

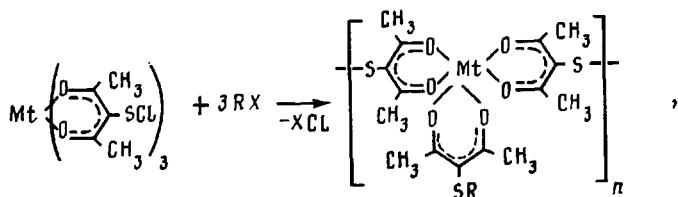
УДК 541.64:542.954

© 1990 г. Н. П. Шапкин, В. И. Неделькин, Г. М. Свистунов,
В. А. Сергеев

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ β -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Взаимодействие *трист-(3-хлорсульфенил-2,4-пентандионатов)* Cr, Al и Co³⁺ с диэтилртутью, этил-, бутил-, фенилмагнийбромидами или фениллитием приводит к образованию растворимых, термопластичных координационных олигомеров или пространственных полимеров. С увеличением жесткости нуклеофила уменьшается соотношение моносульфидных и дисульфидных связей и соответственно возрастает ММ олигомеров. Наименьшей полидисперсностью обладают хромсодержащие олигомеры с фенильным заместителем у атомов серы. Термоокислительная деструкция дисульфидных олигомеров проходит последовательно через стадии отщепления органического заместителя, серы и ацетилацетонатного фрагмента, и устойчивость уменьшается в ряду олигомеров, содержащих алюминий > хром, фенил- > этилгруппы.

Координационные полимеры, содержащие в цепи атомы металлов и серы, представляют интерес для получения электропроводящих, ферромагнитных материалов, для целей катализа и т. п. [1]. Неплавкие и нерастворимые полимеры такого типа были синтезированы поликонденсацией *бис-(диацетилметил)сульфида* с солями двухвалентных металлов [2]. Ранее было установлено [3], что при взаимодействии сульфенилхлоридов трехвалентных металлов с реагентами Гриньяра наряду с тиоэфирами образуются дисульфидные связи между ацетилацетонатными фрагментами. В настоящей работе это свойство трехфункциональных сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов использовано для синтеза термопластичных и растворимых серосодержащих полихелатов по предполагаемой схеме



где Mt=Cr³⁺, Al³⁺; R=Et, Ph, Bu; X=MgBr, Li, HgR.

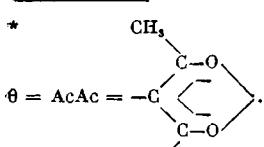
В более общем виде предполагаемое строение продуктов поликонденсации можно представить следующим образом: [Mt(AcAcS)_p(AcAcSR)_m]_n, где AcAc – ацетилацетон, p+m=3.

Формирование термопластичных и растворимых продуктов на основе трехфункционального мономера по указанной реакции обусловлено протеканием двух конкурирующих процессов: образованием дисульфидных мостиков, приводящим к росту цепи (p=2, m=1 в формуле), а также образованием моносульфидных связей металлоцикл – SR, препятствующих межмолекулярной сшивке или ведущим к обрыву цепи при преобладании последней реакции (m=1–3). Нами установлено, что соотношение между двумя конкурирующими направлениями реакции и, следовательно, структуру образующихся олигомеров и полимеров можно регулировать, изменяя природу используемого нуклеофильного агента. Так, взаимодействием

Таблица 1

Характеристики продуктов реакций *trans*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентандионатов) хрома (3^+), алюминия, кобальта (3^+) с нуклеофилами

Фракция, №	Выход фракции, %	ММ (ГПХ)	Элементный состав, найдено/вычислено, %				Формула составного звена олигомера *
			C	H	Mt	C/Mt	
I	32,4	4000	41,6	4,7	10,9	16,7	$[\text{Cr}(\theta\text{SEt})_{1,0}(\theta\text{S})_{2,0}]_{10}$
			42,9	4,76	11,2	16,7	
II	46,1	1500	42,1	5,03	9,99	18,3	$[\text{Cr}(\theta\text{SEt})_{1,75}(\theta\text{S})_{1,25}]_2$
			44,8	5,35	10,6	18,3	
III	40,2	2500 **	47,2	5,5	9,42	21,09	$[\text{Cr}(\theta\text{SBu})_{1,5}(\theta\text{S})_{1,7}]_5$
			43,4	5,8	9,9	21,0	
IV	38,0	1260 **	45,2	5,6	8,6	22,8	$[\text{Cr}(\theta\text{SBu})_{1,75}(\theta\text{S})_{1,25}]_2$
			49,6	6,47	9,35	23,0	
V	29,4	4000	44,4	4,26	9,59	20,1	$[\text{Cr}(\theta\text{SPh})_{1,0}(\theta\text{S})_{2,0}]_6$
			47,5	4,38	10,25	20,0	
VI	48,1	1500	47,3	4,16	8,3	24,6	$[\text{Cr}(\theta\text{SPh})_{1,5}(\theta\text{S})_{1,5}]_2$
			52,3	4,59	9,2	24,6	
VII	25,1	3500	42,87	4,83	5,44	17,73	$[\text{Al}(\theta\text{SEt})_{1,0}(\theta\text{S})_{2,0}]_7$
			46,6	5,44	5,9	17,7	
VIII	25,3	3000	44,02	4,83	4,73	20,94	$[\text{Al}(\theta\text{SEt})_{2,3}(\theta\text{S})_{0,7}]_1$
			50,1	6,49	5,4	20,94	
IX	28,3	4000	46,58	4,66	4,8	21,83	$[\text{Al}(\theta\text{SPh})_{1,0}(\theta\text{S})_{2,0}]_5$
			52,2	4,63	5,4	21,8	
X	35,0	3000	51,57	4,39	3,95	29,30	$[\text{Al}(\theta\text{SPh})_{2,3}(\theta\text{S})_{0,7}]_1$
			50,58	4,97	4,5	29,4	
XI	94,1	Нерастворим	44,71	4,64	10,7	18,1	$[\text{Cr}(\theta\text{SPh})_{0,5}(\theta\text{S})_{2,5}]_n$
			45,15	4,28	10,8	18,0	
XII	74,0	Нерастворим	43,65	4,99	7,01	13,7	$[\text{Al}(\theta\text{SPh})_{0,6}(\theta\text{S})_{2,4}]_n$
			43,16	4,3	6,5	15,0	
XIII	35,0	134–135 ***	47,86	—	9,76	—	$\text{Cr}(\theta\text{SEt})_3$
			47,64		9,83		
XIV	22,1	Неустойчив	47,5	—	10,8	—	$\text{Co}(\theta\text{SEt})_3$
			47,01		11,01		



** ММ определена эбулиоскопически.

*** Температура плавления.

трехфункциональных сульфенилхлоридов с этил-, бутил- и фенилмагний-бромидами были получены олигомеры, с фениллитием — сетчатые полимеры, свойства которых приведены в табл. 1.

Исходя из данных элементного анализа и величин ММ следует, что низкомолекулярные фракции (табл. 1, фракции II, IV, VI, VIII, X) представляют собой смесь димеров и тримеров, а нерастворимые в бензол-гексановой смеси более высокомолекулярные фракции (I, III, V, VII) являются олигомерами, в которых 3-алкил-, 3-арилто-2,4-пентандионатные группы — концевые. Из-за присутствия концевых групп при сравнении найденного и расчетного соотношения углерода и металла в олигомерах

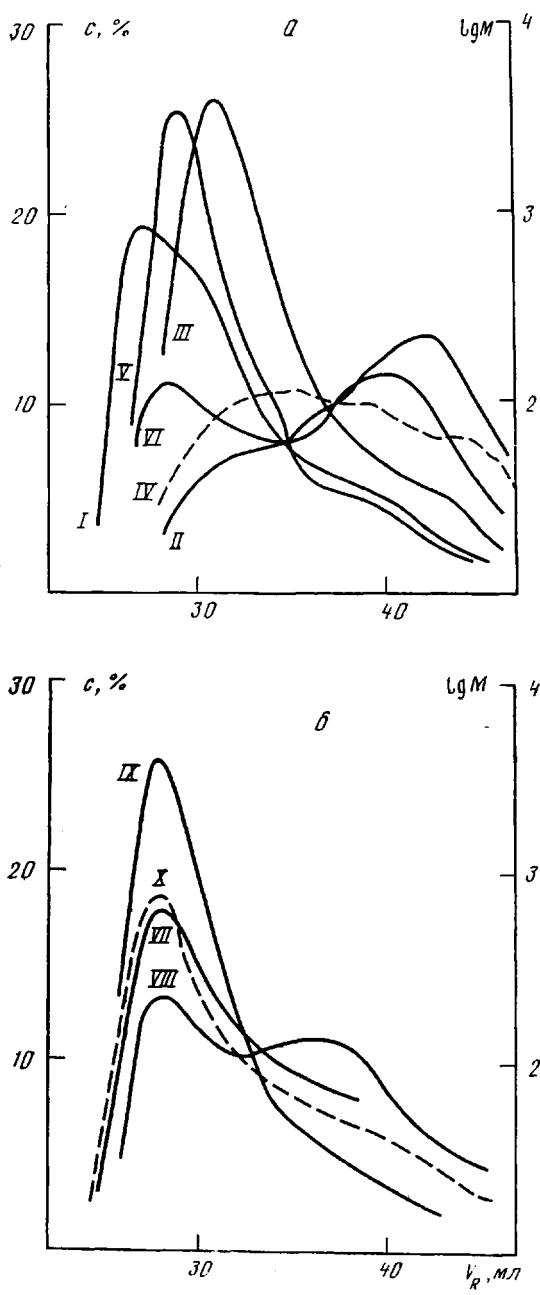


Рис. 1. ГПХ олигомеров I–VI (α) и VII–X (β) (табл. 1). c – концентрация олигомера в элюате

(табл. 1) следует, что различие тем меньше, чем более высокомолекулярной является фракция, а наилучшая сходимость наблюдается у нерастворимых полимеров (XI, XII). Данные элементного анализа этих полимеров хорошо согласуются с расчетными для сетчатых структур.

Следует отметить, что при взаимодействии сульфенхлоридов ацетил-ацетонатов хрома, кобальта с диэтилртутью образуются не олигомеры, а индивидуальные γ -этилсульфидацетилацетонаты металлов ($p=0, m=3$). Продуктоное кобальта (соединение XIV табл. 1) весьма неустойчиво и разлагается на воздухе.

Олигомеры I, III, V, VII, IX очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора гексаном при объемном отношении 1 : 5. Анализ ММР выделенных фракций проводили методом ГПХ. При этом выделенные высоко- и низкомолекулярные фракции, как видно из данных ГПХ (рис. 1),

Таблица 2

Спектральные характеристики олигомеров I–X

Олигомер	ν_{CO} , cm^{-1}	$n_S \rightarrow \sigma_S$, нм ($\lg \epsilon$)	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$, нм ($\lg \epsilon$) (хелат)	$d \rightarrow \pi_4^*$ ($\lg \epsilon$) (хелат)	$d \rightarrow d^*$ ($\lg \epsilon$) (металл)
I	1553				
II	1552	215		310 (4,05)	549 (1,95)
III	1546 (1530)	210 (4,5) 250 (3,8)	275 (4,01)	312 (3,97)	554 (1,98)
IV	1545 (1531)	210 (4,5) 250 (3,9)	270 (4,01)	310	555 (1,91)
V	1554			312	556 (1,93)
VI	1550			321 (4,11)	549 (2,03)
VII	1572		283 (4,17)	314 (3,98)	550 (1,96)
VIII	1567		286 (4,33)		
IX	1570		285 (4,85)		
X	1568		279 (4,29)		

Таблица 3

Спектральные характеристики модельных ацетилацетонатов металлов

Соединение	ν_{CO} , cm^{-1}	$\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$, нм ($\lg \epsilon$)	$d \rightarrow \pi_4^*$, нм ($\lg \epsilon$)	$d \rightarrow d^*$, нм ($\lg \epsilon$)
XIII				
$\text{Cr}(\text{AcAcSSEt})_3$	1565	312 (3,9)	346 (3,96)	561 (1,99)
$\text{Cr}(\text{AcAc})_3$	1572		340 (3,47)	559 (2,03)
$\text{Cr}(\text{AcAcSPh})_3$			335 [5]	
$\text{Al}(\text{AcAc})_3$			336 [5]	
$\text{Al}(\text{AcAcSPh})_3$			288 [5]	
			291 [5]	

являются полидисперсными. Наименьшей полидисперсностью обладают фракции, содержащие у серы фенильный радикал. По-видимому, при пересаждении отделяется лишь часть высокомолекулярной фракции, так как на хроматограммах низкомолекулярных фракций (рис. 1, б, фракции VI, VIII) наблюдается пик в области ММ порядка 4000–5000. Это обусловлено более высокой растворимостью олигомеров с фенильным радикалом.

В ИК-спектрах всех фракций есть полосы поглощения, характерные для алкил-, арилзамещенных ацетилацетонатов металлов [4]. Полоса поглощения ν_{CO} в ИК-спектрах высокомолекулярных фракций при переходе к низкомолекулярным фракциям смещается в область более низких частот. Это связано с увеличением содержания сульфидных групп в γ -положении хелатного кольца низкомолекулярных фракций, подтверждением данного предположения служит сравнение данных ИК-спектроскопии модельных γ -замещенных этилсульфидных и этилдисульфидных производных ацетилацетонатов хрома (табл. 2 и 3).

В электронных спектрах фракций хромсодержащих олигомеров достаточно четко наблюдаются только полосы $d-\pi_4^*$ и $d-d^*$ переходов. Во всех фракциях они испытывают заметный гипсохромный сдвиг по сравнению с незамещенными и модельными сульфидными и дисульфидными замещенными ацетилацетонатами металлов (табл. 3).

Наблюданное гипсохромное смещение полос поглощения в УФ-спектрах фракций I–X (табл. 2) обусловлено тем, что наличие таких объемных заместителей при дисульфидной связи, как металл- β -дикетонатные циклы, приводит к заметному искажению геометрии дисульфидной связи и выводу ее из цепи сопряжения. Искажение, а соответственно и гипсохромный сдвиг, увеличивается при переходе от низко- к высокомолекулярным фракциям.

Данные ПМР-спектроскопии были получены только для олигомеров, содержащих алюминий, так как парамагнитность соединений хрома не позволяет записать ПМР-спектры.

В ПМР-спектрах олигомеров VII–X (табл. 4) наблюдается мультиплетный сигнал $\sim 2,35$ м. д., отвечающий хим. сдвигу протонов метильных групп ацетилацетонатных циклов. Для олигомеров VII и VIII характерен

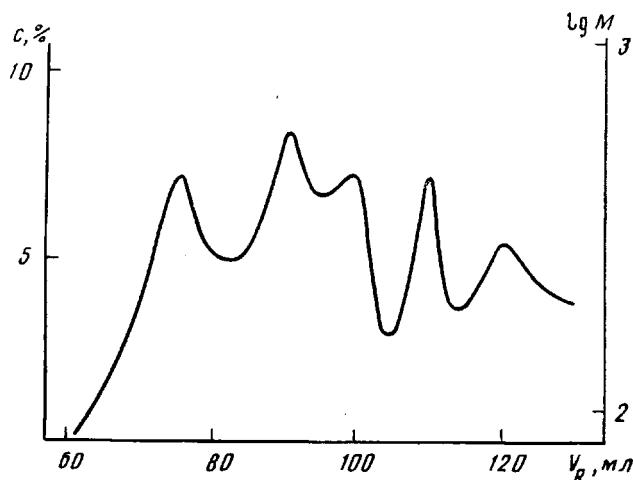


Рис. 2. ГПХ продуктов расщепления олигомера III диэтилфосфитом натрия. c – концентрация продуктов

триплет в области 1,2 м.д. с константой расщепления 7 Гц, отвечающий протонам тиоэтильной группы. Протоны тиофенильных групп олигомеров IX, X дают мультиплет с центром ~7,2 м.д. Тонкая структура сигналов обусловлена стереохимическим строением цепи олигомеров. Значения p и m для элементарного звена олигомеров VII–X могут быть рассчитаны из данных ПМР-спектроскопии по соотношению сигналов протонов R и ацетилацетонатных циклов.

Сравнивая значения p и m , рассчитанные из данных ПМР и элементного анализа (табл. 1 и 4), следует отметить неплохую сходимость для высокомолекулярных фракций. Для установления соотношения составляющих макроцепь фрагментов с различной функциональностью олигомер III был обработан фосфитом натрия в ТГФ по методу [6]. При хроматографировании продуктов расщепления олигомера III на силикагеле была выделена фракция (выход 62% по металлу), растворимая в хлороформе, которая, по данным ГПХ (рис. 2), представляла смесь,mono-, ди- и тризамещенных диэтилтиофосфатов ацетилацетоната хрома. Это подтверждает присутствие в олигомере разветвленных, линейных фрагментов и концевых групп соответственно.

Таким образом, данные элементного анализа, ГПХ, ПМР-, ИК-, УФ-спектроскопии и химическое тестирование свидетельствуют о линейно-разветвленной структуре макроцепи для высокомолекулярных фракций дисульфидных олигомеров.

Термоокислительная деструкция фракций олигомеров I, V, VII, IX, XI и XII была охарактеризована методами ТГА, ДТА и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ). Исходя из данных ТГА, ДТА и ИК-спектров продуктов термораспада, можно выделить три различных температурных области (A, B, C). Первый интервал до 240° (A) и второй до 280–300° (B) соответствуют потере органического радикала, всех атомов

Таблица 4
Данные ПМР-спектроскопии олигомеров VII–X общей формулы
[Al(AcAcS)_p(AcAcSR)_m]_n

Олигомер	δ , м. д.			I *	ПМР		Элементный анализ	
	CH ₃	R=C ₂ H ₅	R=C ₆ H ₅		p	m	p	m
VII	2,35	1,22		6,22	1,95	1,05	2,0	1,0
VIII	2,39	1,18		3,67	1,0	2,0	0,7	2,3
IX	2,33		7,47	4,24	2,15	0,85	2,0	1,0
X	2,30		7,14	2,48	1,35	1,65	0,7	2,3

* I=интенсивность H в CH₃AcAc/интенсивность H в SEt или SPh.

Таблица 5

Сравнение данных ТГА и отношения масс органических радикалов и серы, найденных из структурных формул олигомеров

Олигомер	Mt	Найдено			Вычислено	
		$\Delta m_A, \%$	$\Delta m_{A+B}, \%$	$\Delta m_A/\Delta m_{A+B}, \%$	m_R/m_{R+S}	$E_a, \text{кДж/моль}$
I	Cr	10,7	39,2	27,5	24,6	250,0
VII	Al	16,3	35,9	45,1	44,5	241,0
V	Cr	11,5	45,2	25,4	23,2	139,0
IX	Al	13,8	31,5	44,0	44,5	118,0
XI	Cr	14,8	35,6	41,5	40,7	135,2
XII	Al	16,5	39,4	41,8	41,6	128,0

серы и отвечают отщеплению тиоалкильной (тиоарильной) группы и процессу окисления серы; они характеризуются на кривой ДТА слабо выраженным экзоэффектом, а на кривой ДТГ четко выраженным максимумом. Третья область (С) до 460–530° соответствует потере массы всей оставшейся органической части и отвечает процессу окисления ацетилацетонатных групп. В ИК-спектрах олигомеров, прогретых до температуры 300°, полоса ν_{CO} отвечает колебаниям карбонила в восстановленной ацетилацетонатной группе, а в ИК-спектрах образцов, прогретых до температуры 530°, эти полосы отсутствуют.

Данные ДТА свидетельствуют о более быстром прохождении процессов окисления ацетилацетонатных групп в олигомерах, содержащих хром,— экзоэффекты являются более узкими, чем в случае алюминийсодержащих олигомеров; такое поведение, по-видимому, связано с катализитическим воздействием атома хрома.

Отношение потери массы в процессе А к суммарной потере массы при процессах А+В удовлетворительно согласуется с отношением массы радикала к массе серы, вычисленным из формул олигомеров (табл. 5), это свидетельствует о правильности отнесения процессов термической и термоокислительной деструкции дисульфидных олигомеров.

Уменьшение объема и индукционного эффекта радикала приводит к увеличению энергии активации реакции окисления серы, рассчитанной по методу [7] (табл. 5). Замена хрома на алюминий способствует уменьшению энергии активации и уменьшению скорости окисления ацетилацетонатных групп. Последнее связано с более быстрым в случае алюминия образованием пространственной сетки на стадии В.

Данные термодеструкции согласуются с результатами масс-спектрометрии олигомера III (температура ввода пробы 250°). Ранее [8] было показано, что такое сопоставление может служить для установления механизма термораспада полимерных β -дикетонатов металлов. В масс-спектре олигомера III наряду с пиками слабой интенсивности, отвечающими ионам $(RSACAc)_2Cr^+$; $(RSACAc)_2(AcAc)Cr^+$ с $m/e=326$ (1,0%) и 525 (5,0%) соответственно, имеются пики достаточно высокой интенсивности, отвечающие ионам $(AcAc)_2Cr^+$, $(AcAc)Cr^+$, RS^+ , R^+ с $m/e=250$ (22%); 150 (10%); 89 (20%) и 57 (100%) соответственно.

Наличие пиков этих ионов указывает на то, что термораспад на стадии В идет с образованием восстановленных продуктов, что было показано ранее при термораспаде мономеров [9].

Олигомеры с фенильным радикалом у атома серы более устойчивы, чем с этильным, причем здесь наблюдается корреляция с данными по масс-спектрометрии фенилтио- и этилтио- γ -замещенных ацетилацетонатов хрома: в работе [9] было показано, что этильный радикал отщепляется значительно легче, чем фенильный.

Пространственные полимеры XI и XII более устойчивы по сравнению с линейно-разветвленными олигомерами.

ИК-спектры записывали на приборе «Specord IR-75» для суспензий в вазелиновом масле или для растворов в хлороформе, УФ-спектры — на приборе «Hitachi-220 A» в растворах хлороформа $l=1$ см при концентрациях 10^{-2} до $10^{-4}\%$. Термоокислительную деструкцию олигомеров исследовали на дериватографе при нагревании в

атмосфере воздуха со скоростью 2,5 К/мин. Индивидуальность соединений контролировали ТСХ на пластинах «Silufol-254». Аналитическое определение Cr, Co, Al осуществляли спектрофотометрически на приборе ФЭК-56М по методу [10]. Масс-спектры регистрировали на приборе МХ-1320 при ионизирующем излучении 70 эВ. ГПХ проводили на ПС, сшитом 2% дивинилбензола, размер зерен 0,08–0,1 мм, набухаемость 1,3, элюент бензол. Диаметр колонок 1 см, длина 60 и 120 см, свободный объем 28–60 мл. Все сульфенихлориды получали и очищали по методу [11].

Синтез олигомеров I–X взаимодействием *tris*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентадионатов) хрома или алюминия с реагентами Гриньяра. К раствору 10 ммоль $Mt(AcAc\cdot\text{SCl})_3$ в 200 мл бензола при перемешивании и охлаждении льдом добавляли по каплям 30 ммоль реагента Гриньяра в 100 мл эфира. Через 5 ч в реакционную смесь добавляли 100 мл 10%-ной соляной кислоты. После отделения кислотного слоя органический слой сушили хлористым кальцием и упаривали до объема 100 мл. При перемешивании добавляли 500 мл гексана. Выпавший осадок отделяли, промывали гексаном и растворяли в 70 мл бензола. После повторного переосаждения осадок являлся высокомолекулярной фракцией. Низкомолекулярную фракцию выделяли упариванием бензол-гексанового раствора после отделения осадка. Выход олигомеров приведен в табл. 1.

Синтез олигомеров XI и XII взаимодействием *tris*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентадионатов) металлов с фениллитием. К раствору 10 ммоль *tris*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентадионатов) металлов в 200 мл бензола при перемешивании и охлаждении льдом добавляли 30 ммоль фениллития в 100 мл эфира. Через 2 ч реакционную смесь обрабатывали 100 мл раствора 10%-ной соляной кислоты. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали ацетоном, бензolem, ацетоном и сушили в вакууме. Выход указан в табл. 1.

Синтез моделей XIII и XIV взаимодействием *tris*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентадионатов) металлов с диэтилртутью. Смесь 10 ммоль *tris*-(3-хлорсульфенил-2,4-пентадионатов) металлов и 30 ммоль диэтилртути в 150 мл бензола выдерживали в течение 10–12 ч, после чего упаривали до объема 20–30 мл. Выпавший осадок этилртутьхлорида отфильтровывали, раствор хроматографировали на силикагеле (элюент бензол). Соединения перекристаллизовывали из смеси бензол – гептан. Взаимодействие диэтилфосфористого натрия с олигомером III проводили по методу [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М., 1988. С. 113.
2. Oh J. S., Bailar J. C. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1962. V. 24. № 10. P. 1225.
3. Шапкин Н. П., Реготов В. А., Свистунов Г. М., Глушенко В. Ю. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. Ростов, 1985. С. 100.
4. Dryden D. P., Winston A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 5. P. 635.
5. Kasuga K., Anami M., Yamamoto Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. № 2. P. 476.
6. Harvey R. G., Jacobson H. I., Jensen E. V. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 11. P. 1618.
7. Horowitz H. H., Metzger G. // Anal. Chem. 1963. V. 35. № 10. P. 1464.
8. Beech G., Lintonbon R. M. // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. № 2. P. 97.
9. Реготов В. А., Свистунов Г. М., Шапкин Н. П. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 9. С. 2060.
10. Сендал Е. // Калориметрические методы определения следов металлов. М., 1964. С. 832.
11. Kluiber R. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 14. P. 3030.

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

Поступила в редакцию
24.07.89

N. P. Shapkin, V. I. Nedel'kin, G. M. Svistunov, V. A. Sergeev
**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYSULFIDES ON THE BASIS
OF TRIFUNCTIONAL METALS β -DIKETONATES**

Summary

Interaction of Cr, Al, Co³⁺ *tris*-(3-chlorosulfenyl-2,4-pentadionates) with mercury diethyl, ethyl-, butyl- and phenyl-magnesium bromides and lithium phenyl results in formation of soluble, thermoplastic coordinational oligomers or three-dimensional polymers. An increase of the nucleophilic rigidity is accompanied by decrease of the mono- and disulfide bonds ratio and MM of oligomers increased. The least polymolecularity is observed for Cr-containing oligomers containing the phenyl substituent at the sulfur-atoms. Thermooxidative degradation of disulfide oligomers proceeds successively including the stages of elaboration of an organic substituent, sulfur and acetylacetone fragment, the stability is decreased in the range of oligomers containing aluminium>>chrome, phenyl>ethyl groups.