

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Докл. АН СССР, 119, 982, 1958.
2. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., 2, 365, 1960.
3. M. Baer, J. Polymer Sci., A2, 417, 1964.
4. R. S. Stearus, L. E. Forman, J. Polymer Sci., 41, 381, 1959.
5. Л. Физер, Современные методы эксперимента в органической химии, Госхимиздат, 1960.
6. В. П. Алания, Е. Г. Горлов, Высокомолек. соед., Б15, 206, 1973.
7. В. П. Алания, Е. Г. Горлов, Н. Г. Кузнецов, Докл. АН БССР, 21, 538, 1977.
8. R. H. Stokes, J. Amer. Chem. Soc., 86, 979, 2333, 1964.

УДК 541.64:547.314

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АРЕНТИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА, ХРОМА И ВОЛЬФРАМА

*Сванидзе Л. М., Самедова Т. Г., Мушина Е. А.,
Гольдинг И. Р., Кренцель Б. А., Сироткин Н. М.,
Артемов А. К., Бондаренко Г. Н., Сладков А. М.,
Давыдов Б. Э.*

Ранее нами было показано [1], что при воздействии УФ-облучения на бензольный раствор $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ и фенилацетилена (ФА) образуется каталитическая система, активная в полимеризации ФА.

Для выяснения механизма фотоинициированной полимеризации алкинов под влиянием комплексов такого типа нами изучено влияние природы металла (Mo, Cr, W) и заместителей в ареновом (Ar) лиганде ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$, ClC_6H_5) на реакционную способность каталитического комплекса в реакции полимеризации ФА. Определено также влияние природы мономера на активность $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ в реакции полимеризации. Для этого исследована полимеризация *n*-метил-, *n*-нитрофенилацетилена и диэтинилбензола.

Арентикарбонильные комплексы синтезировали взаимодействием соответствующих углеводородов и $\text{Me}(\text{CO})_6$ (в присутствии диглима для $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и в ароматических соединениях для $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ [2, 3]). Выделенный после отгонки в вакууме непрореагировавшего ароматического соединения и добавок твердый кристаллический остаток сублимировали в высоком вакууме при $60-75^\circ$. Анализ чистоты полученных комплексов проводили масс-спектрометрически, методом газовой хроматографии и с помощью элементного анализа. Полимеризацию алкинов проводили по методике, описанной в работе [1]. Количество выделившегося CO при УФ-облучении определяли хроматографически на приборе ЛХМ-8М, используя колонку длиной 3 м, заполненную 2,4% сквалана, на алюмогеле при 30° и скорости потока газа-носителя (гелия) 60 мл/мин. В качестве стандарта использовали пропан. Детектором служил катарометр. Электронные спектры снимали на приборе «Specord UV VIS». Исследование ИК-спектров исходных комплексов и продуктов их взаимодействия с ФА проводили на спектрофотометре UR-20 фирмы «Цейсс».

На примере $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ определены основные кинетические параметры полимеризации ФА при концентрации $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$, равной $1,5-7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ФА}] = 0,09-1,6$ моль/л в интервале температур $40-70^\circ$. Был установлен первый порядок реакции по ареновому комплексу и ФА (рис. 1, а). Энергия активации процесса 16 ккал/моль (рис. 1, б).

Отщепление CO является главным направлением фоторазложения смеси аренметаллтрикарбонильных комплексов с ФА в углеводородной среде (рис. 2). В случаях $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ наблюдается одинаковое количество выделившегося CO, а для $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3$ — следы CO. Очевидно, в связи с этим полимеризация на аренвольфрамтрикарбонильных комплексах не идет.

Активность катализитического комплекса падает в зависимости от природы металла в ряду Mo>Cr>W (рис. 3). Природа аренового лиганда также оказывает влияние на реакционную способность комплекса. Так, по мере увеличения донорной способности лиганда при переходе от

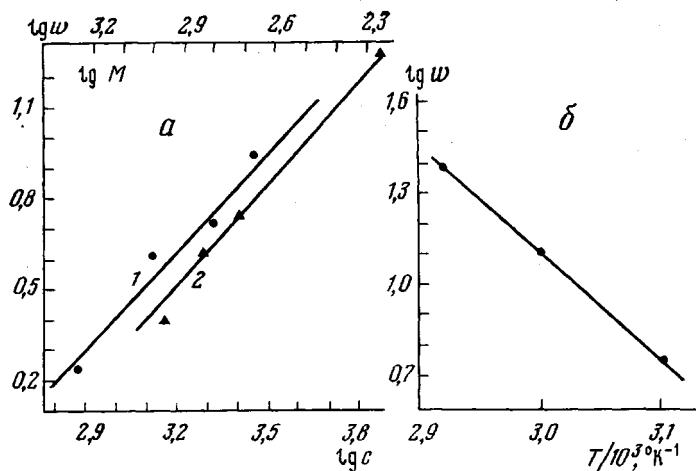


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ФА: *а* — от концентрации $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ (1), FA (2) и *б* — от температуры; $[\text{FA}] = 1,6 \text{ моль/л}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{MoCO})_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ к $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ активность падает, введение галоидного заместителя в ареновое кольцо повышает активность арентрикарбонильного комплекса (рис. 4).

В работе [4] методами ИК- и УФ-спектроскопии и ЯМР исследовано влияние заместителей в ароматическом лиганде арентрикарбонильных комплексов Mo, Cr, W на связь арен — металл. Было показано, что соотношение эффектов прямого и обратного донирования связи арен — металл зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей в ароматическом кольце. Введение CH_3 -группы в кольцо в аренхромтрикарбониле приводит к увеличению частоты симметричных валентных колебаний Cr — арен в КР-спектрах этих соединений [5]. Это можно объяснить увеличением подачи электронной плотности с кольца на металл, т. е. усилением прямой донорно-акцепторной связи. Рост частоты наблюдается также в случае карбоэтоксизаместителя, что может быть обусловлено увеличением дативного взаимодействия металл — лиганд.

Очевидно, обнаруженную реакционную способность изученных аренметаллтрикарбонильных комплексов в полимеризации ФА можно объяснить индукционным влиянием заместителей в кольце на карбонильные группы.

Аналогичное влияние оказывают заместители в фенильном ядре ФА: *n*-метил-ФА обладает более низкой реакционной способностью, *n*-нитро-ФА не полимеризуется. В случае *n*-нитро-ФА возможна блокировка комплекса за счет взаимодействия с NO_2 -группой. Известно, что полимеризация ФА под влиянием комплексов переходных металлов в присутствии нитробензола не идет [6]. Диэтилилбензол полимеризуется с более высокой скоростью, чем ФА (рис. 5). Полимеризация диэтилилбензола протекает

с раскрытием одной тройной связи. Вторая группа $\text{HC}\equiv\text{C}-$ может быть рассмотрена как электроноакцепторная.

Для выяснения природы активных центров при полимеризации алкинов под влиянием аренметаллтрикарбонильных комплексов нами был изучен фотолиз этих комплексов и ИК-спектры продуктов взаимодействия комплексов с ФА.

При анализе снятых в растворе циклогексана спектров поглощения указанных аренметаллтрикарбонильных комплексов в процессе фотолиза

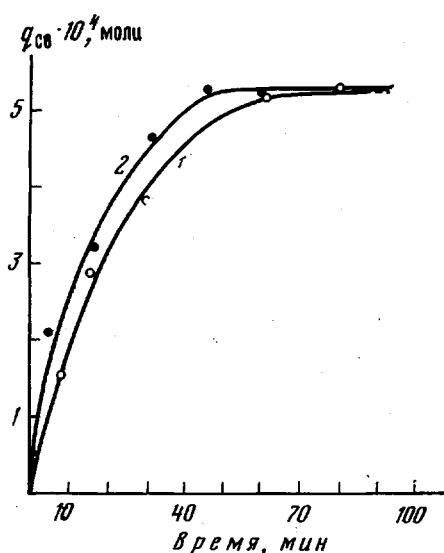


Рис. 2

Рис. 2. Выделение CO q_{CO} в процессе фотолиза смеси ФА с $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (1) и с $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2); исходное количество вещества $3 \cdot 10^{-4}$ моля

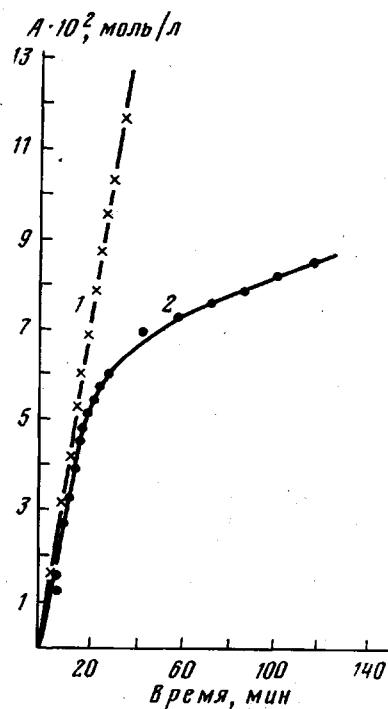


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ФА на $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (1) и $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2); 70° , $[\text{ФА}] = 1,6$, $[\text{катализатор}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; A – количество заполимеризованного ФА

было обнаружено появление полосы поглощения в области 250–270 нм с тонкой структурой, оптическая плотность которой увеличивается во времени. Положение и форма этой полосы совпадают с положением полос свободного арена в растворе циклогексана. Следовательно, падение оптической плотности полосы поглощения при 325 нм с одновременным появлением и ростом поглощения в области 250–270 нм обусловлено элиминированием аренового лиганда в процессе фотолитического разложения комплекса.

На рис. 6 приведены спектры поглощения этилбензолметаллтрикарбонильных комплексов в процессе фотолиза в растворе бензола. Оптическая плотность максимума в спектре поглощения этих комплексов при 325 нм, обусловленная наличием полосы переноса заряда $\text{Me} - \text{этилбензол}$, падает в процессе фотолиза, что согласуется с разрывом связи $\text{Me} - \text{арен}$. Скорость падения оптической плотности полосы при 325 нм в процессе фотолиза комплексов уменьшается в следующем ряду: $\text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}$, что согласуется с данными по полимеризации (рис. 3). Вероятно, в случае

Мо начинает играть дополнительную роль элиминирование аренового лиганда. Скорость же обмена аренового лиганда в молибденовых комплексах значительно выше, чем в комплексах, содержащих хром.

Фотолиз растворов комплексов, содержащих ФА, протекает аналогично фотолизу этих комплексов в бензоле и циклогексане. Кроме того, в спектре поглощения появляется полоса при 380 нм, которая была приписана нами образованию π-комплекса Me – ФА [1]. Появление этой

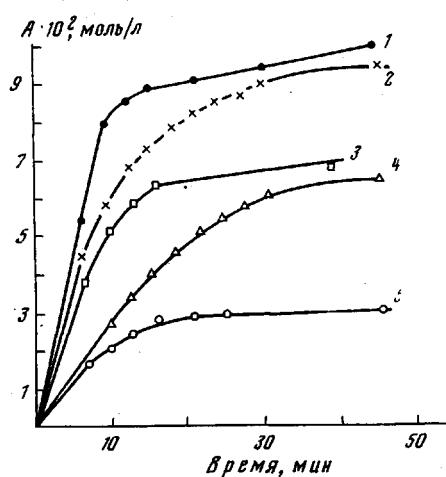


Рис. 4

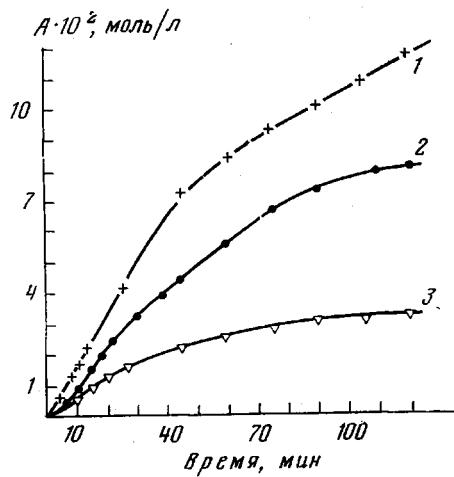


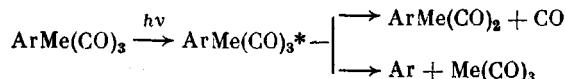
Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ФА на $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (1), $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (4), $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (5); 70°, [ФА]=1,6, [катализатор]= $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации диэтилбензола (1), ФА (2), *n*-метил-ФА (3) на $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$; 70°, [мономер]=1,05, [катализатор]= $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

полосы может быть отнесено к образованию соединений типа арен – Me(CO) (ФА). Однако не следует исключать и образования комплексов типа ФА – Me(CO)₃. Аналогичные изменения в спектрах поглощения бензольхромтрикарбонильного комплекса в растворе мономера метилметакрилата наблюдались в работе [7].

Ранее было показано, что фотолиз аренкарбонильных комплексов переходных металлов может протекать по схеме [8]



Квантовый выход обмена CO в бензольхромтрикарбониле равен 0,72, а эффективность обмена арена составляет ~0,12. Данные исследования флемшфотолиза [9] указанного комплекса в растворе циклогексана свидетельствуют о том, что первичной стадией является выделение CO и образование промежуточного соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2$; далее следует элиминирование аренового лиганда.

Известно, что при фотолизе аренметаллтрикарбонильных комплексов в растворе углеводородов в присутствии CCl_4 увеличивается элиминирование аренового лиганда [8].

Мы провели фотолиз комплекса (мезитилен) Mo(CO)₃ в растворе бензола с добавкой CCl_4 . Затем на предварительно фотолизованном катализаторе проводили полимеризацию ФА. Сравнение кинетических кривых процесса полимеризации ФА на катализаторе в отсутствие и присутствии CCl_4 (рис. 7) показывает, что скорость процесса полимеризации в послед-

нем случае значительно выше и приближается к скорости полимеризации на облученной смеси катализатор+ФА. Таким образом, увеличение степени элиминирования аренового лиганда способствует повышению скорости полимеризации ФА.

Зарегистрированы ИК-спектры комплексов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ и $(\text{CH}_3)_3-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, и продуктов взаимодействия этих комплексов с ФА, под-

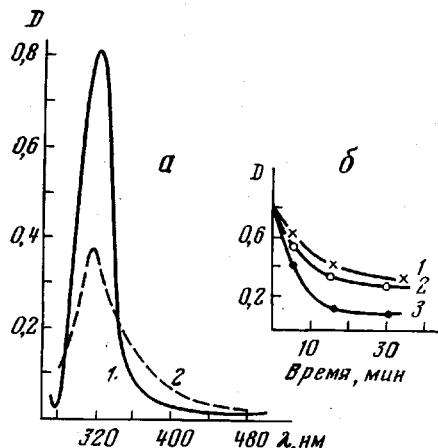


Рис. 6

Рис. 6. УФ-спектр бензольного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_3$ исходного (1), после облучения в течение 15 мин. (2) (а) и падение оптической плотности полосы при 325 нм в процессе фотолиза бензольных растворов $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3$ (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}-(\text{CO})_3$ (2) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ (3) (б)

Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации ФА при 70° в растворе бензола при предварительном облучении $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ (1), $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ с добавкой CCl_4 (2), смеси ФА с $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ (3); $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]=5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{FA}]=-1,6$ моль/л, время облучения 1 час

вергшихся УФ-облучению. Спектры исходных металлоорганических соединений совпадают с литературными [10].

В спектрах комплексов, подвергшихся облучению в смеси с ФА, наблюдаются полосы в области 300–500 cm^{-1} , характеризующие π -ареновые лиганды; в области поглощения $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ расщепление полос свидетельствует об удалении карбонильных групп. В спектре облученного комплекса (мезитилен) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ –ФА появляется полоса 1860 cm^{-1} , которая увеличивается по интенсивности по мере увеличения времени облучения. Эта полоса может быть отнесена к колебанию Mo–Н-связи, так как в спектре $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ полоса, связанная с колебанием Mo–Н, лежит в области 1870 cm^{-1} . В спектре комплекса $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ –ФА, подвергшегося облучению, появляется полоса в области 2080 cm^{-1} , которая увеличивается по интенсивности по мере увеличения времени облучения. При этом интенсивность полосы 2120 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ свободного ФА, уменьшается. Это может указывать на то, что возникающая в спектре полоса 2080 cm^{-1} связана с колебаниями $\text{C}=\text{C}$ ФА, координированного с металлом. Между концентрацией этих комплексов и выходом полимера существует пропорциональная зависи-

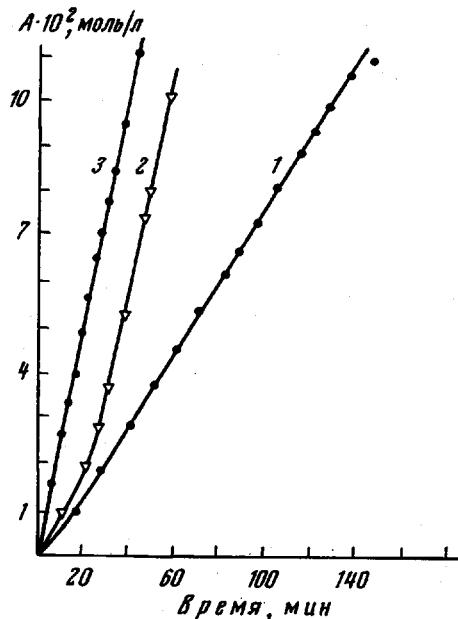


Рис. 7

мость: с повышением концентрации комплексов увеличивается выход полимера. В спектрах $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, подвергшихся облучению с ФА, наблюдаются полосы 1870 и 2040 cm^{-1} , которые могут быть отнесены соответственно к $\nu_{\text{Cr}-\text{H}}$ и $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, координированной с хромом.

В соответствии с данными ИК- и УФ-спектроскопии можно предположить, что полимеризация алкинов под влиянием аренметаллтрикарбонильных комплексов протекает через образование промежуточного ацетиленового π-комплекса с Ме с последующим переносом водорода к Ме и возникновению σ-связи Ме—С, по которой происходит внедрение ФА.

ПМР-спектр полифенилацетилена, растворенного в CCl_4 , состоящий из широкой полосы с центром $\delta=7,0$ м.д. и небольшого уширенного сигнала, сдвинутого относительно этой полосы в сторону сильного поля — $\delta=5,9$ м.д., соответствует линейному полисопряженному полимеру [11]. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан.

В ИК-спектре полифенилацетилена представлены полосы 700, 765, 1010, 1080, 1500, 1580—1600 cm^{-1} и область 3000—3100 cm^{-1} , характеризующие различные формы колебаний бензольного ядра. Полоса близ 800 cm^{-1} и область поглощения 1630—1650 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связей C=C, сопряженных с π-электронной системой фенильного ядра. Таким образом, ИК-спектр подтверждает линейный характер полифенилацетилена.

Наличие в ИК-спектре полидиэтинилбензола полос 840, 2140, 3300 cm^{-1} свидетельствует о наличии *пара*-замещенного бензольного кольца и тройной связи в *пара*-положении.

Молекулярные массы, определенные эбулиоскопически для полифенилацетилена, составляют 2000—6000, полидиэтинилбензола — 2800, полип-метилфенилацетилена — 7700.

По данным рентгеноструктурного анализа, полифенилацетилен и полидиэтинилбензол аморфны.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Сванидзе, Е. А. Мушина, А. М. Сладков, Н. И. Сироткин, А. К. Артемов, И. Р. Гольдинг, Т. Г. Самедова, Г. Н. Бондаренко, Б. Э. Давыдов, Высокомолек. соед., *B19*, 51, 1977.
2. B. Nicholls, M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc., 1958, 152.
3. B. Nicholls, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 551.
4. Б. В. Локшин, Е. Б. Русач, В. С. Каганович, В. В. Кривых, А. К. Артемов, Н. И. Сироткин, Ж. структ. химии, *16*, 592, 1975.
5. Н. И. Сироткин, Кандидатская диссертация, Горький, Горьковский гос. ун-т, 1978.
6. T. Masuda, Kan-ichi Hasegawa, T. Higashimura, Macromolecules, *7*, 728, 1974.
7. C. H. Bamford, K. G. Allamee, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, *73*, 1406, 1977.
8. W. Strohmeir, D. Hobe, Z. Naturforsch., *18b*, 981, 1963.
9. A. Gilbert, J. M. Kelly, M. Budzwair, E. Koerner von Gustorf, Z. Naturforsch., *31b*, 1091, 1976.
10. D. M. Adams, A. Squire, J. Chem. Soc., A, 1970, 814.
11. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., *A13*, 2298, 1971.