

УДК 541.64 : 547.257.1

СИНТЕЗ ПОЛИДИБУТИЛФОСФИНАТА МАРГАНЦА

*С. В. Виноградова, В. В. Коршак, О. В. Виноградова,
А. М. Полякова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова*

В последние годы появился ряд работ по синтезу координационных полимеров с основной неорганической цепью молекул на основе диорганофосфиновых кислот и различных металлоксодержащих соединений, таких, как ацетилацетонаты Be, Cr, Al, ацетаты Zn, Co, соединения Ti и Al [1–5]. Однако закономерности образования этого типа полимеров еще практически не изучены.

Цель настоящей работы — исследование поликоординации дигидрофосфиновой кислоты с соединениями марганца, в качестве которых использовали карбонил и ацетаты 2- и 3-валентного марганца.

В табл. 1 и на рис. 1, 2 приведены данные о влиянии различных условий синтеза на выход и приведенную вязкость ($\eta_{\text{пр}}$) координационных полимеров. Поликоор-

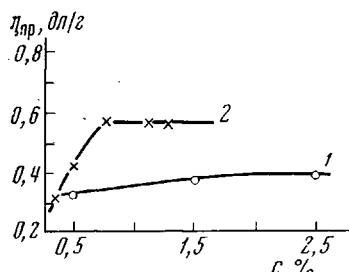


Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ полимеров (в толуоле при 70°) от концентрации исходных компонентов в реакционной смеси c . Полимеры получены на основе ацетата марганца в этаноле при 20° (1) и в бензole при 80° (2)

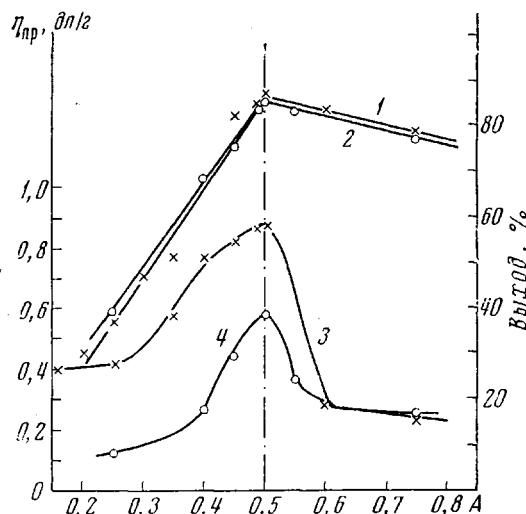


Рис. 2. Зависимость выхода (1, 2) и $\eta_{\text{пр}}$ (3, 4) полимера на основе ацетата марганца от соотношения исходных компонентов

Полимер получен в этаноле при 20° с предварительным растиранием исходных компонентов (1, 3) и в бензole при 80° (2, 4). А — количество молей ацетата марганца на 1 моль дигидрофосфиновой кислоты в исходной смеси

динация дигидрофосфиновой кислоты с карбонилом марганца в среде бензола в отсутствие УФ-облучения не происходит. При УФ-облучении в тех же условиях проходит образование полидигидрофосфината марганца с $\eta_{\text{пр}} 1\%$ -ного раствора в толуоле при 70° больше единицы.

Невысокое значение вязкости полимеров, полученных в этаноле и тетрагидрофуране при УФ-облучении, по-видимому, обусловлено ограниченной растворимостью полимера в данных растворителях.

Таблица 1

Влияние условий реакции на выход и приведенную вязкость
полидибутилфосфината марганца*

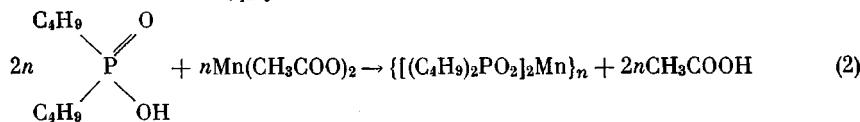
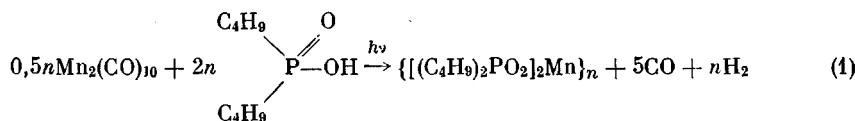
(Полимеры 1—6 получены при УФ-облучении)

Поли- мер, №	Исходное соединение марганца	Реакционная среда	Концен- трация исходных веществ, %	T, °C	Продол- житель- ность реакции, часы	Выход поли- мера, %	η_{sp} , дL/g (c = 1 г/ 100 мл, толуол, 70°)
1	Mn ₂ (CO) ₁₀	Абсолютный этанол	1,5	30	2	42	0,16
2		То же	1,5	30	4	79	0,34
3		»	1,5	30	8	82	0,38
4		Тетрагидро- фuran	2,5	30	4	84	0,32
5		Бензол	0,75	30	4	85	0,59
6		То же	0,75	80	4	83	1,13
7	Mn(CH ₃ COO) ₂ · · 4H ₂ O	Метанол	2,5	20	4	54	0,19
8		Бензол — этанол (1 : 4)	2,5	20	1	91	0,39
9		96%-ный этанол	2,5	20	1	80	0,22
10		Абсолютный этанол	2,5	20	1	78	0,32
11		То же	2,5	20	75	85	0,85
12**		Этанол	2	20	1	85	0,87
13**		Бензол	0,75	80	1	73	0,14
14		Толуол	0,75	110	4	79	0,28
15		Бензол	0,75	80	4	81	0,15
16		То же	0,75	80	4	86	0,58
17		»	0,75	80	1	74	0,54

* Полимеры 1—4, 7—13 выделили фильтрованием; 5, 6, 16 и 17 — осаждением в абсолютный этанол; полимеры 14 и 15 выделили отгонкой растворителя.

** Перед началом реакции исходные вещества в твердом состоянии тщательно растирали.

Нами исследована также поликоординация дибутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца



Оказалось, что при проведении поликоординации дибутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца в этаноле изменение температуры реакции, а также концентрации исходных веществ (рис. 1) практически не оказывает влияния на выход и вязкость образующегося полимера. По мере увеличения продолжительности реакции приведенная вязкость полимера постепенно возрастает, стабилизируясь примерно после 50 час. проведения реакции при 20°.

Продолжительность поликоординации в этаноле может быть значительно сокращена, если предварительно провести реакцию в твердой фазе растиранием исходных компонентов. При дальнейшем проведении поликоординации в этаноле при 20° уже через 1—1,5 часа получается полимер

с такой же приведенной вязкостью ($\eta_{\text{пр}} = 0,87 \text{ дL/g}$), как и у полимера, полученного лишь за 50 час. без предварительного проведения реакции в твердой фазе.

Помимо этанола и метанола в качестве реакционной среды для поликоординации дибутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца нами использованы бензол и толуол, в которых полидибутилфосфинат марганца при повышенных температурах растворим. Как следует из рис. 1 и 2, на приведенную вязкость образующегося полидибутилфосфината марганца оказывают влияние концентрация и соотношение взятых в реакцию исходных веществ.

То обстоятельство, что при использовании в качестве исходного металло-содержащего соединения карбонила марганца получаются полимеры с большей приведенной вязкостью, чем на основе ацетата марганца (поли-

Таблица 2
Ацидолиз полидибутилфосфината марганца уксусной кислотой

$\eta_{\text{пр}}$ исходного полимера, дL/g (толуол, 70°)	Растворитель	Количество моляр CH_3COOH на звено полимера	$T, ^\circ\text{C}$	Продолжи- тельность, часы	$\eta_{\text{пр}}$ полимера, дL/g
0,58	Уксусная кислота	360	20	0,1	0,12
0,58	»	360	20	4	0,11
0,75	Абсолютный эта- нол	2	20	4	0,60
0,75	Бензол	2	80	4	0,54

меры 6 и 16, табл. 1) и то, что полимеры, выделенные из реакционной смеси с отгонкой растворителя (полимеры 14 и 15), имели значительно меньшую вязкость, чем полимеры, выделенные из реакционной смеси фильтрованием или осаждением, позволяют предполагать, что реакция (2) обратима. Для проверки этого предположения нами было изучено действие уксусной кислоты на полидибутилфосфинат марганца. Как видно из табл. 2, координационный полимер заметно деструктируется уксусной кислотой не только в ее среде, но и в условиях, используемых для синтеза координационного полимера (табл. 1). Следовательно, поликоординация дибутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца должна быть отнесена к равновесным поликонденсационным процессам.

Полидибутилфосфинат марганца способен легко вступать в обменную реакцию с дибутилфосфиновой кислотой. Так, при действии на полимер с $\eta_{\text{пр}} = 0,88 \text{ дL/g}$ дибутилфосфиновой кислоты (10% по весу полимера) в течение 0,5 часа в бензole при 80° $\eta_{\text{пр}}$ полимера понижается до $0,38 \text{ дL/g}$.

Основываясь на равновесном характере данного процесса поликоординации для синтеза более высокомолекулярных полимеров, необходимо обеспечение максимального смещения равновесия (2) в сторону образования полимера, что может быть достигнуто наиболее полным удалением выделяющейся уксусной кислоты из сферы реакции. Действительно, при проведении поликоординации дибутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца в токе инертного газа в среде динила (смесь 73% дифенилоксида и 27% дифенила) при 120 – 130° и 40 mm в течение 3–9 час. нами получен координационный полимер, нерастворимый в бензole и толуоле (в противоположность полимерам табл. 1), но растворимый в диниле при 110° . Он плавится примерно при той же температуре ($\sim 150^\circ$), что и полимеры, синтезированные в других условиях. Способность плавиться и растворимость в диниле свидетельствуют о линейной структуре полимера, синтезированного этим способом. Отсутствие же растворимости в толуоле

и бензоле данного полимера и его способность формоваться под давлением в прочные монолитные изделия позволяют считать, что он обладает большим молекулярным весом, чем полимеры, приведенные в табл. 1 (из полимеров с $\eta = 0,3 - 0,88 \text{ дL/g}$ получить прессованием прочных изделий не удалось).

Полимеры, синтезированные межфазной поликоординацией в среде бензол — вода, имели $\eta_{\text{пр}} = 0,1 - 0,34 \text{ дL/g}$. Использование безводной соли при поликоординации дибутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца не привело к получению более высокомолекулярного полимера.

Полидибутилфосфинат 2-валентного марганца представляет собой белый, мягкий полимер. Судя по данным рентгенографического анализа, ему свойственна кристаллическая малоупорядоченная структура.

Согласно данным термогравиметрического анализа, полидибутилфосфинат марганца начинает разлагаться на воздухе при $\sim 220^\circ$ (скорость нагревания 4,5 град/мин).

Полидибутилфосфинат 3-валентного марганца, полученный поликоординацией дибутилфосфиновой кислоты с триацетатом марганца, представляет собой неплавкий и пера растворимый полимер, окрашенный в сиреневый цвет. Согласно данным термогравиметрии, ему свойственна такая же термостойкость, как и полидибутилфосфинату 2-валентного марганца.

Экспериментальная часть

Дибутилфосфиновую кислоту получали по описанной ранее методике [6], т. п. 68—69° (лит. данные 70—71° [6]). Диацетат, триацетат марганца и использованные в реакции растворители были очищены и высушены по методикам [7, 8] и имели характеристики, хорошо согласующиеся с литературными данными. Приведенную вязкость полимеров измеряли в сухом толуоле при 70° для растворов концентрации 1 г/дл.

Поликоординация дибутилфосфиновой кислоты с карбонилом марганца (полимеры 4, 6 и табл. 1). К раствору 0,1949 г (0,0005 моля) карбонила марганца в сухом бензоле прилили 0,3563 г (0,002 моля) дибутилфосфиновой кислоты в том же растворителе. Концентрация исходных компонентов 0,75%. Раствор облучали УФ-светом лампы ПРК-2М (мощность 350 вт) при перемешивании в токе инертного газа при кипении бензола в течение 4 час. После прекращения облучения горячий раствор вылили в абсолютный этапол, выделенный полимер высушили в вакууме и переосадили из кипящего бензола в абсолютный этапол. Выход переосажденного полимера 83% от теоретич., $\eta_{\text{пр}} = 1,13 \text{ дL/g}$.

Найдено, %: C 46,41; H 8,81; P 14,88; Mn 13,17. $C_{16}H_{36}O_4P_2Mn$. Вычислено, %: C 46,96; H 8,91; P 15,13; Mn 13,42.

Поликонденсация дибутилфосфиновой кислоты с диацетатом марганца в растворе (полимеры 16 и 17). Раствор 0,3563 г (0,002 моля) дибутилфосфиновой кислоты в 20 мл бензола прилили при перемешивании к суспензии 0,2451 г (0,001 моля) $Mn(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$ в 73 мл бензола при температуре кипения бензола в токе инертного газа. Через 2—2,5 часа реакционная масса становится гомогенной. Реакцию продолжали 4 часа при 80°. По окончании реакции раствор вылили в абсолютный этапол. Дальнейшее выделение полимера и его обработку проводили аналогично описанному выше.

Выход переосажденного полимера 83%, $\eta_{\text{пр}} = 0,58 \text{ дL/g}$. Найдено, %: C 47,10; H 8,88; P 15,02; Mn 13,32. $C_{16}H_{36}O_4P_2Mn$. Вычислено, %: C 46,96; H 8,91; P 15,13; Mn 13,42.

Полимеры 14 и 15 были получены по описанной выше методике, но выделение полимера проводили путем полной отгонки растворителя в вакууме 60—70 мм в токе инертного газа. После удаления растворителя осадок полимера промывали абсолютным этаполом, сушили в вакууме, затем переосаждали из сухого бензола в абсолютный этапол.

Полимер 10. К раствору 0,2451 г ацетата марганца в абсолютном этаполе добавляли раствор 0,3563 г дибутилфосфиновой кислоты в токе инертного газа при перемешивании магнитной мешалкой при комнатной температуре. Концентрация исходных компонентов 2,5%. Сразу же при сливании растворов образуется гелеобразный полимер белого цвета. Реакционную массу перемешивали 1 час. Полимер отфильтровали, промыли этаполом, высушили в вакууме и переосадили из бензола в абсолютный этапол.

Найдено, %: C 46,87; H 8,82; P 15,03; Mn 13,44. $C_{16}H_{36}O_4P_2Mn$. Вычислено, %: C 46,96; H 8,91; P 15,13; Mn 13,42.

Выводы

1. Осуществлен синтез полидибутилфосфината марганца реакцией окислительного декарбонилирования карбонила марганца дибутилфосфиновой кислотой под действием УФ-облучения и поликоординацией дибутилфосфиновой кислоты с ацетатами 2- и 3-валентного марганца.

2. Исследовано влияние природы растворителя, температуры и продолжительности реакции, концентрации и соотношения исходных веществ на процесс поликоординации дибутилфосфиновой кислоты и ацетата марганца; поликоординация дибутилфосфиновой кислоты с ацетатом марганца — равновесный поликонденсационный процесс.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. B. P. Block, Inorgan. Macromolec. Rev., 1, 115, 1970.
2. S. H. Rose, B. P. Block, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2076, 1965.
3. V. Crescenzi, V. Ciancotti, A. Ripamonti, J. Amer. Chem. Soc., 87, 391, 1965.
4. S. H. Rose, B. P. Block, J. Polymer Sci., 4, A-1, 573, 1966.
5. В. В. Коршак, С. И. Круковский, В. Е. Шеина, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., Б10, 160, 1968.
6. G. M. Kosdorff, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5508, 1950.
7. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Браузера, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 672.
8. Ю. Р. Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. I и II, Изд-во МГУ, 1964, стр. 47, 51, 54, 57.

SYNTHESIS OF MANGANESE POLYDIBUTYLPHOSPHINATE

S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, O. V. Vinogradova,
A. M. Polyakova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova

Summary

Manganese polydibutylphosphinate has been synthesized by oxidative decarbonylation of manganese carbonyl with dibutylphosphinic acid under UV-irradiation and by polycoordination of dibutylphosphinic acid with manganese and manganic acetates. The regularities of formation of manganese polydibutylphosphinate have been investigated.