

УДК 541.64:547.422

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ
НА ПРИМЕРЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКОКСИГАЛОГЕНИДОВ U(IV)**

***Хвостик Г. М., Миневич В. Я., Шупчик А. Н., Соколов В. Н.,
Кондратенков Г. П.***

Методом ЯМР и кондуктометрии исследовано взаимодействие тетрахлорида урана с α -окисями. Показано, что под влиянием UCl_4 происходит раскрытие окисного цикла. Установлено образование координационной связи между атомом кислорода полиэфирной цепи и каталитическим центром, что приводит к замедлению реакции роста цепи. Предложена общая схема реакций взаимодействия UCl_4 с ОП.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по изучению основных закономерностей механизма координационной полимеризации α -окисей. Хорошо изучены реакции взаимодействия модельных систем с рядом органических окисей [1] и полимерами на их основе [2]. Уделается большое внимание механизму инициирования и роста полимерной цепи при полимеризации простых циклических эфиров [3]. Однако природа реакций ограничения роста полиэфирных цепей в координационной полимеризации α -окисей изучена недостаточно.

В настоящей работе на примере реакций образования алкооксигалогенидов урана (IV) с различными α -окисями: окисью этилена (ОЭ), окисью пропилена (ОП), окисью децена (ОД) и эпихлоргидрином (ЭХГ) — исследованы некоторые особенности координационной полимеризации эпоксидов, регулирующие активность взаимодействия компонентов каталитической системы. В качестве объекта исследования выбран парамагнитный комплекс UCl_4 , позволяющий надежно фиксировать методом ЯМР любые магнитные изменения в координационной сфере металла.

Тетрахлорид урана синтезировали по известной методике [4]. ОП и ЭХГ сушили КОН, цеолитами, очищали форполимеризацией над триэтилалюминием, перегоняли в токе аргона. Растворители очищали обычными методами [5] и как ОП и ЭХГ хранили в запаянных ампулах над гидридом кальция. Растворителями служили дейтерированный тетрагидрофуран — C_4D_8O и дейтеротолуол — C_7D_8 . Реакцию проводили непосредственно в ампулах для снятия спектров ЯМР диаметром 5 мм в атмосфере сухого аргона. Спектры ЯМР снимали на спектрометрах SXP-4-100 фирмы «Брукнер» и «Брукнер-НХ-90» на частоте 90 МГц. Внутренним эталоном служил тетраметилсилан.

Кондуктометрическое исследование проводили с помощью полуавтоматического моста «Тесла» ВМ-484 в ячейке с плоскопараллельными электродами и постоянной $6,88 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹. Концентрацию четырехвалентного урана определяли ванадатометрическим методом [6], концентрацию хлора — меркурометрическим [7].

Взаимодействие тетрахлорида урана с α -окисями при 253 К и ниже носит обратимый характер [8]. Образующийся при этом комплекс $U_2Cl_8 \cdot 2OP$ стабилен и может существовать длительное время. Повышение температуры системы $UCl_4 + \alpha$ -окись до 273 К приводит к необратимым изменениям: смене окраски раствора, кратковременному появлению осадка.

Существенные изменения происходят и в спектрах ЯМР. Как видно из рис. 1, при отношении ОП : U = 1 вместо спектра координированной

Рис. 1. Спектры ПМР продуктов взаимодействия UCl_4 и ОП при соотношениях ОП : U = 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4). Здесь и на рис. 3 и 4 растворитель ТГФ-Д₈, рабочая частота 90 МГц, $[\text{UCl}_4]_0 = 0,14$ моль/л, 293 К

Рис. 2. Зависимость отношения $[\text{Cl}^-] : [\text{U}]$ (а), удельной электропроводности (б) и $\Delta\delta_{\text{CH}_2}$ протонов ТГФ (в) от мольного отношения ОП : U. $[\text{UCl}_4]_0 = 0,19$ моль/л, 293° К

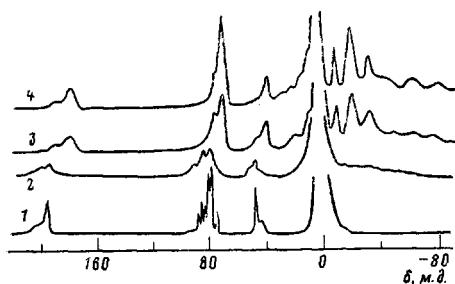


Рис. 1

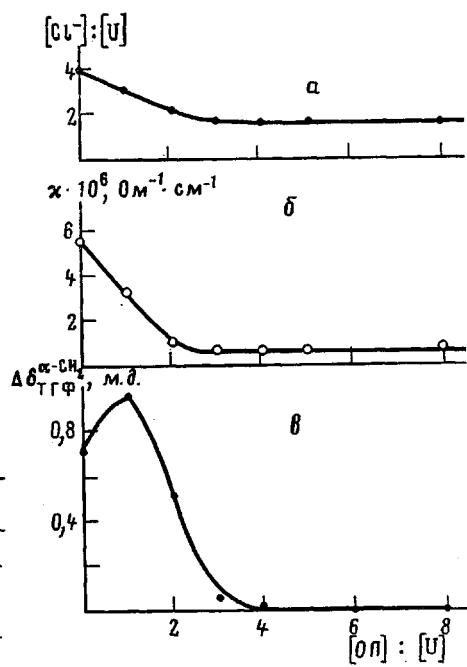
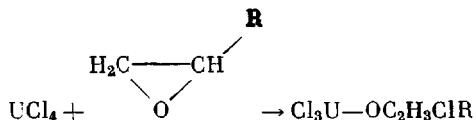


Рис. 2

окиси проявляются три группы сигналов в слабом поле с химическими сдвигами -196 , $+81$ и -46 м.д. Положение их мало меняется с температурой, что свидетельствует об образовании стабильного аллоксисоединения U (IV) [9]. Такое поведение системы легко объяснить протеканием реакций раскрытия трехчленного цикла, которое сопровождается замещением атома хлора и образованием аллоксигалогенидов урана



Для выяснения степени замещения хлора в этой реакции нами исследована электропроводность системы $\text{UCl}_4 + \text{OP}$, а также содержание в ней ионов хлора при различных отношениях ОП : U (рис. 2, а, б). Как видно из рис. 2, а, отношение концентрации ионов хлора к концентрации урана (IV) почти стехиометрически уменьшается до ОП : U = 2. Дальнейшее увеличение концентрации ОП в растворе практически не меняет количество ионов хлора, обусловленное наличием связей U-Cl в системе. Аналогично ведет себя и электропроводность, величину которой можно коррелировать с присутствием атома хлора ионного типа. Обращает внимание резкое изменение парамагнитного сдвига протонов ТГФ (рис. 2, в), который практически становится равным нулю при ОП : U ≥ 3 . Незначительный рост парамагнитного сдвига ТГФ при ОП : U ≤ 1 связан, по-видимому, с изменением магнитной структуры вновь образовавшегося комплекса Cl_3UOR по сравнению с исходным UCl_4 , в то время как уменьшение парамагнитного сдвига ТГФ при ОП : U > 2 нельзя объяснить изменением магнитной структуры комплекса, поскольку сдвиги сигналов аллоксидных цепочек при ОП : U = 1 и ОП : U = 2 практически не меняются (рис. 1).

Вытеснение молекул ТГФ из координационной сферы урана при ОП : U ≥ 3 трудно объяснить без учета сольватационных возможностей аллоксидной цепочки. Действительно, добавление к молекуле тетрахлорида урана двух первых молекул ОП приводит к почти полному заме-

Рис. 3. Спектры ПМР продуктов взаимодействия эквимольных количеств UCl_4 и α -окисей ОЭ (1), ОП (2), ЭХГ (3), ОД (4)

Рис. 4. Спектры ПМР продуктов взаимодействия UCl_4 и ОП, прогретых при 373 К в течение 15 мин. ОП : U = 3 (а) и 6 (б)

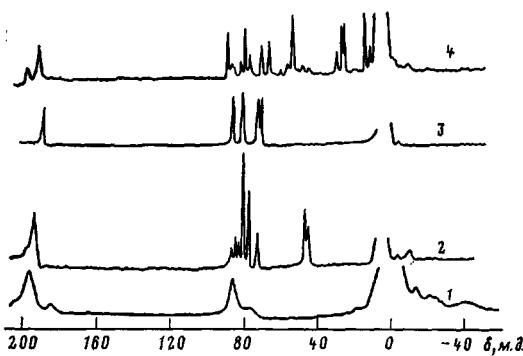


Рис. 3

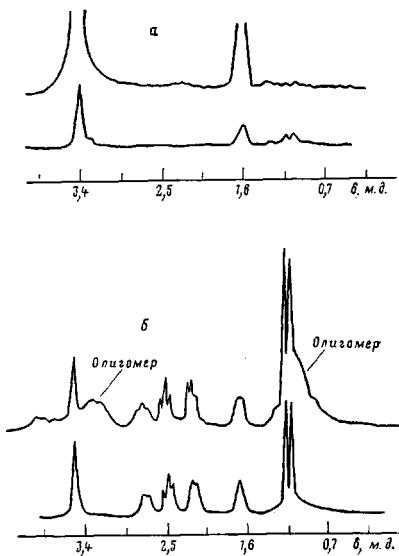


Рис. 4

щению двух атомов хлора и не должно менять числа вакансий в координационной сфере урана.

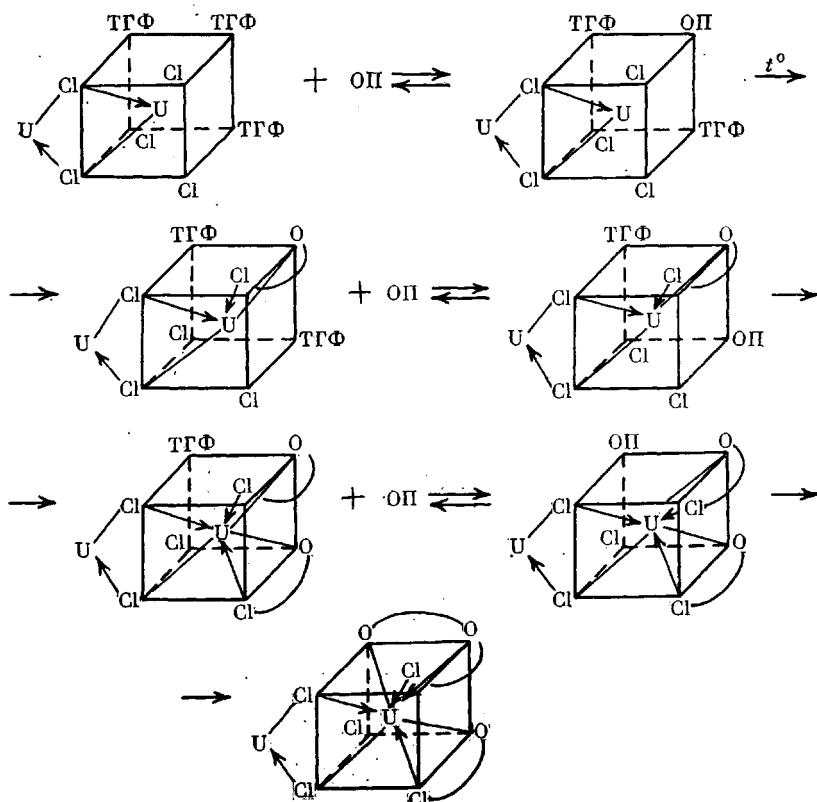
Предположение о наличии автосольватационных эффектов в аллоксидной цепи (координация атомами кислорода и хлора) может объяснить изменения в спектрах ЯМР, происходящие при увеличении концентрации эпоксида. Как видно из рис. 1, добавление третьей молекулы ОП к раствору UCl_4 в ТГФ приводит к появлению группы линий в сильном поле с химическими сдвигами $-12,2; -23,8; -36,3$ и $-53,0$ м.д.; слабопольные сигналы при этом сохраняются. Появление сильнопольных сигналов можно было бы отнести к наличию большого псевдоконтактного вклада, существующему в парамагнитных комплексах [9]. Однако при взаимодействии UCl_4 с ОД (рис. 3) сильнопольных сигналов деценового фрагмента не наблюдалось.

Поскольку внедрение третьей молекулы ОП практически не затрагивает связи U—Cl (рис. 2), естественно предположить, что на этой стадии происходит рост аллоксидной цепи. Так как атомы кислорода полиэфирной цепи, как и трехчленных циклов, обладают нуклеофильностью, возможно образование координационной связи между кислородом растущей цепи и каталитическим центром. Ее образование может приводить к появлению значительного парамагнитного сдвига в сильное поле (аналогично сдвигу сигналов ТГФ [8]), что и имеет место в нашем случае.

Таким образом, при $\text{OP} : \text{U} \geq 3$ образуется автосольват, который блокирует активный центр, дальнейшее внедрение молекул α -окиси затруднено, поскольку в координационной сфере урана отсутствуют свободные координационные места. Заметим, что образование автосольваты при $\text{OP} : \text{U} \geq 3$ вызывает заметное уменьшение химических сдвигов слабопольных сигналов аллоксидной цепи (рис. 1), что естественно объясняется предложенной ниже схемой реакций.

Всю совокупность экспериментальных фактов возможно описать, учитывая следующее: 1) в тетрагидрофуране UCl_4 существует в виде димерных аддуктов $\text{U}_2\text{Cl}_8 \cdot 6\text{TGF}$ [8]; 2) для внедрения молекулы окиси необходима предварительная ее координация с соединением урана; 3) донорные атомы аллоксидной цепочки способны сольватировать ион металла. Для хлора характерна связь ван-дер-ваальсовского типа [10], кислород образует более прочную донорно-акцепторную связь.

Общая схема реакций в этом случае представлена ниже



Предложенную схему подтверждают данные ЯМР. Так, сигнал свободной ОП появляется при $\text{ОП} : \text{U} > 3$. Аналогичная картина наблюдается для ЭХГ и ОД. Постадийность протекания реакции следует из изменения вида спектров при добавлении каждой новой порции эпоксида. Если бы реакция шла до конца на части UCl_4 , добавление α -окиси приводило бы лишь к изменению интенсивности уже имеющихся всех сигналов продуктов.

Концепция образования прочной автосольватационной капсулы объясняет резкое замедление реакции внедрения при $\text{ОП} : \text{U} > 3$, несмотря на существование в соединении урана двух атомов хлора ионного типа. Для возобновления роста цепи необходимо разрушить автосольват и освободить место для координации мономера с катализитическим комплексом. При введении в раствор $\text{UCl}_4 + \text{ОП}$ молекул сильного донора — трибутилфосфата сигналы исчезают в сильном поле уже при комнатной температуре. Эти явления легко объяснить смещением равновесия внутрисферного комплексообразования, т. е. разрушением автосольватационной оболочки. Однако вытеснение атомов Cl и O аллоксидной цепи трибутилфосфатом не приводит к активации системы, поскольку данный процесс не высвобождает места в координационной сфере металла.

По-видимому, этого можно достичь введением в систему электрофильтных соединений, способных конкурировать с атомом урана в образовании донорно-акцепторного соединения, либо нагреванием системы при избытке α -окиси. Действительно, повышение температуры приводит к уширению и уменьшению сдвигов сильнопольных сигналов, относительная величина которых в 2 раза превышает те же изменения параметров сигналов в слабом поле. Такие изменения в спектрах ЯМР свидетельствуют о протекании в системе равновесных процессов, являющихся следствием разрушения прочного автосольвата. В результате мономер приобретает возможность координироваться на активном центре и внедряться по связи $\text{U}-\text{OCH}_2$. Нагревание системы $\text{UCl}_4 + \text{ОП}$ до 373 К в течение 15 мин привело к появлению сигналов продуктов олигомеризации окиси пропилена (рис. 4).

Как уже упоминалось, появление в спектрах продуктов реакции слабопольных сигналов связано с образованием алкооксидных фрагментов. Спектр ЯМР этих фрагментов для ОП (рис. 1) и ЭХГ (рис. 3) представляет набор мультиплетных групп сигналов, тонкая структура которых меняется при изменении отношения α -окись : U, температуры и растворителя. Наличие мультиплетной структуры естественно связано как с конформационной неэквивалентностью алкооксидной цепочки, так и с магнитной неэквивалентностью мест раскрытия эпоксидного цикла. Поэтому применение парамагнитного активного центра на основе UCl_4 открывает широкие возможности для получения информации из спектров ЯМР о микроструктуре полизэфирной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Птицына Н. В., Шупик А. Н., Казанский К. С., Архипович Г. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 6, с. 1412.
2. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1653.
3. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1576.
4. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 490.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 542.
6. Аналитическая химия урана/Под ред. Виноградова А. П. М.: Наука, 1962, с. 431.
7. Крешков П. А. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971, кн. 2, с. 456.
8. Миневич В. Я., Шупик А. Н., Хвостик Г. М., Соколов В. Н., Кондратенков Г. П. Координац. химия, 1983, т. 9, № 12, с. 1670.
9. Fischer R. D. Organometallics of the f-Elements/Ed. by Marks T. J., Fischer R. D. 1979, p. 337.
10. Некипелов В. М., Шубин А. А., Соломенникова И. В., Замараев К. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 3, с. 672.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
4.III.1984

SOME FEATURES OF COORDINATIONAL POLYMERIZATION OF α -OXIDES WHEN FORMING U(IV) ALKOXYHALIDES

*Khvostik G. M., Minevich V. Ya., Shupik A. N., Sokolov V. N.,
Kondratenkov G. P.*

Summary

The interaction of uranium tetrachloride with α -oxides has been studied by NMR and conductometry methods. The opening of the oxide cycle under the action of UCl_4 is shown. The formation of the coordinational bond between the oxygen atom of the polyester chain and the catalytic centre is found to result in retardation of the reactions of the chain propagation. The general scheme of the reactions of interaction of UCl_4 with oxides is proposed.