

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXII

1981

№ 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+49)

СИНТЕЗ π -АРЕНТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ

Сергеев В. А., Вдовина Л. И.

В настоящее время накоплен достаточно обширный материал по синтезу π -арентрикарбонильных комплексов переходных металлов с использованием в качестве лигандов индивидуальных представителей ароматических соединений различного строения [1, 2].

Между тем по применению высокомолекулярных соединений в качестве лигандов для получения π -ареновых комплексов карбонилов металлов имеются лишь единичные работы [3–6].

В этой связи представлялось весьма интересным, используя относительно доступные олигомерные продукты типа олигофениленов, а также олигофениленалкилов и карбонилы переходных металлов VI группы (Cr, Mo, W), синтезировать π -ареновые комплексы. Выбор такого рода объектов определен нами, во-первых, тем, что наличие бензольных ядер в основной цепи полимера обуславливает его большую стабильность вследствие возможности сопряжения, во-вторых, образование макромолекулярных комплексов на основе олигомерных лигандов открывает большие синтетические возможности по сравнению с использованием высокомолекулярных аналогов.

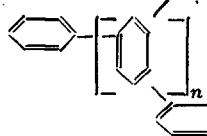
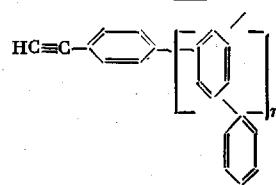
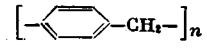
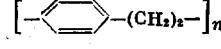
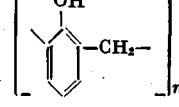
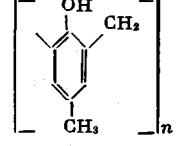
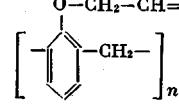
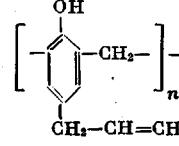
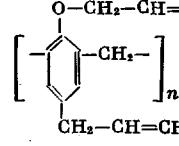
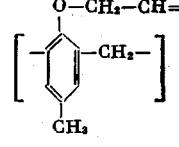
В качестве исходных соединений были использованы как непосредственно олигофенилены и олигоариленалкилы (олигобензил, олигофениленэтил), так и олигомеры, содержащие в бензольных ядрах заместители нуклеофильного и электрофильного характера (олигооксифенилметилены, олигооксиметилфенилметилены, их аллиловые эфиры, С-аллилноволаки, вторично-аллилированные аллилноволаки, а также олигоферроцинилфенилен и олигокарбонилфенилен).

Реакцию проводили при нагревании исходных олигомеров и карбонилов при температуре 120–165° в среде диглима в течение 8–14 ч, используя, как правило, 1 моль карбонила металла на 1 фенильное кольцо олигомера. В таблице представлены результаты опытов по синтезу π -арентрикарбонильных комплексов олигомеров. Как видно, в ряде случаев имеет место образование частично или полностью растворимых в диглиме продуктов от светлого до темно-зеленого и бурого цветов с выходами от 20 до 60% и с содержанием металла в них от 6 до 17%.

Молекулярная масса полученных растворимых соединений, как правило, значительно больше молекулярной массы исходных олигомеров. У всех полученных продуктов наблюдается сдвиг полосы CO-группы в более низкочастотную область и расщепление ее на две компоненты ($1880–1960 \text{ см}^{-1}$). Эта способность, как известно, характерна для спектров трикарбонилметаллбензолов, содержащих полосы валентных колебаний карбонильных лигандов фрагментов $\text{Me}(\text{CO}_3)$ с локальной симметрией C_{3v} .

Результаты сравнительного изучения ЯМР-спектров исходных олигомеров и растворимых фракций полученных металлокомплексов соедине-

Свойства металлосодержащих олигоариленов на основе Cr(CO)₆

Опыт, %	Исходные компоненты	Цвет олиго- мерного про- дукта	Выход, * %		[Me], %		Молекулярная масса	
			растворимая фракция **	нераствори- мая фракция	в раствори- мой фракции	в нераствори- мой фракции	исходного олигомера	полученного продукта
1		Светло-зеленый	57	Следы	16,1	—	1060	1986
2		То же	16	46	16,8	17,7	960	1876
3		»	49	Следы	14,1	—	2105	4800
4		»	41	—	10,6	—	1280	2010
5		Зеленоватый	18	14	9,7	—	587	1260
6		»	40	15	15,4	16,3	632	1680
7		Зеленый	—	49	—	7,1	—	—
8		То же	—	51	—	8,5	—	—
9		»	—	45	—	5,8	—	—
10		»	—	39	—	8,9	—	—

* Выход полученных продуктов рассчитывали на исходный карбонил металла.

** Растворимые фракции выделяли высаживанием металлосодержащих олигомеров из диглима в 10-кратные количества гептана в токе аргона.

Окончание таблицы

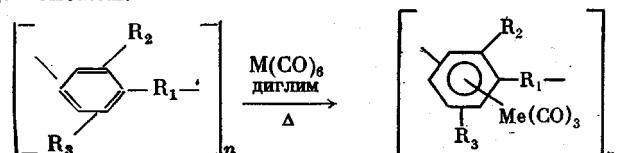
Опыт №	Исходные компоненты	Цвет олигомерного продукта	Выход, %		[Ме], %		Молекулярная масса	
			растворимая фракция **	нерастворимая фракция	в растворимой фракции	в нерастворимой фракции	исходного олигомера	полученного продукта
11 ***		Бурый	—	58	—	11,7	—	—
12 ***		Зелено-бурый	—	37	—	6,7	—	—
13		То же	—	20	—	12,7	—	—
14		Темно-бурый	—	18	—	9,8	—	—

*** Исходные полимеры не растворялись в диглиме.

Примечание. Во всех опытах, кроме 13 и 14, в качестве карбонила металла использовался Cr(CO)₆, в опыте 13 Mo(CO)₆, а в опыте 14 W(CO)₆.

ний на ядрах атомов ¹H и ¹³C показали (рис. 1), что сигналы протонов ареновых колец последних сдвигаются в более сильное поле по сравнению с сигналами свободных исходных олигоариленов. При этом наряду с резонансными сигналами свободных ареновых углеродных атомов имеют место сигналы π-координированных бензольных ядер и наблюдаются сигналы углеродных атомов CO-лигандов (рис. 2).

Исходя из совокупности полученных данных можно, по-видимому, заключить, что при термическом взаимодействии использованных олигомеров, содержащих в основной цепи фенильные ядра, с карбонилами переходных металлов VI группы происходит непосредственная координация металлов по бензольным ядрам, а процесс в целом может быть представлен следующей схемой:



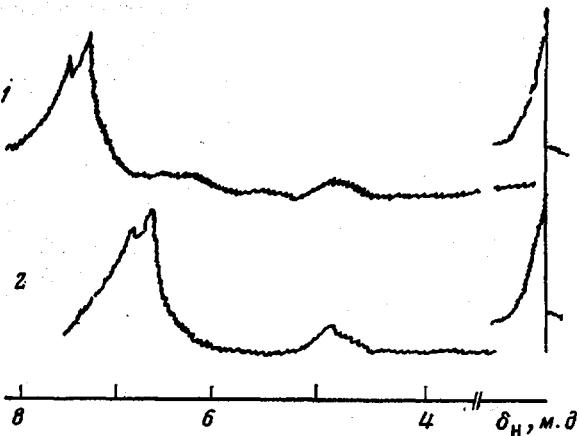


Рис. 1

Рис. 1. ЯМР-спектры ^1H для олигоарилена 1. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 — исходный, 2 — металлокомплексный

Рис. 2. ЯМР-спектры ^{13}C для олигоарилена 3

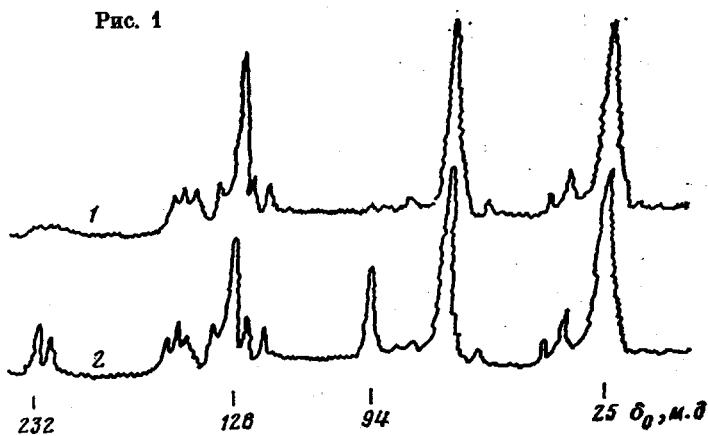
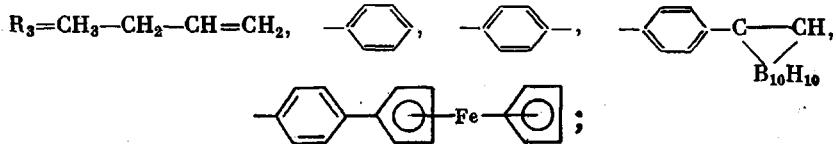


Рис. 2

где $\text{R}_1=\text{O}, \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2; \text{R}_2=\text{OH}, \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2;$



$\text{Me}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}.$

Следует отметить, что образование олигомерных комплексов Mo и W имеет место лишь в случае использования в качестве исходных олигомеров соединений типа олигофениленов без заместителей (таблица, опыты 13, 14). При этом образуются в основном нерастворимые продукты. Вероятно, олигомерные комплексы Mo и W, подобно их низкомолекулярным аналогам, не выдерживают относительно высокой температуры реакции ($120-160^\circ$) и разлагаются уже в процессе их получения.

Образование нерастворимых продуктов в случае использования олигофениленов с концевыми этинильными группами, а также в случаях аллильных производных новолаков (опыты 7-12) обусловлено, очевидно, частичным структурированием исходных олигомеров во время реакции. При этом в процессе образования металлоком-

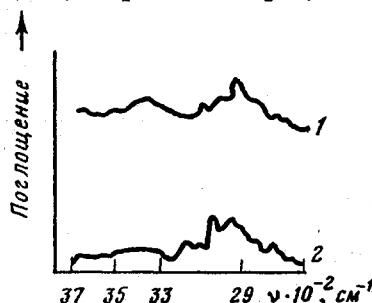


Рис. 3. ИК-спектры для олигоарилена 7

держащих олигомеров из О-аллиловых эфиров новолаков перегруппировка последних в С-аллилноволаки, по-видимому, не имеет места (в ИК-спектрах полученных комплексов (рис. 3) не наблюдается полос поглощения OH-группы).

Следует также отметить, что при синтезе π-ареновых комплексов переходных металлов на основе олигомеров, как и в случае их низкомолекулярных аналогов, наличие донорных заместителей в фенильных ядрах (метильной, ферроценильной групп — опыты 6, 11) способствует большей координации металла, чем, например, присутствие акцепторной карбонильной группы (опыты 7, 11, 12).

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы элементоорганической химии./ Под ред. Несмеянова А. Н. М.: Наука, 1974, гл. 12; 1976, гл. 2.
2. Pittman C. U., Grabe P. Z. Organometallic polymers.— J. Polymer Sci. A-1, 1972, 10, N 2, c. 379.
3. Pittman C. U., Patterson W. I. Preparation of 3-carbonil complexes phenylsilocsan polymers.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, N 1, p. 13.
4. Ahntio E., Fillipo D. Synthesis of polystyrene containing transition metals.— Macromolc. Chem., 1977, v. 178, N 3, p. 659.
5. Avl R. A., Frankel I. N. Tricarbonil chromium complexes phenylsilocsan polymers-stereoselection digeneration catalysts.—J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, N 8, p. 26.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1979

УДК 541.64:539.2

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДИКИ УЛЬТРАТОНКИХ СРЕЗОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

*Михелева Г. А., Матросович М. Н., Костров Ю. А.,
Новикова Т. А.*

С помощью методики ультрамикротомирования до сих пор не удавалось наблюдать и изучать на ультратонких срезах сферолитную структуру таких гибкоцепных полимеров, как полиэтилен и полипропилен. Не исключено, что причины этого связаны с возможностью разрушения сферолитной структуры в процессе ультрамикротомирования из-за механических воздействий и особенно разогревания.

Более успешным оказалось применение этой методики для изучения морфологии поли-4-метилпентена-1 (ПМП). На ультратонких срезах пленок и капилляров из ПМП при электронно-микроскопическом просмотре отчетливо обнаруживаются сферолиты (рис. 1, а). Можно предполагать, что сравнительно высокая температура плавления ПМП (240°) является благоприятным фактором для обнаружения сферолитной структуры этого полимера на ультратонких срезах.

Образование сферолитов прослеживается на срезах различных объектов из этого полимера, полученных при разных условиях из расплава без значительного деформирования в процессе отверждения. Даже при очень быстром охлаждении расплава ПМП образуются крупные сферолиты. В гранулах полимера, полученных путем резкого охлаждения расплава от 270 и 320° до температуры жидкого азота, сферолиты достигают микронных размеров (рис. 1, б).