

УДК 541(49+64)

**ОЛИГОМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ
π-АРЕНМЕТАЛЛТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ**

Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Кононенко Н. Э.

Описаны макромолекулярные π -ареновые комплексы на основе карбонилов металлов подгруппы VI и относительно доступных олигомеров и полимеров типа полиариленов, олигофениленалкилов, а также олигофениленацетиленов, олигооксифениленалкилов и их алильных производных. Получены частично или полностью растворимые продукты с выходами от 20 до 70% и содержанием металла в них от 5 до 18%. Количество введенных в олигомеры $M(CO)_3$ -фрагментов зависит как от природы исходного карбонила и условий протекания реакции, так и от макромолекулярной структуры полимерных лигандов. Полученные арентрикарбонильные комплексы являются реакционноспособными и термостабильными.

В последнее время наряду с обширным потоком информации по химии элементоорганических соединений с низкомолекулярными лигандами значительно возрос интерес к полимерам, содержащим в своем составе атомы металла, связанные по типу π -комплексов с органическими макромолекулами.

Между тем, если в случае низкомолекулярных комплексов вариации природы металла могут быть различны, а лигандов — практически беспрецедентны, то в случае их высокомолекулярных аналогов (при наличии огромного класса полимерных соединений) лишь немногие металлы могут встраиваться в макромолекулярные цепи и соответственно далеко не все полимеры способны выступать в качестве лигандов.

Так, известно, большое количество π -арентрикарбонильных комплексов металлов подгруппы VI, однако имеется лишь несколько работ по синтезу такого рода комплексов с полимерными лигандами [1—5]. В этой связи представлялось интересным синтезировать π -ареновые комплексы, используя в качестве исходных карбонилы металлов подгруппы VI и относительно доступные олигомеры и полимеры типа полиариленов, полученные реакцией сополициклотримеризации диэтинилбензола и фенилацетиlena и его производных (таблица, опыты 1, 2, 14—17), реакцией окислительной дегидрополиконденсации бензола и его производных (опыты 18—26), олигофениленалкилы (опыты 3, 4), а также олигофениленацетилены (опыты 8—10), олигооксифениленалкилы и их алильные производные (опыты 5—7, 11—13).

Выбор широкого круга полимерных объектов определен нами не только с целью проследить способность того или иного высокомолекулярного соединения выступать в качестве макромолекулярного лиганда, но и для того, чтобы исследовать влияние строения полимерной матрицы на свойства образующихся комплексов. Казалось интересным также проследить некоторые закономерности реакции поликоординации.

Реакцию осуществляли при нагревании исходных карбонилов и олиго- и полимеров при 120—160° в среде координирующего растворителя (диглима). При этом время реакции составляло 8—10 ч.

Результаты опытов и некоторые свойства синтезированных продуктов приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что в ряде случаев были получены полностью растворимые или частично растворимые продукты от светло-зеленого и желтого до темно-бурого цветов с выходом до 60% и содержанием металла в них от 5 до 18%.

ММ растворимых фракций синтезированных продуктов значительно больше ММ исходных олигомеров.

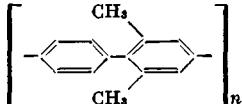
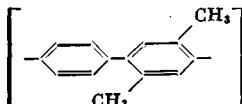
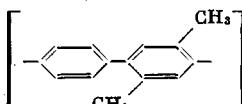
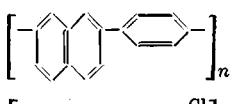
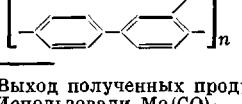
Свойства π -комплексов олигомеров и полимеров с $M(CO)_6$

Опыт, №	Исходные для олигомеров в реакции с $M(CO)_6$	Цвет полу-ченных продуктов	Выход *, %		Содержание металла, %		M	
			раст- растворимой фракции	нерас- творимая фракция	раст- растворимой фракции	нерас- творимая фракция	исход- ный оли- гомер	полу- ченный продукт
1		Светло-зеленый	57	Следы	17,37	—	960	1830
2		»	16	46	16,4	17,7	840	1690
3		»	49	5	14,83	—	3800	4660
4		Темно-зеленый	41	Следы	10,6	—	990	1400
5		Салатовый	48	4	9,7	—	500	990
6		Зеленый	40	15	15,95	16,3	630	1790
7		Темно-зеленый	—	48	—	7,1	—	—
8		Желто-зеленый	35	25	12,4	15,4	1520	1980
9		»	5	36	10,2	12,6	860	1250
10		—	10	32	9,9	12,9	970	1290
11		Зеленый	—	51	—	8,11	—	—

Продолжение таблицы

Опыт, №	Исходные для олигомеров в реакции с $M(CO)_6$	Цвет полу-ченных продуктов	Выход *, %		Содержание металла, %		M	
			раство- римой фракции	нерас- ��имой фракции	раство- римая фракция	нерас- ��имая фракция	исход- ный оли- гомер	полу- ченный продукт
12		Зеленый	—	37	—	5,11	—	—
13		»	—	45	—	8,5	—	—
14		Ярко-зеле- ный	—	30	—	6,7	—	—
15		Бурый	—	37	—	11,4	—	—
16 **		»	—	20	—	10,89	—	—
17		»	—	18	—	9,8		
18		Темно- серый	—	40	—	1,04		
19		Темно-ко- ричневый	46,6	5	—	2,87		
20		Черный	60	Следы	—	3,69		
21		Светло- ко-ричневый	46	—	9,44	—		

Окончание таблицы

Опыт, №	Исходные для олигомеров в реакции с $M(CO)_6$	Цвет полу-ченных продуктов	Выход *, %		Содержание металла, %		M	
			раство-римой фракции	нерас-твори-мой фракции	раство-римой фракции	нерас-твори-мой фракции	исход-ный оли-гомер	полу-ченный продукт
22 ***		Коричне-вый	25	»	2,6	-		
23		»	50	10	8,20	-		
24 ***		Серый	26	6	9,4	-		
25		Черный	31	Следы	0,5	-		
26		Красно-коричневый	3,3	13,3	-	1,83		

* Выход полученных продуктов рассчитывали на исходный карбонил.

** Использовали $Mo(CO)_6$.

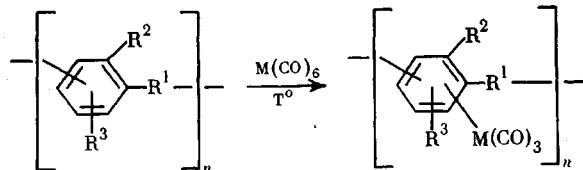
*** Использовали $W(CO)_6$.

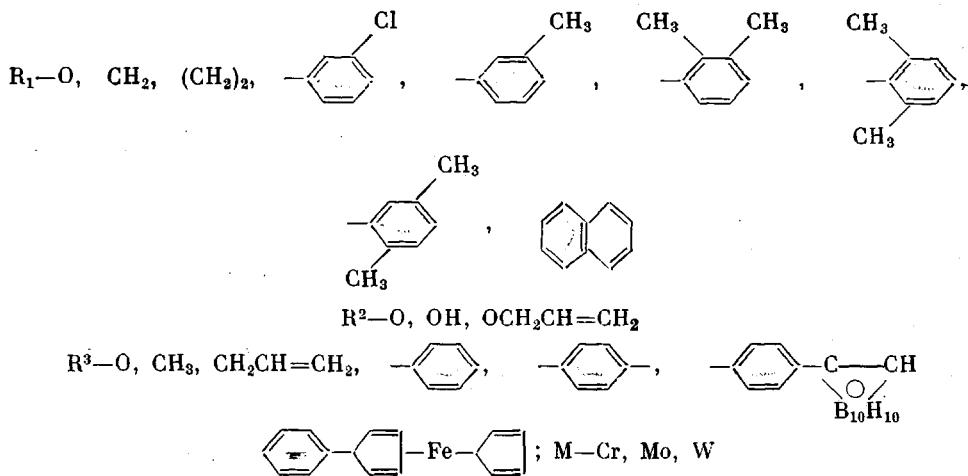
Примечание. В остальных опытах использовали $Cr(CO)_6$.

Исследование ИК-спектров полученных соединений показало, что в большинстве из них наблюдается сдвиг полосы групп CO исходного карбонила в более низкочастотную область ($1880, 1970 \text{ см}^{-1}$) и расщепление ее на две компоненты. Эта особенность, как известно, характерна для спектров аренметаллтрикарбонильных комплексов, содержащих полосы валентных колебаний карбонильных лигандов, причем введение различных заместителей в бензольные ядра олигомеров и даже замена атомов металла не оказывают существенного влияния на смещение этих частот.

Результаты сравнительного изучения спектров ЯМР исходных олигомеров и растворимых фракций полученных соединений на ядрах атомов H и ^{13}C показали, что в отличие от исходных олигомеров сигналы протонов ареновых колец последних претерпевают сдвиг в более сильное поле, что характерно для резонансных сигналов протонов фенильных ядер, связанных π -координацией с $M(CO)_6$ -фрагментами. При этом наряду с резонансными сигналами углеродных атомов свободных ареновых колец наблюдаются сигналы π -координированных бензольных ядер и резонансные сигналы углеродных атомов карбонильных лигандов.

Исходя из совокупности полученных данных можно заключить, что в результате термического взаимодействия использованных олиго- и полимеров и карбонилов происходит непосредственная координация металла по фенильным ядрам полимеров, а процесс в целом может быть представлен следующей схемой:





Оценка свойств полученных макромолекулярных комплексов, в частности анализ содержания в них металла (таблица), показал, что исходные полимерные объекты по их способности к координации можно расположить в следующий ряд: олиго- и полиарилены, полученные реакцией окислительно-дегидрополиконденсации < олигооксифенилены и их аллильные производные ≈ олигофениленалкилы ≤ олигофенилацетилены < олигоарилены, полученные реакцией полициклотримеризации.

Вероятно, способность исследованных полимерных объектов взаимодействовать с металлами карбонилов подгруппы VI в значительной степени зависит от пространственной доступности содержащихся в их макромолекулах фенильных ядер. В последних типах олигомеров она, очевидно, выше. При этом значительное влияние на реакционную способность полимеров оказывает наличие в бензольных ядрах последних заместителей нуклеофильного и электрофильного характера.

Использование олигомеров с донорными заместителями (например, одной или двух метильных групп в *пара*- и *мета*-положениях) и ферроценильной группы способствует получению комплексов с большим содержанием металла в них, чем с акцепторными заместителями.

Следует отметить, что образование вольфрамовых, а особенно молибденовых комплексов в этих условиях наблюдается только в отдельных случаях (таблица, опыты 16, 17, 22, 24). При этом образуются в основной своей массе нерастворимые продукты с низкими выходами. По-видимому, молибденовые и вольфрамовые макромолекулярные комплексы, подобно их низкомолекулярным аналогам, не выдерживают высокой температуры и разлагаются уже в процессе их получения. Исключение составляют вольфрамовые комплексы с олигоариленовыми лигандами, в бензольных ядрах которых содержатся метильные группы в *мета*- и *пара*-положениях (таблица, опыты 22 и 24).

В этих случаях получены полностью растворимые продукты с содержанием металла в них до ~9%. Это явление следует, очевидно, связывать со стабилизирующим влиянием донорных метильных заместителей.

Образование нерастворимых фракций комплексов в случае использования олигофенилена с концевыми этинильными группами, а также в случае применения аллильных производных новолаков обусловлено, очевидно, частичным структурированием олигомеров в процессе реакции.

На рис. 1, а представлена зависимость содержания металла в комплексах от продолжительности процесса. Из рисунка видно, что оптимальным временем реакции следует считать 8–12 ч, причем для связывания возможно больших количеств бензольных ядер олигомеров с металлом целесообразно использовать, как это видно из рис. 1, б, 1–1,5 моля карбонила на одно фенильное кольцо исходного олигомера.

При этом происходит образование продуктов с максимальным содержанием металла до ~18%, что соответствует в пересчете на конкретную

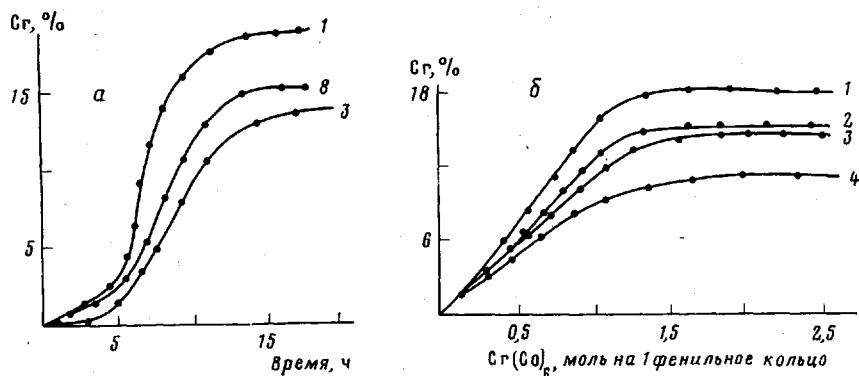


Рис. 1. Зависимость содержания хрома в комплексах от продолжительности процесса (a) и от количества исходного карбонила (b). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

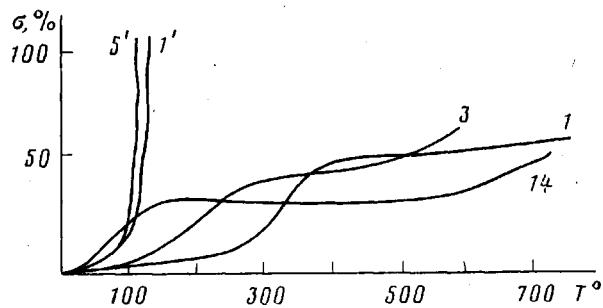


Рис. 2. Термомеханические кривые сжатия. Кривые со штрихом — исходные для получения комплексов полимеров

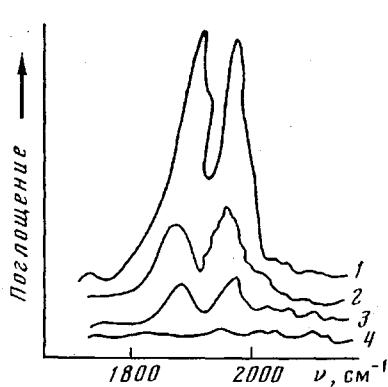


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры: 1 — исходный полимер 1; 2—4 — комплексы на его основе, прогретые при 180 (2), 250 (3) и 350° (4)

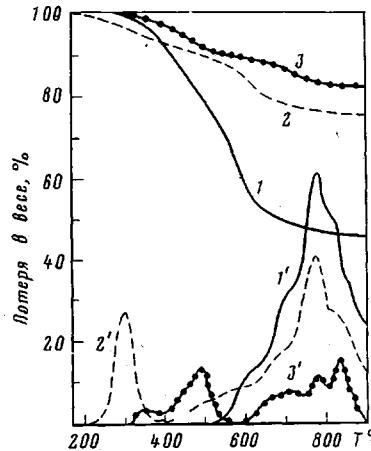


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ТГА (1—3) и скорость выделения CO (1'), CH₄ (2') и H (3') исходного полимера 1 (1) и комплексов на его основе (2, 3); 3 — термообработанный комплекс

ММ комплекса одной M(CO)₅-группы на два бензольные ядра олигомеров. Дальнейшее увеличение количества исходного карбонила уже не способствует (рис. 1, б) возрастанию содержания металла в получаемых комплексах, что, очевидно, связано со стерическими препятствиями.

Большинство полученных π-комплексов, в отличие от ряда исходных термопластичных олигомеров (рис. 2), испытывает некоторые деформации

при 100–250° и в ряде случаев не изменяет их вплоть до температур разложения, частично структурируясь.

Исследование ИК-спектров полученных комплексов, предварительно прогретых в инертной атмосфере при 180, 250 и 350° в течение 3 ч (рис. 3), показало, что с повышением температуры их термообработки наблюдается резкое снижение интенсивности колебаний, характерных для CO-лигандов, при этом содержание Cr¹(%) в термообработанных образцах возрастает до 12,1; 17,4 и 21,2 соответственно.

Вероятно, структурирование комплексов осуществляется за счет потери оставшихся CO-групп при металле.

Анализ газообразных продуктов термической деструкции синтезируемых соединений подтвердил данное предположение — спектр этих продуктов шире, чем у исходных олигомеров: кроме CH₄ и H₂ обнаружена также CO (рис. 4).

В этой связи большинство полученных π-аренметаллтрикарбонильных комплексов олигоариленов является весьма реакционноспособными и термореактивными продуктами и в условиях, широко используемых в настоящее время при термообработке пластических масс, может быть переведено в материалы трехмерного строения.

При нагревании термообработанных образцов в динамическом режиме до 900° (argon) они теряют 17–20% своей массы, что примерно в 3 раза меньше потерь массы исходных термопластичных олигофениленов (рис. 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Pittman C. U., Grube P. Z. J. Polymer Sci., A-1, 1972, v. 10, № 2, p. 379.
2. Pittman C. U., Patterson W. I. J. Polymer Sci., A-1, 1975, v. 13, № 1, p. 13.
3. Awl R. A., Frankel E. N. J. Polymer Sci. A-1, 1980, v. 18, № 8, p. 2663.
4. Munoz-Escalonia A.; Fillipo G. Macromol. Chem., 1977, v. 178, № 1, p. 659.
5. Юффа А. Я., Лисичкин Г. В. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 8, с. 1414.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
13.V.1981

OLIGOMER AND POLYMER π-ARENMETALTRICARBONYL COMPLEXES

Sergeev V. A., Vdovina L. I., Kononenko N. E.

Summary

The macromolecular π-arene complexes on the basis of carbonyls of metals of VI subgroup and relatively available oligomers and polymers such as polyarylenes, oligophenylene alkyls, oligophenylacetylenes, oligooxyphenylene alkyls and their allyl derivatives are described. The partially or completely soluble products have been prepared with the yields from 20 to 70% and content of metal from 5 to 18%. The amount of M(CO)₃ fragments introduced into oligomers depends both on the nature of initial carbonyl and reaction conditions and molecular structure of polymer ligands. The obtained arenetricarbonyl complexes are reactive and thermoreactive.

¹ Cr в исходном комплексе 9,55%.