

решетки. Наоборот, формирование в двухфазной области приводит к оптическому помутнению, снижению уровня микрофазового разделения и разрушению макрорешетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 280 с.
2. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
3. Bonart R. // Angew. Makromolek. Chemie. 1977. В. 58/59. № 2. С. 259.
4. Ophir Z., Wilkos G. L. // Multiphase Polymers Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Sci. Washington, 1979. Р. 53.
5. Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Skorodzievsky V. S., Ustinov A. I., Tchustov K. V. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. Р. 459.
6. Межиковский С. М. // Каучук и резина. 1985. № 11. С. 40.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
8. Шилов В. В., Оранская Н. И., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2508.
9. Hashimoto T., Shibayama M., Fyjimura M., Kawai H. // Repr. from the Memoirs of the Faculty of Engineering. Kyoto University. 1981. V. 53. № 4. Р. 184.
10. De Gennes P. G. // J. Phys. 1970. V. 31. № 2/3. Р. 235.
11. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. Р. 1602.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28.VII.1986

УДК 541(49+64) : 546.76

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Сметанников Ю. В.,
Васильков А. Ю., Цыряпкин В. А., Пупынина С. О.

Ранее сообщали о синтезе ряда макромолекулярных арентрикарбонильных π -комплексов металлов VI группы Б [1]. Большинство полученных соединений в условиях, широко используемых при термообработке пластических масс, может быть переведено в материал трехмерного, очевидно «сандвичевого», строения.

Для продолжения этих работ представляло интерес использовать для синтеза олигомерных π -комплексов бисаренового типа реакцию низкотемпературной координации атомарных переходных металлов, например хрома, с макромолекулярными матрицами, содержащими ароматические ядра.

В литературе имеются сведения об использовании данного метода синтеза для получения полимерных π -комплексов на основе полиметилфенилсиликсанов, полифениленоксида, ПС и переходных металлов Cr, V, Ti, W, Mo и др. [2-4].

В настоящей работе в качестве лигандов применяли различного строения олигомеры типа олигоариленов для получения бисареновых комплексов металлов, которые не были описаны ранее.

Синтез осуществляли в реакторе стационарного типа [5]. Предварительно реактор вакуумировали до 0,0013 Па. Металл испаряли из корзинки, изготовленной из вольфрамовой проволоки (сила тока 42 А, напряжение 12 В). Металлический хром подавали на спираль испарителя небольшими порциями; одновременно в реактор по-давали 5-10%-ный раствор полимера в диглиме. Реакцию проводили в течение 2 ч. За это время испаряется до 1-2 г металлического хрома.

После завершения реакции охлаждение снимали, реактор заполняли аргоном. Продукт реакции сифонировали в сосуд Шленка. Вещество после отгонки растворителя и нерастворимый остаток из реактора объединяли, к полученной смеси добавля-

ли равные объемы воды и бензола и пропускали в течение 12 ч ток воздуха для окисления образующихся полимерных комплексов до соответствующих поликатионов. К водному слою добавляли KI (из расчета 1 моль KI на 1 г-атом испаренного хрома). Из фильтрата под вакуумом отгоняли воду, сухой остаток дважды обрабатывали дихлорэтаном и высаживали в 10-кратное количество гексана.

ММ исходных олигомеров и полученных из них макромолекулярных π -комплексов

Исходный олигомерный лиганд	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z
	исходный лиганд			π -комплекс		
Олигобензил *	911	3059	6072	1422	6359	11 176
Олигоарилен **	420	725	1220	884	1534	2 220
Сополимер бензола и <i>m</i> -ксилола ***	1384	1862	2289	2752	3503	4 814

* Получен конденсацией по Фриделю — Крафтсу; ** реакцией полициклотримеризации; *** окислительной дегидрополиконденсацией.

В результате было выделено до 15—20% растворимых аморфных порошков с содержанием в них металла 2—6%.

ММ полученных соединений, определенные методом ГПХ, значительно выше ММ исходных олигомерных лигандов (таблица). Для ГПХ использовали колонку длиной 300 и диаметром 4 мм, наполненную пористым стеклом CPG-10 с размером пор 6,9 мкм («Electro — Nucleonic Inc.», USA) и колонку 300×4 мм, наполненную ПС, 39723 («Waters Associates Inc.», USA), элюент — ТГФ, детектор — дифференциальный УФ-анализатор VD CSAV (ЧССР), $\lambda=254$ нм.

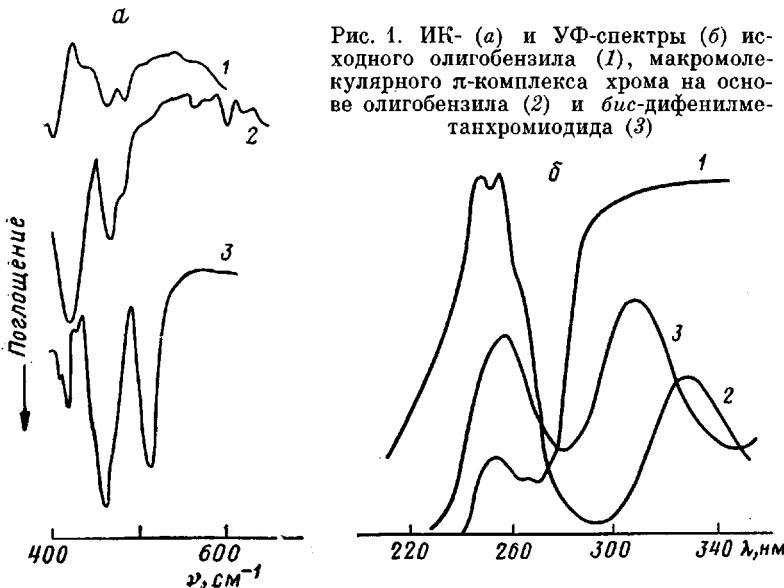


Рис. 1. ИК- (a) и УФ-спектры (б) исходного олигобензила (1), макромолекулярного π -комплекса хрома на основе олигобензила (2) и бис-дифенилметанхромиода (3)

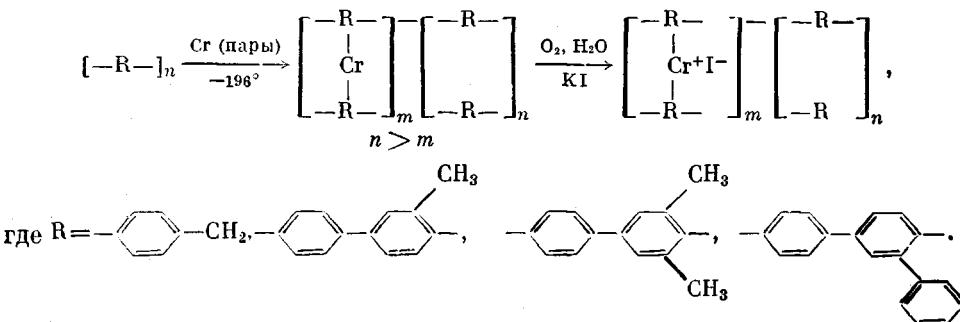
В ИК-спектрах образцов имеется полоса поглощения при 425 см^{-1} , характерная для асимметричных колебаний связи арен — Cr [6] (рис. 1).

Все полученные соединения дают сигнал ЭПР, при этом линия поглощения характеризуется величиной g -фактора, равной величине g -фактора низкомолекулярных катионов бисаренхрома, — 1,986 [7].

На электронных спектрах продуктов в области длин волн 240—340 нм наблюдаются две интенсивные полосы поглощения; максимум при 340 нм характерен для катионов бисареновых комплексов хрома (рис. 1, б) [8].

На рентгенэлектронных спектрах образцов имеется сигнал электронов с энергией связи в области 574,4 эВ, характерный для $2p_{\frac{1}{2}}$ электронов атома хрома, координированного с ароматическими ядрами [9].

Исходя из совокупности полученных данных можно заключить, что в результате взаимодействия паров хрома с использованными макромолекулярными матрицами происходит их взаимная координация, а процесс в целом может быть представлен схемой



Использование в реакциях других растворителей (циклогексана, декалина) не приводит к увеличению выхода растворимых полимеров и содержания в них металла.

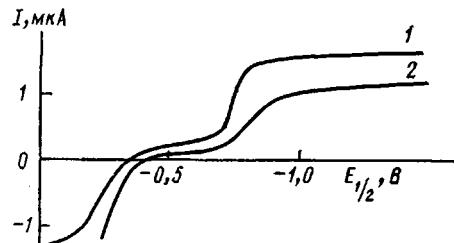


Рис. 2. Кривые полярографического восстановления катиона бис-дифенилметанхрома (1) и поликатиона хрома на основе олигобензила (2). $E_{1/2}$ — относительно насыщенного каломельного электрода

Полученные макромолекулярные π -комплексы хрома подобно их низкомолекулярным аналогам способны к одноэлектронному восстановлению. На полярограмме образцов в интервале потенциалов $(0,5-1,5)$ В (растворитель — ДМФ, фоновый электролит — LiClO_4) наблюдается одна катодная волна. При этом, как видно из рис. 2, восстановление поликатиона осуществляется с меньшей скоростью и при более высоком потенциале ($-0,83$ В, кривая 2) по сравнению с его низкомолекулярным аналогом — катионом бис-дифенилметанхрома ($-0,78$ В).

ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Кононенко Н. Э. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1304.
- Francis C. G., Timms P. L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. № 8. Р. 1404.
- Francis C. G., Ozin G. A. // Inorgan. Chem. 1980. V. 19. № 2. Р. 219.
- Francis C. G., Ozin G. A. // J. Macromolec. Sci. A. 1981. V. 16. № 1. Р. 162.
- Закурин Н. В., Васильков А. Ю., Коган А. С. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по химии низких температур. М., 1983. С. 120.
- Александров В. Т., Локшин Б. В. Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Колебательные спектры π -комплексов переходных элементов. Т. 5. М., 1976. С. 178.
- Шевелев Ю. А., Черкасов В. К., Зиновьев В. Д., Домрачев Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 8. С. 1936.
- Yamada S., Yamasaki H., Nishikawa H., Tsuchida R. // Bul. Chem. Soc. Japan. 1960. V. 33. № 4. Р. 481.
- Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984. С. 255.

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

Поступила в редакцию
29.VII.1986