

УДК 541(64+183.12)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ  
ЖЕЛЕЗОТРИКАРБОНИЛЬНЫХ  $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ  
С БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ**

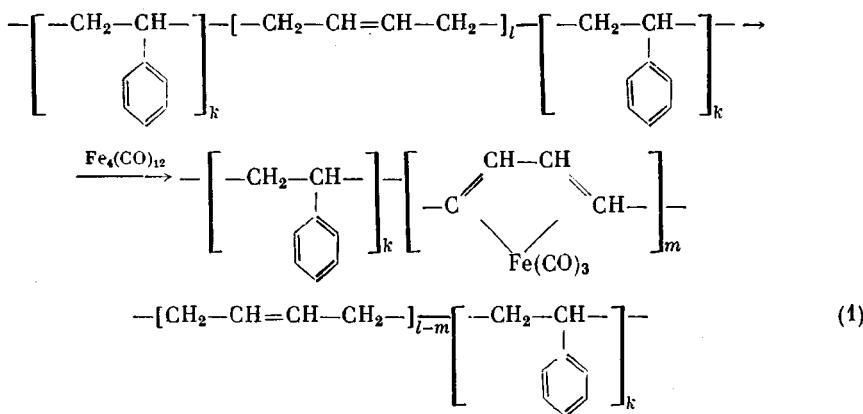
Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В.,  
Кузаев А. И., Коршак В. В.

Синтезированы железотрикарбонильные  $\pi$ -комплексы с поли(стирол-бутадиеновым) блок-сополимером. Изучены закономерности образования таких комплексов. Показано, что степень комплексообразования зависит от соотношения реагентов и концентрации полимера в растворе. Исследованы зависимости молекулярно-массовых характеристик полимеров от условий их получения.

В последние годы все большее значение приобретают полимеры, содержащие  $\pi$ -комpleксы переходных металлов. В частности, это могут быть металлокомплексные катализаторы, иммобилизованные на полимерной матрице, полимерные проводники и полупроводники, полимерные материалы с магнитными свойствами и другие [1]. Однако лишь немногие полимеры такого типа образуются без перехода их в трехмерную структуру, что дает возможность не только охарактеризовать полимерный объект, но и получить на его основе волокна и пленки.

Одним из перспективных полимеров данного типа являются  $\pi$ -комплексы переходных металлов с блок-сополимерами, содержащими олигобутадиеновые блоки [2], например с поли(стирол-бутадиеновым) блок-сополимером. В зависимости от используемого переходного металла можно получить полимерные комплексы с различными свойствами и различного назначения. В настоящей работе приведены результаты по исследованию закономерностей образования железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов с поли(стирол-бутадиеновым) блок-сополимером типа ДСТ-30 (содержание олигостирола 30 вес. %).

Реакция комплексообразования протекает по следующей схеме:



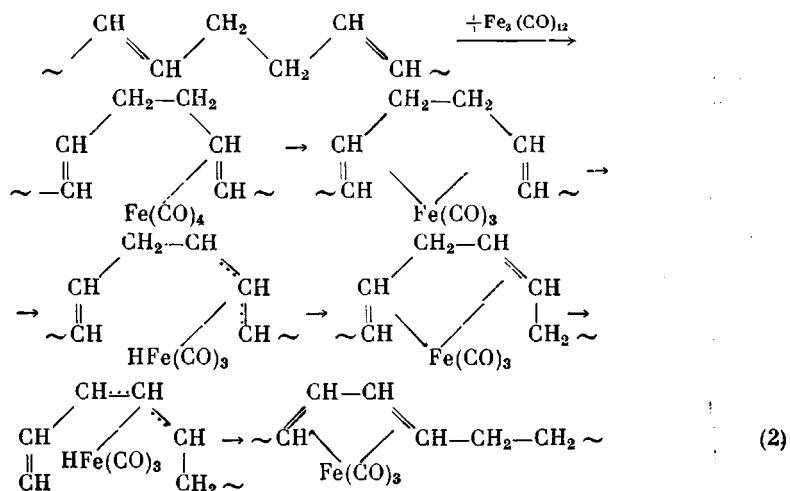
В результате образуются железосодержащие блок-сополимеры, представляющие собой каучукоподобные материалы желтого цвета, хорошо растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, ТГФ и некоторых других растворителях, и способные образовывать прочные пленки.

Реакцию комплексообразования осуществляли в растворе. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капилляром для ввода аргона загружали 2,1 г (0,0106 м) полимера, 189 мл бензола и 21 мл этилового спирта, и после растворения полимера добавляли 3,58 г (0,0213 г-экв)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Температуру реакционной массы поднимали от комнатной до 80° и выдерживали реакционную смесь при этой температуре 1 ч, а затем выливали в смесь ацетон: метанол = 2 : 1 (по объему) с добавкой 2 об. % HCl с конц. 30 об. %. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали осадительной смесью и сушили в вакуум-эксикаторе.

Исследование металлокомплексных полимеров методом ЯГР-спектроскопии показало, что они содержат диолефиновые комплексы с трикарбонилом железа. Тетракарбонильных олефиновых комплексов не обнаружено. ИК- и ПМР-спектры полученных полимеров подтверждают их строение.

При рассмотрении полимерных комплексов были использованы данные обширных исследований низкомолекулярных железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов с сопряженными и несопряженными диенами [3, 4], поскольку в строении как полимерных, так и индивидуальных комплексов наблюдается много аналогий. Однако комплексообразование с макромолекулярными лигандами имеет свои особенности.

Во-первых, реакция комплексообразования с полимером протекает в ~50–100 раз быстрее, чем с низкомолекулярными олефиновыми лигандами.



Из данных элементного анализа следует, что за 40–60 мин реакция практически заканчивается, т. е. степень комплексообразования не увеличивается. Согласно литературным данным [5], получение комплексов типа  $\text{Fe}(\text{CO})_3-\text{C}_2\text{H}_5$  осуществляют 60–160 ч, что обусловлено, по-видимому, следующими причинами. Первоначально при взаимодействии диенов с карбонилами железа происходит присоединение образовавшейся при распаде карбонила железа частицы  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  к олефиновой связи [6] (схема (2)). Железотетракарбонильный олефиновый комплекс неустойчив, легко разрушается, поэтому следующая стадия – образование более устойчивого железотрикарбонильного комплекса с двумя двойными связями – уже не наблюдается. Вследствие этого накопление комплексов в реакционной среде идет очень медленно. Когда мы имеем дело с макромолекулярными лигандами, образующийся железотетракарбонильный  $\pi$ -комплекс стабилизируется полимерным клубком и происходит быстрый переход к железотрикарбонильному диеновому фрагменту.

Было исследовано влияние условий реакции на степень комплексообразования и молекулярно-массовые характеристики полимерных комплексов. В табл. 1 приведены данные ГПХ полимеров, полученных при различных мольных соотношениях ДСТ-30 и  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Видно, что при увеличении содержания железа в полимерном комплексе наблюдается увеличение степени полидисперсности полимеров, обусловленное процессами деструкции и сшивания. Определение содержания железа в полученных

Таблица 1

**Молекулярно-массовые характеристики железотрикарбонильных π-комплексов поли(стирол-бутадиеновых) блок-сополимеров, полученных при различных соотношениях реагентов \***  
 (Концентрация полимера в растворе 1 вес. %, объемное соотношение бензоль : спирт = 9 : 1, 80°)

Мольное соотношение ДСТ-30 : Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	Содержание Fe в полимере **		$\eta_{\text{пп}}(\text{CHCl}_3)$ , дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$
	вес. %	мол. %						
—	0	0	1,2	107	135	1,26	164	1,24
1 : 0,17	1,01	5,30	1,1	116	145	1,26	194	1,34
1 : 0,25	2,37	12,43	1,1	127	164	1,29	262	1,60
1 : 0,50	3,88	20,36	1,0	120	170	1,41	346	2,03
1 : 0,85	5,00	26,22	1,1	124	212	1,71	528	2,50
1 : 1,80	7,15	37,49	1,1	108	329	3,05	1400	4,27
1 : 2,00	8,57	44,94	1,0	74	351	4,70	2240	6,37

\* Все расчеты вели на 1 моль олигобутадиеновых блоков.

\*\* Здесь и в табл. 2—4 по данным элементного анализа.

Таблица 2

**Молекулярно-массовые характеристики железотрикарбонильных π-комплексов поли(стирол-бутадиеновых) блок-сополимеров, полученных при различных концентрациях полимера в реакционной среде**  
 (Мольное соотношение ДСТ-30 : Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> = 1 : 2; объемное соотношение бензоль : спирт = 9 : 1; 80°)

Концентрация полимера в растворе вес. %	Содержание Fe в полимере		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$
	вес. %	мол. %					
6	1,89	9,91	78	152	1,94	296	1,94
4	4,70	24,65	128	218	1,70	860	3,94
2	6,52	34,19	114	153	1,34	225	1,47
1	8,57	44,94	74,6	351	4,70	2240	6,37
0,5	10,77	56,48	75	149	1,99	218	1,46
0,1	14,57	76,40	83	222	2,67	710	3,20

полимерных комплексах показало, что оно всегда существенно ниже эквимольного: даже при трехмольном избытке Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> по отношению к ДСТ-30 и концентрации полимера в растворе 0,1 вес. % степень комплексообразования не превышает 75 %. Рассмотрим причины этого явления.

В олигобутадиеновом блоке двойные связи разделены тремя одинарными. Согласно литературным данным [5, 7], при взаимодействии несопряженных диенов с карбонилами железа происходит миграция двойной связи и образуются трикарбонильные комплексы железа с сопряженными диенами, в которых все атомы углерода находятся в одной плоскости [8], а атом железа — под плоскостью. Появление таких фрагментов в цепи должно вести к увеличению жесткости макромолекул. И действительно, по данным ДСК температура стеклования полибутиддиеновой фазы меняется от —93° у ДСТ-30 до —47° у полимерного комплекса с содержанием Fe 7,15 %, т. е. со степенью комплексообразования 37 %. Увеличение жесткости макромолекул обусловливает пространственные затруднения, возникающие при комплексообразовании с макромолекулярными лигандами. Об этом факте свидетельствует и различная устойчивость растворов полимерных комплексов с разной степенью комплексообразования. Если полимеры со степенью комплексообразования ~50 % устойчивы в растворах в течение длительного времени (несколько недель), то полимерные комплексы с более высокой степенью комплексообразования частично разрушаются в растворе за 10–12 дней до степени комплексообразования, равной ~45–50 %, т. е. понижается содержание Fe в полимере и увеличивается количество свободных двойных связей.

Таблица 3

**Молекулярно-массовые характеристики железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов поли(стирол-бутадиеновых) блок-сополимеров, полученных при различном соотношении бензол : этанол**  
 (Мольное соотношение ДСТ-30 :  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  = 1 : 1; концентрация полимера в растворе 1 вес.%; 80°)

Объемное соотношение бензол : этанол	Содержание Fe в полимере		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$
	вес. %	мол. %					
1 : 0	5,00	20,22	20	32	1,60	49	1,52
99 : 1	3,15	16,52	57	117	2,05	247	2,11
95 : 5	5,90	30,94	101	183	1,81	366	2,00
9 : 1	6,36	33,35	106	166	1,56	273	1,64

Таблица 4

**Молекулярно-массовые характеристики железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов поли(стирол-бутадиеновых) блок-сополимеров, полученных в присутствии координирующих веществ**  
 (Мольное соотношение ДСТ-30 :  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  = 1 : 1; концентрация полимера в растворе 1 вес.%; 80°)

Координирующий растворитель (КР) (соотношение бензол : КР-9 : 1)	Содержание Fe в полимере вес. %	Дипольный момент растворителя, $\mu$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$M_z/\bar{M}_w$
Исходный ДСТ-30	—	—	94	140	1,49	170	1,21
В отсутствие КР	5,03	—	20	32	1,60	49	1,52
Диоксан	4,16	0	90	130	1,44	195	1,50
Этиловый спирт	5,60	1,69	96	128	1,33	180	1,41
Циклогексанон	5,08	2,90	86	166	1,94	320	1,94
Метилэтилкетон	5,55	2,79	76	135	1,76	226	1,67
Циклогексанол	5,20	1,90	94	152	1,62	234	1,54

Изменение концентрации блок-сополимера в реакционном растворе также существенно влияет на степень комплексообразования. Из табл. 2 видно, что при увеличении концентрации полимера степень комплексообразования уменьшается, и, наоборот, значительное разбавление (до 0,1 вес.%) позволяет достичь максимальных значений содержания железа в образце. Эта зависимость легко объяснима с точки зрения ограничения степени комплексообразования затрудненностью в расположении плоских диеновых комплексов с трикарбонилом железа вдоль полимерной цепи. В разбавленном растворе макромолекулярный клубок находится в наиболее ненапряженной конформации, что облегчает образование комплексов. Увеличение концентрации полимера приводит к сжатию и деформации макромолекулярного клубка за счет взаимодействия с соседними макромолекулами. Это затрудняет комплексообразование. Молекулярно-массовые характеристики меняются довольно беспорядочно, и четкой зависимости от концентрации нет.

Серьезной проблемой при синтезе полимерных железотрикарбонильных  $\pi$ -комплексов является деструкция исходного полимера, которая наблюдается при комплексообразовании.

Оказалось, что определяющую роль в этом процессе играет реакционная среда. При проведении реакции в бензole происходит резкое падение молекулярной массы полимера, в присутствии 5–10% этанола (табл. 3) молекулярная масса практически не уменьшается — наблюдается лишь некоторое уширение ММР. Мануэль и Бергер, получившие железотрикарбонильные  $\pi$ -комpleксы с полибутадиеном [9], упоминают, что при введении нескольких процентов полярного растворителя (спирт, эфир или кетон) в углеводород удается предотвратить резкое падение молекулярной массы. Однако механизм действия полярной добавки не рассматривается.

Для выяснения этого вопроса провели серию опытов с введением в реакционную среду спиртов, кетонов и эфиров с различной полярностью (табл. 4). При этом было обнаружено, что введение неполярной добавки (диоксана) и сильно полярного циклогексанона приводит примерно к одним и тем же результатам по предотвращению деструкции. Таким образом, полярность соединения не имеет значения.

Пока трудно объяснить это явление. Однако не вызывает сомнения тот факт, что разложение додекарбонила железа и образование комплекса сопровождается появлением в цепи макромолекулы активных центров, которые ведут процесс деструкции. Растворители, склонные к специфической сольватации активных частиц, возможно, предотвращают деструкцию. Выяснение природы активного центра является задачей дальнейших исследований.

Таким образом, исследование условий комплексообразования поли(стирол-бутадиенового) блок-сополимера с додекарбонилом железа показало, что на степень комплексообразования влияет соотношение реагентов и концентрация полимера в растворе. Установлена зависимость молекулярно-массовых характеристик полимеров от состава реакционной среды при комплексообразовании.

Авторы выражают благодарность Р. А. Стукану и И. Л. Архипову за исследование полимеров методом ЯГР-спектроскопии, а также Ю. К. Годовскому и Н. П. Бессоновой за исследования методом ДСК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hagihara N., Sonogashira K., Takahashi S.* // *Advances Polymer Sci.* 1981. № 41. P. 151.
2. *Валецкий П. М., Губин С. П., Ким В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В.* А. с. 919330 СССР // Б. И. 1982. № 43. С. 285.
3. *Pettit R., Emerson G. F.* // *Advances Organomet. Chem.* 1964. V. 1. № 1. P. 1.
4. *Arnet J. E., Pettit R. J.* // *Amer. Chem. Soc.* 1961. V. 83. № 13, P. 2954.
5. *Emerson G. F., Mahler J. E., Kohkar R.* // *J. Organ. Chem.* 1964. V. 29. № 12. P. 3620.
6. *Gibson D. H., Ong T., Khoury F. G.* // *J. Organomet. Chem.* 1978. V. 157. № 1. P. 81.
7. *Alper H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. № 26. P. 7553.
8. *Mills O. S., Robinson G.* // *Proc. Chem. Soc.* 1960. № 11. P. 421.
9. *Berger M., Manuel T. A.* // *J. Polymer Sci. A-1.* 1966. V. 4. № 6. P. 1509.

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

Поступила в редакцию  
9.IV.1986

#### STUDY OF FORMATION OF IRON TRICARBONYL $\pi$ -COMPLEXES WITH BLOCK COPOLYMERS

Bronshtein L. M., Valetskii P. M., Vinogradova S. V.,  
Kuzaev A. I., Korshak V. V.

#### Summary

Iron tricarbonyl  $\pi$ -complexes with poly(styrene-butadiene) block copolymer have been synthesized and regularities of their formation have been studied. The degree of complex formation was shown to depend on the ratio of reactants and polymer concentration in solution. The dependences of molecular mass characteristics of polymers on conditions of their synthesis were studied.