий, герметиков, покрытий, особенно в условиях радиационного и фотоинициирования [6, 7].

Механизм реакции образования ОКМ в значительной степени определяется природой катализатора – третичного амина или водной щелочи [8] (щелочной метод в настоящей работе не рассматривается ввиду нестабильности карборанового ядра в этих условиях [9]) и кислотностью гидроксиоединения. Известно [10], что при ацилировании гликолей и фенолов хлорангидридами кислот в присутствии *трет*-аминов возможна реализация двух механизмов катализа – нуклеофильного и общего основного. Гликоли наиболее эффективно реагируют в условиях нуклеофильного катализа и требуют использования в качестве катализатора сильного нуклеофилла, но слабого основания, например пиридина. Кислые фенолы ацилируются по общему основному механизму катализа через комплекс фенол-амин в присутствии сильно основных аминов, например триэтиламина. Рассматриваемый в настоящей работе карборандиол по кислотности (pK_a 12.12 [11]) занимает промежуточное положение между гликолями и фенолами, а карборановый цикл в ряде случаев проявляет необычные электронные и стерические эффекты [12], в связи с чем возможно его специфическое поведение в реакциях с хлорформиатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гель-хроматограммы образцов получали на приборе “Waters GPC-IIA” с рефрактометром,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-5286 и 96-03-32641).

УФ- (254 нм) и ИК- (2920 см^{-1}) детекторами; использовали стандартные колонки с Ультрастиролем 100, 500 и 1000 Å; элюент ТГФ; скорость подачи элюента 1 мл/мин. Спектры ПМР снимали на приборе "Tesla BS-467", 60 МГц, в ацетоне- d_6 или CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. Бромные и кислотные числа определяли по известным методикам [13].

1,2-Ди(гидроксиметил)-*o*-карборан-[1,2-ди(гидроксиметил)дикарбаклозододекарбоан], $T_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$ [14], очищали возгонкой с последующей перекристаллизацией из смеси бензол-пентан; 1,7-ди(гидроксиметил)-*m*-карборан, $T_{\text{пл}} = 194-196^\circ\text{C}$ [15], очищали перекристаллизацией из толуола;monoхлорформиат монометакрилата этиленгликоля (монохлорформиат МЭГ), $T_{\text{кип}} = 77-78^\circ/133\text{ Па}$ и бисхлорформиат диэтиленгликоля (бисхлорформиат ДЭГ), $T_{\text{кип}} = 140-142^\circ/1.2\text{ кПа}$, очищали перегонкой под вакуумом, растворяли (метиленхлорид, ТГФ) – по стандартным методикам [16].

Общая методика проведения модельных реакций

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой загружали 10.21 г (0.05 моля) карборандиола, 15 мл (0.11 моля) триэтиламина (ТЭА) (или 9 мл (0.11 моля) пиридин) и 150 мл метиленхлорида. Смесь охлаждали до 0°C и при перемешивании добавляли по каплям раствор 19.3 г (0.1 моля) монохлорформиата МЭГ в 100 мл метиленхлорида, поддерживая температуру в колбе не выше 5°C . После введения монохлорформиата реакционную смесь выдерживали 1.5 ч при комнатной температуре и затем нагревали 3 ч при $40-45^\circ\text{C}$. Продукт последовательно промывали 3%-ной соляной кислотой и водой до нейтральной реакции, сушили Na_2SO_4 и отгоняли растворитель. Выход бис-(метакрилоксииэтилкарбонат)-1,2-ди(гидроксиметил)-*o*-карборана (I) 24.8 г (97%).

Общая методика синтеза олигокарбонаткарбонатметакрилатов (ОККМ)

Вариант 1. По приведенной выше методике к смеси 20.43 г (0.1 моля) карборандиола, 21.19 (0.11 моля) монохлорформиата МЭГ и 9.35 г

(0.05 моля) бисхлорформиата ДЭГ в 200 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям 18 мл (0.22 моля) пиридина (или 30 мл (0.22 моля) ТЭА) и получали олигомер IV (см. ниже) с $n = 0-5$, выход 34.5 г (95%).

Вариант 2. По приведенной выше методике к смеси 10.21 г (0.05 моля) карборандиола, 13.0 г (0.1 моля) МЭГ и 30 мл (0.22 моля) ТЭА в 200 мл CH_2Cl_2 прибавляли по каплям раствор 23.1 г (0.1 моля) бисхлорформиата ДЭГ в 100 мл CH_2Cl_2 и получали олигомер IV с $n = 0-5$, выход 29.2 г (75%).

Варианты проведения реакции с иным соотношением реагентов или порядком их введения приведены в тексте.

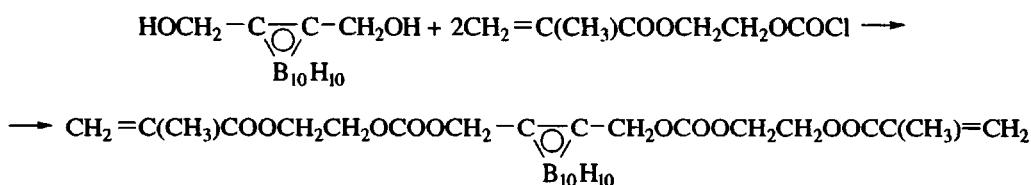
Кинетические измерения

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и пробоотборником загружали 0.408 г (2 моля) карборандиола, 0.222 г (2.2 моля) ТЭА (или 0.176 г (2.2 моля) пиридина) и 95 мл CH_2Cl_2 . Смесь охлаждали до -10°C и вводили раствор 0.384 г (2 моля) монохлорформиата МЭГ в 5 мл CH_2Cl_2 . Пробу объемом 0.2 мл переносили в колбу с 0.5 мл 0.1 N раствора HCl в ТГФ, охлажденного до 0°C , вводили еще 1 мл ТГФ и осадок удаляли фильтрованием.

Контроль состава реакционной смеси и конечных продуктов осуществляли методом ГПХ с двойным или тройным детектированием (рефрактометр, УФ- и ИК-детекторы). Идентификацию хроматографических пиков и расчет концентрации компонентов производили по калибровочным кривым для независимо синтезированных образцов с использованием внутреннего стандарта. Коэффициенты корреляции для калибровок по компонентам и низкомолекулярным продуктам $r = 0.9900-0.9999$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прямое ацилирование карборандиола монохлорформиатом МЭГ при постепенном добавлении телогена к охлажденной до $0-4^\circ\text{C}$ смеси карборандиола и катализатора в соответствии со стехиометрией должно приводить к одному продукту – соответствующему диметакрилату



I

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы реакционной смеси в присутствии пиридина и ТЭА, на которых все компоненты проявляются отдельными пиками. Ацилирование карборандиола осуществляется по механизму последовательных реакций: появляется и расходуется промежуточный продукт моноприсоединения ($V_R =$



III

Природа катализатора существенно влияет на скорость реакции: через 15 мин в присутствии ТЭА ($\text{p}K_a$ 10.87) реакция практически завершается, а в присутствии пиридинина ($\text{p}K_a$ 5.23) в смеси содержится ~50% полупродукта II. Эти данные не согласуются с механизмом нуклеофильного катализа, в соответствии с которым ожидается пониженная по сравнению с пиридином активность ТЭА вследствие стерических препятствий нуклеофильной атаке на С-атом хлорформиатной группы [17]. Следовательно, значительное увеличение скорости реакции в присутствии ТЭА обусловлено тем, что ацилирование карборандиола хлорформиатами наиболее эффективно в условиях общего основного катализа через комплекс ТЭА с карборандиолом.

Существование такого комплекса доказано спектрами ПМР: смещение сигнала протона НО-группы карборандиола в смеси с ТЭА в сторону слабого поля является характерным признаком комплексообразования и величина хим. сдвига сигналов $\delta_{\text{эксп}} = 5.2$ м.д. вполне удовлетворительно коррелирует с $\text{p}K_a$ карборандиола в соответствии с эмпирической зависимостью, установленной [18] для бисфенолов

$$\delta_{\text{расч}} = (21.9 - 1.3\text{p}K_a) \pm 0.40 = 5.9 \pm 0.4 \text{ м.д.}$$

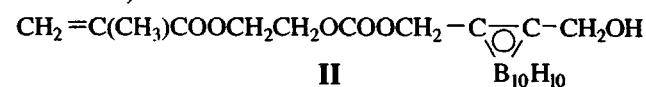
Реализация общего основного механизма катализа при ацилировании карборандиола в присутствии ТЭА подтверждается также отсутствием побочного продукта III, характерного для реакции в присутствии пиридинина, заведомо протекающей по нуклеофильному механизму.

Таблица 1. Влияние катализатора на состав продуктов модельных реакций бисхлорформиата ДЭГ с гидроксилсодержащими соединениями (ГСС) (1 : 2)

ГСС ($\text{p}K_a$)	Содержание продуктов в реакционной смеси*, %			
	непрореагировавший ГСС	продукт диацилирования	продукт моноацилирования	высшие гомологи
МЭГ (15.1)	3/24	80/39	3/37	14/0
Карборандиол (12.1)	5/0	71/85	22/15	2/0
ММД (10.1)	13/2	69/93	5/5	13/0

* В числителе – реакция в присутствии пиридинина, в знаменателе – в присутствии ТЭА.

= 24.5 мл)



При катализе пиридином образуется также побочный продукт – бис-(метакрилоксиэтил)карбонат ($V_R = 25.8$ мл)



III

Таким образом, влияние основности и нуклеофильности катализатора на ацилирование карборандиола свидетельствуют о близкой к фенолам реакционной способности карборандиола.

Этот вывод подтвержден данными по составу продуктов катализируемых аминами реакций бисхлорформиата ДЭГ с МЭГ, карборандиолом и монометакрилатом дифенилолпропана (ММД) в соотношении 1 : 2 (табл. 1).

При использовании пиридинина все конечные продукты реакции содержат, помимо целевого продукта ацилирования, полупродукт из 1 моля ГСС и 1 моля хлорформиата и “высшие олигомеромерогомологи”. Соотношение целевого олигомера и непрореагировавшего спирта находится в прямой зависимости от кислотности ГСС – с уменьшением $\text{p}K_a$ выход олигомера понижается, а содержание непрореагировавшего ГСС увеличивается. Эти данные согласуются с механизмом нуклеофильного катализа, включающего промежуточный комплекс между катализатором и хлорангидридом, и различие в составе продуктов связано с эффективностью атаки ГСС на комплекс: в случае МЭГ выход продукта достигает 80–85%, в то время как для более кислых ММД и карборандиола – до 70%. В данных условиях в реакциях с комплексом участвует также и вода (всегда присутствующая в виде примеси), что приводит к гидролизу хлорформиатов и образованию “высших олигомерогомологов”, например $\text{X}-\text{OCOO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOO}]_n-\text{X}$, где X – остаток МЭГ или ММД.

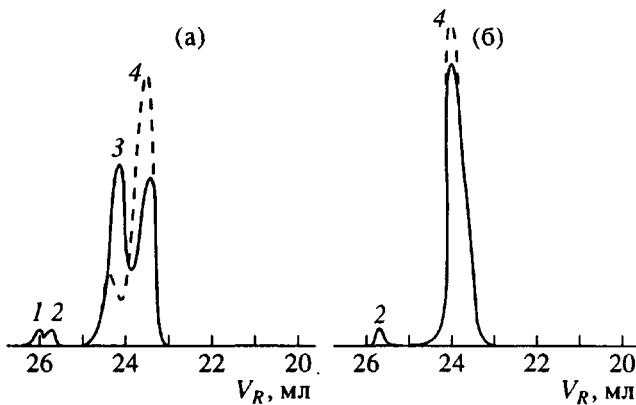


Рис. 1. Гель-хроматограммы реакционной смеси ацилирования карборандиола при катализе пиридином (сплошная линия) и ТЭА (штриховая): а – через 15 мин реакции; б – по завершении реакции; 1 – карборандиол, 2 – побочный продукт III, 3 – полупродукт II, 4 – бис-(метакрилокси-этилкарбонат)карборандиола I.

При использовании в качестве катализатора ТЭА с понижением pK_a ГСС выход целевого продукта увеличивается от 39 (МЭГ) до 93% (ММД) с параллельным уменьшением доли непрореагировавшего ГСС, при этом в случае ММД и карборандиола можно получить практически индивидуальные соединения. В соответствии с механизмом общего основного катализа с увеличением кислотности ГСС равновесие спирт + катализатор \rightleftharpoons комплекс сдвигается в сторону комплекса, скорость реакции и выход продукта ацилирования повышаются. В данном случае вода не может конкурировать со спиртом, поэтому в продуктах практически отсутствуют олигомерогомологи с $n > 1$.

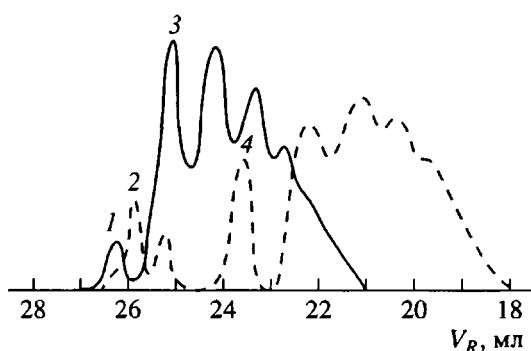
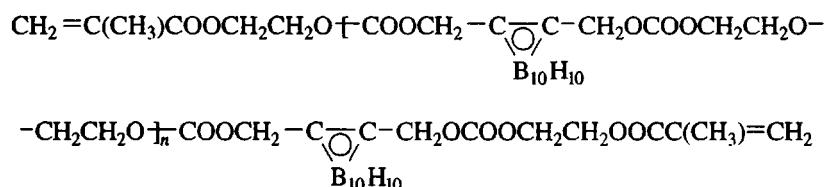


Рис. 2. Гель-хроматограммы конечных продуктов реакций карборандиола с бисхлорформиатом ДЭГ и МЭГ в соотношении 1 : 2 : 2 при катализе пиридином (сплошная линия) и ТЭА (штриховая): 1 – карборандиол, 2 – полупродукт ОКМ-2, 3 – ОКМ-2, 4 – продукт V.

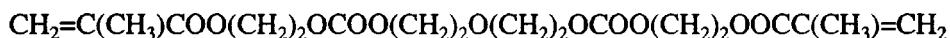
Данные по составу продуктов, образующихся при постепенном введении бисхлорформиата ДЭГ к смеси двух ГСС – α -карборандиола и МЭГ в соотношении 2 : 1 : 2, т.е. в условиях конкуренции двух спиртов в реакции с хлорформиатом, позволяют установить соотношение реакционной способности между МЭГ и карборандиолом.

В присутствии пиридина расходование МЭГ происходит со значительно большей скоростью, чем расходование карборандиола: через 100 мин реакции МЭГ полностью исчерпывается. В конце реакции в смеси содержится (рис. 2), помимо целевого олигомера – олигокарборанкарбонатметакрилата



IV

также 4–5% карборандиола и 20% продукта взаимодействия 1 моля бисхлорформиата с 2 молями МЭГ (олигомера ОКМ-2)



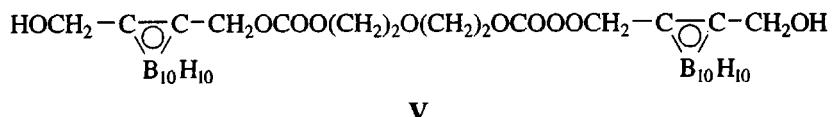
OKM-2

Напротив, в условиях общего основного катализа при ацилировании в присутствии ТЭА наблюдается очень быстрое (за ~15 мин) расходование карборандиола (исходная концентрация МЭГ сохраняется в течение ~30 мин) с образованием

только одного соединения² – продукта конденсации 1 моля бисхлорформиата с 2 молями карборандиола (продукт V), $V_R^2 = 23.7$ мл, что указывает на

² Гидроксилсодержащие соединения проявляются на хроматограмме как 1 : 1 ассоциаты с ТГФ.

различную реакционную способность НО-групп *o*-карборандиола



Далее продукт V по реакции с бисхлорформиатом и затем с МЭГ медленно образует высшие олигомергомологи до $n = 14-16$ и по завершении процесса в смеси содержится (рис. 2) также 2-3% МЭГ, 10-12% продукта взаимодействия 1 моля МЭГ с 1 молем бисхлорформиата ДЭГ и только 4-5% олигомера ОКМ-2. Обращает на себя внимание различие в составе высокомолекулярной фракции продуктов реакций, катализируемых пиридином и ТЭА, очевидно, связанное с тем, что в случае ТЭА "мономером" фактически является соединение V, и увеличение MM в зависимости от механизма катализа происходит по реакции бисхлорформиата с карборандиолом (пиридин) или с соединением V (ТЭА).

Строение продукта V доказано обработкой его 2 молями монохлорформиата МЭГ в присутствии ТЭА, что приводит к олигокарбонатметакрилату IV с $n = 1$, полученному встречным синтезом.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в реакциях ацилирования хлорформиатами вне зависимости от основности амина карборандиол проявляет свойства фенола. Причина такого поведения *o*-карборандиола, по-видимому, не может быть связана только с его основностью, поскольку по величине pK_a этот диол занимает промежуточное положение между спиртами и фенолами, например pK_a 15.1, 12.12 и 9.98 для МЭГ, *o*-карборандиола и фенола соответственно. Более того, показано [11], что по величине отрицательного индукционного $-I$ -эффекта (эффект сопряжения не проявляется) *o*-карборановая группа близка к галогенам или Cl_3C -группе (pK_a 12.24 для $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$), при этом известно [19], что 2-галоидзамещенные этанолы эффективно ацилируются и по нуклеофильному механизму. Можно предположить, что механизм ацилирования *o*-карборандиола определяется в основном расположением гидроксильных групп, т.е. специфическим “*ортос*-эффектом”.

Разделить эти факторы возможно при сравнении результатов ацилирования *o*-карборандиола и его *мета*-изомера, для которого *ортого*-эффект исключен. Хотя *т-1*-эффект *м*-карборанового ядра выражен слабее, чем у *ортого*-изомера (но проявляется некоторый резонансный эффект) [20], т.е. *м*-карборандиол характеризуется пониженной кислотностью, но это различие не является существенным, например pK_a 8.1 и 8.8 для 2-(*o*- и *m*-карборан-1-ил)уксусных кислот (в метаноле) [21] и 10.04 и 10.41 для *n*-(*o*- и *m*-карборан-1-ил)фенолов (в 50%-ном этаноле) [20].

На рис. 3 представлены кинетические кривые реакцийmonoхлорформиата МЭГ с *o*- и *m*-карборандиолами в присутствии ТЭА и пиридина. Оказалось, что в присутствии ТЭА значительно более реакционноспособен *o*-карборандиол, а при катализе пиридином более активен *мета*-изомер, при этом скорость расходования *m*-карборандиола в присутствии пиридина значительно выше, чем с ТЭА, иными словами, этот диол ведет себя как обычный гликоль и не образует комплекса с ТЭА: в спектре ПМР смеси *m*-карборандиола и

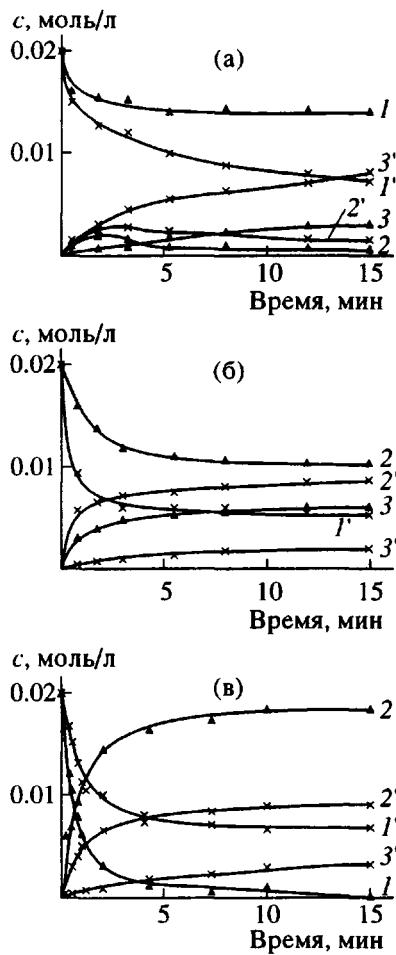


Рис. 3. Изменение содержания продуктов реакций ацилирования *o*- (1-3) и *m*-карборандиолов (1'-3')monoхлорформиатом МЭГ в соотношении 1 : 2 : 2 (а, б) и 1 : 1 : 1 (в). а – катализ пиридином, б, в – ТЭА. 1, 1' – карборандиол; 2, 2' – продукт моноацилирования 1; 3, 3' – продукт дацилирования.

Таблица 2. Физико-химические свойства синтезированных карборансодержащих ОКМ

Олигомер	Выход, %	Кислотное число, мг KOH/г	Бромное число*, г Br ₂ /100 г	<i>d</i> ₄ ²⁰ , г/см ³	<i>n</i> _D ²⁰
I	97	0.05	62.7/61.8	1.1720	1.5115
IV с <i>n</i> = 0–5	95	1.00	37.2/36.4	1.1858	1.5290
IV с <i>n</i> = 1	97	0.05	38.1/36.4	1.1864	1.5240
OKKM-1	97	1.00	32.5/31.9	—	1.5470
OKKM-2	75	1.00	38.9/40.9	1.2117	1.5160
OKKM-3	70	0.05	44.4/46.1	—	—
OKKM-4	87	0.05	25.7/31.2	—	1.532

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

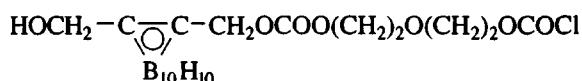
ТЭА не проявляется заметного смещения сигнала протона HO-группы.

Интересные данные были получены при сравнении модельных реакций монохлорформиата МЭГ с *o*- и *m*-карборандиолами при -10°C и катализе ТЭА в соотношении 1 : 1 : 1 (рис. 3в). В случае *ортого*-изомера происходит быстрая реакция с образованием полупродукта II, а *мета*-изомер с меньшей скоростью дает оба возможных продукта — соответствующие *мета*-изомеры продуктов моно- и диприсоединения II и I. Специфическое поведение *o*-карборандиола можно объяснить только в предположении, что ТЭА захватывает в комплекс обе *ортого*-НО-группы диола и атака хлорформиата приводит к полупродукту I и хлоргидрату ТЭА. При этом различие в скоростях реакций хлорформиата с 1 : 1 комплексом *o*-карборандиол-ТЭА и одиночной НОСН₂-группой настолько велико, что при соотношении диол : ТЭА = 1 : 1 реакция не может протекать далее образования полупродукта.

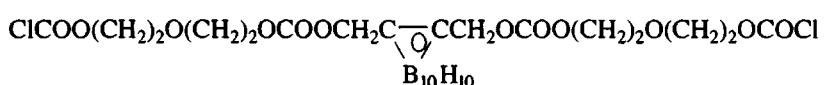
Такой вывод подтверждается полным и быстрым расходованием 1 моля *o*-карборандиола в ре-

акции уже с 0.5 моля бисхлорформиата и 1 молем ТЭА с образованием продукта V. В то же время аналогичная реакция *m*-карборандиола лишь медленно приводит к набору олигомергомологов с $n = 1-7$, при этом и после 180 мин реакции в смеси содержится ~30% непрореагировавшего диола. Отсюда следует, что быстрое ацилирование в данных условиях характерно только для *o*-карборандиола и связано именно с *ортого*-эффектом.

В реальных условиях конденсационной полимеризации [5] при прибавлении смеси 1 моля карбондиола и 2 молей ТЭА к 2 молям бисхлорформиата, т.е. в условиях большого начального избытка хлорформиатных групп, быстро образуется смесь продуктов V, VI и VII, при этом соединение VII, образование которого предусматривает реакции по обоим НО-группам карбондиола, преобладает только на самых ранних стадиях реакции.



VI



VII

Далее, по мере введения смеси диола и ТЭА, основным становится продукт VI, после чего следует сравнительно медленная реакция образования олигомергомологов. Эти данные показывают, что, по-видимому, одновременной и независимой активации обеих НО-групп карборандиола не происходит, а образование продукта VII в начале реакции при большом избытке бисхлорформиата можно объяснить вкладом нуклеофильного механизма через комплекс ТЭА с бисхлорформиатом.

Таким образом, можно считать установленным, что специфическое поведение *o*-карборандиола в реакциях ацилирования определяется *ортото*-эффектом соседних HOCH₂-групп.

Полученные данные по механизму реакций образования карборансодержащих олигомеров позволили отработать методики синтеза олиго-карбонатметакрилатов с выходом 70–95% в зависимости от строения олигомерного блока, регулируемого за счет подбора как сомономера – диола или бисхлорформиата, так и телогена.

Таблица 3. Некоторые свойства сетчатых полимеров карборансодержащих олигокарбонатметакрилатов

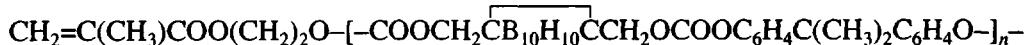
Полимер на основе	Глубина полимеризации*, %	Усадка, % (найдено/теория)	d_4^{20} , г/см ³	Q^{**} , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , МПа
I	80–96	7.7/9.7	1.2701	0.28	3.2–3.9	5.0–5.6	102–152
IV с $n = 1$	88–92	5.0/5.7	1.2204	0.75	8.6–13.6	20–30	107–118
ОККМ-2	69–74	4.1/6.4	1.2640	0.86	—	—	—
ОКМ-2	85–90	10.6/12.4	1.3490	1.90	9.0	31.4	53

* По данным ИК-спектров и гидростатического взвешивания.

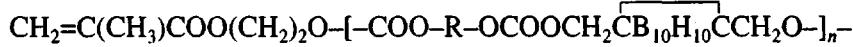
** Водопоглощение за 720 ч.

В табл. 2 представлены некоторые физико-химические свойства синтезированных продуктов – диметакрилата I, олигомера IV с $n = 0–5$, модельного соединения IV с $n = 1$ (из продукта V и хлорформата МЭГ), продукта взаимодействия карборандиола с бисхлорформиатом дифенилолпропана и хлорформиатом МЭГ (ОККМ-1) в

соотношении 2 : 1 : 2, а также олигомеров — продуктов реакций карборандиола с МЭГ и бисхлорформиатами ДЭГ (ОККМ-2), этиленгликоля (ОККМ-3) или дифенилолпропана (ОККМ-4) в соотношении 1 : 2 : 2.



ОККМ-1



где $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (ОККМ-2);
 $(\text{CH}_2)_2$ (ОККМ-3) и
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (ОККМ-4).

Трехмерную полимеризацию карборансодержащих олигомеров проводили как при термическом инициировании в присутствии 1% гидроперекиси кумола при 80°C в течение 1 ч с последующей термообработкой при 100°C в течение 20 ч, так и при фотохимическом инициировании в присутствии дарокура (лампа ДРТ-1000). Некоторые свойства сетчатых полимеров приведены в табл. 3.

Сравнение свойств карборансодержащих олигомеров и их сетчатых полимеров с данными по известным аналогам – олигокарбонатметакрилатам ОКМ-2 и ОКМ-5 показывает, что по комплексу свойств эти продукты достаточно близки с тем отличием, что ОККМ обладают несколько повышенной термостойкостью. Однако известное стабилизирующее влияние карборанового ядра на термоокислительную деструкцию органических термостойких полимеров в данном случае практически не проявляется, поскольку деструкция по термически лабильным карбонатным связям начинается при низких температурах.

Основными достоинствами ОККМ в практическом использовании являются высокий показа-

тель преломления, что важно для многих изделий полимерной оптики, а также сравнительно небольшая усадка и низкое водопоглощение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Западинский Б.И. Препринт пленарного доклада IV Всесоюз. конференции по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1990. С. 1.
2. Берлин А.А. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 3. С. 502.
3. Gmelin Handbook of Inorg. and Organomet. Chem. Berlin: Springer. 1984. V. 3.
4. Коршак В.В., Саршивли И.Г., Бекасова Н.И. // Химия и технология высокомолек. соед. М.: Химия, 1976. Т. 8. С. 5.
5. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Свергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 207.
6. Евсеев А.В., Марков М.А. // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. № 5. С. 495.
7. Карабльник Д.М., Покровская Т.Я., Сутугина Т.Ф. А.с. 1055514 СССР // Б. И. 1983. № 43.
8. Шашкова В.Т., Зеленецкая Т.В., Западинский Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1844.
9. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1971. С. 261.
10. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.

11. Потапова Т.В., Свицын Р.А., Жигач А.Ф., Лаптев В.Т., Персианова И.В., Сорокин П.З. // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 7. С. 2080.
12. Green J., Mayers N., Cohen M.S. // J. Polym. Sci. 1964. V. 2. № 7. P. 3113.
13. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972. С. 169.
14. Heying L., Ager J.M., Clark S.L., Alexander R.P., Papetti S., Reid J.A., Trotz S.J. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 1097.
15. Grafstein D., Dvorak J. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 1128.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437.
17. Смирнова О.В., Фортунатов О.Г., Калашикова Т.Ю., Колесников Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1320.
18. Виноградова С.В., Васнев В.А., Федин Э.И., Коршак В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 7. С. 1620.
19. Sonntag N.O.V. // Chem. Rev. 1953. V. 52. № 2. P. 237.
20. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Снякин А.П. Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 7. С. 1516.
21. Станко В.И., Овсянников Н.Н., Климова А.И., Храпов В.В., Штырков Л.Г., Гаривов Р.Э. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. № 4. С. 871.

Reaction Mechanism of the Formation of Carboran-containing Oligocarboranecarbonate Methacrylates

V. T. Shashkova*, O. S. Koval'chuk**, G. M. Tseitlin**, and B. I. Zapadinskii*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
117977 Moscow, ul. Kosygina, 4

**Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
125190 Moscow, Miusskaya pl., 9

The acylation of *o*-carboranediol under conditions of the low temperature acceptor catalytic telomerization can be carried out with the both nucleophilic and general base catalysis, the latter being considerably more effective. The high efficiency of the general base catalysis is determined by the formation of a specific reaction complex between *o*-carboranediol and triethylamine demonstrated by PMR spectra. Triethylamine–*o*-carboranediol complex includes both HO-groups of diol (1 : 1 complex); this is connected to their *ortho*-arrangement (i.e. specific *ortho*-effect is displayed). This new *ortho*-effect is the reason of the difference in the reactivity of two HO-groups of a symmetric molecule of *o*-carboranediol: under mild conditions the reaction occurs only at one HO-group. The realization of the *ortho*-effect allows to obtain individual oligomers with sufficiently high molecular weight via step-wise process.

The data obtained on the mechanism of the acylation of *o*-carboranediol by chloroformates have allowed to optimize experimental conditions of the synthesis of carborane containing oligocarbonate methacrylates and to develop effective techniques of the preparing oligomers of a perfect structure.