

© 1991 г. Т. П. Логинова, Л. М. Бронштейн, Е. Ш. Мирзоева,  
М. Г. Езерницкая, Б. В. Локшин, П. М. Валецкий

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГЕКСАКАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ VIB НА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ

Изучено комплексообразование нитрильных групп ПАН с гексакарбонилами металлов группы VIB. Исследована зависимость состава и строения полимеров от условий комплексообразования. Установлены различия в структуре и свойствах образующихся полимеров в зависимости от типа металла.

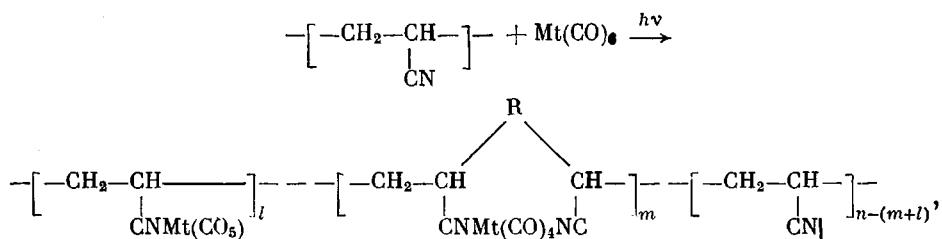
При взаимодействии нитрильных групп ПАН с гексакарбонилами металлов (ГК Mt) группы VIB происходит иммобилизация карбонильных металлокомплексов на полимерной матрице [1, 2]. В настоящей работе обобщены результаты комплексообразования ПАН с гексакарбонилами хрома, молибдена и вольфрама, выявлено влияние атома металла на строение образующихся комплексов и свойства полимеров, изучено влияние условий проведения реакции на состав полимеров.

Использовали образцы ПАН, полученные радикальной низкотемпературной полимеризацией акрилонитрила в растворе в присутствии боралкильных катализаторов.  $M=2,2 \cdot 10^6$ ,  $[\eta]=1,92$  дL/г.

Гексакарбонилы вольфрама (ГК W), хрома (ГК Cr) и молибдена (ГК Mo) получали по известной методике [3].

Синтез и выделение металлокарбонильных ПАН осуществляли по методикам [1, 2]. В случае осаждения синтезированных молибденкарбонильных ПАН водой осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.) при 50° в течение 4 ч, в результате чего из полимера возгонялись непрореагировавший ГК Mo и продукты его взаимодействия с растворителем. Полимеры анализировали методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

На основании совокупности полученных экспериментальных данных была предложена следующая схема реакции комплексообразования:

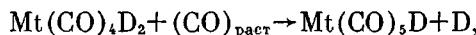


где  $\text{Mt}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$ , причем в случае  $\text{Mt}=\text{Cr}$   $m=0$ , а R представляет собой одно или несколько звеньев ПАН. Теоретически CN-группы соседних макромолекул могут образовывать динитрильный межмолекулярный комплекс, однако растворимость W- и Mo-карбонильных полимеров в тех же растворителях, что и исходный ПАН, свидетельствует об отсутствии межмолекулярных комплексов.

Методом ИК-спектроскопии было установлено [1, 2], что строение образующихся комплексов зависит от атмосферы, в которой проводится реакция. Реакцию проводили в инертной атмосфере и в атмосфере окиси углерода. При осуществлении реакции с ГК W и ГК Mo в атмосфере аргона, обеспечивающего удаление продукта реакции – окиси углерода, доля тетракарбонильных динитрильных комплексов выше по сравнению с реакцией в атмосфере окиси углерода. Существенно также влияние атома металла на строение комплексов. В реакции с ГК Mo в любой

атмосфере всегда превалирует образование динитрильных тетракарбонильных комплексов, тогда как в реакции с ГК W в атмосфере окиси углерода в основном образуются пентакарбонильные мононитрильные комплексы.

В случае хромкарбонильных ПАН независимо от условий реакции в полимере образуются только пентакарбонильные фрагменты, что в соответствии с данными работы [4] можно приписать влиянию атома хрома на одну из вторичных темновых реакций, протекающих при комплексообразовании



где D — донор. Согласно работе [5] обнаружение  $(RCN)_2Cr(CO)_4$  в реакционной смеси возможно только после того, как весь  $Cr(CO)_6$  превращается в  $(RCN)Cr(CO)_5$ . Поскольку в реакции с ПАН всегда присутствует избыток ГК Cr, тетракарбонильные динитрильные комплексы не обнаружены. Несмотря на их отсутствие, растворимость хромсодержащих полимеров резко меняется по сравнению с исходным ПАН. Хромкарбонильные ПАН растворяются только в ДМСО, причем при степени комплексообразования<sup>1</sup>, близкой к 3,9%, т. е. при содержании хрома в полимере ~3,5 мас.%, полимеры теряют растворимость. Полимеры с более высокой степенью комплексообразования, полученные в растворе, теряют растворимость сразу после осаждения. Потеря растворимости происходит также и в образцах с меньшей степенью комплексообразования при хранении полимера. Вероятно, эти явления можно объяснить процессами ветвления и структурирования ПАН, которые катализируются соединениями хрома.

Растворимость в ДМСО хромкарбонильных ПАН с низкой степенью комплексообразования вероятнее всего обусловлена следующими обстоятельствами. Во-первых, для растворения ПАН необходимо разрушить диполь-дипольные связи между CN-группами соседних макромолекул, поэтому только растворители, имеющие собственный высокий дипольный момент, такие, как DMAA ( $\mu=3,79$ ), DMFA ( $\mu=3,82$ ) или DMSO ( $\mu=-3,96$ ), способны растворять ПАН, причем в первом из них растворимость так низка, что из гомополимера не могут быть получены прядильные растворы [6]. Показано, что растворимость ПАН в ДМСО в 3 раза выше, чем в DMFA. Кроме того, по литературным данным [7] DMSO в этом ряду растворителей обладает наибольшей координирующей способностью, что может оказаться важным фактором при растворении металлокарбонильных ПАН.

В результате реакции комплексообразования ПАН с ГК Mo после осаждения метанолом образуются молибденсодержащие полимеры с низкой степенью комплексообразования (по данным элементного анализа, содержание молибдена составляет 1–1,5 мас.% при проведении реакции в атмосфере CO и до 2,8 мас.% — в атмосфере аргона). Варьирование условий проведения реакции, например температуры реакционной среды при УФ-облучении, времени облучения, соотношения исходных компонентов, концентрации полимера в растворе и некоторых других, практически не оказывается на степени комплексообразования осаждаемых метанолом молибденсодержащих полимеров, что, по-видимому, связано с низкой стабильностью нитрильных молибденкарбонильных комплексов в присутствии метанола, что наблюдали в работе [5] для комплексов низкомолекулярных нитрилов. При осаждении полимеров водой удалось добиться существенного повышения содержания карбонильных комплек-

<sup>1</sup> Степень комплексообразования определяли как процентное отношение числа вступивших в комплексообразование нитрильных групп (из расчета на мононитрильные пентакарбонильные комплексы) к общему числу нитрильных групп в макромолекуле.

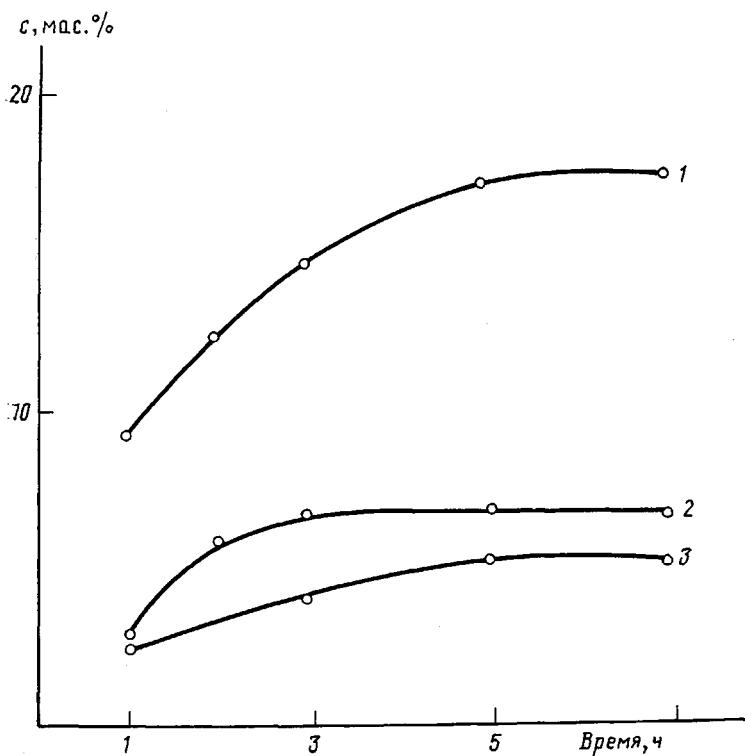


Рис. 1. Зависимости содержания в ПАН вольфрама (1), хрома (2), молибдена (3) от продолжительности реакции

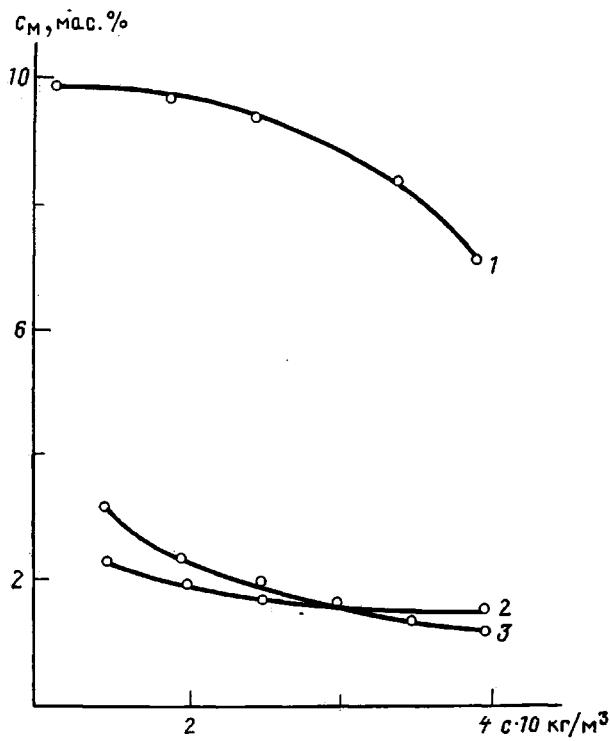


Рис. 2. Зависимости содержания в ПАН вольфрама (1), хрома (2) и молибдена (3) от концентрации полимера в растворе

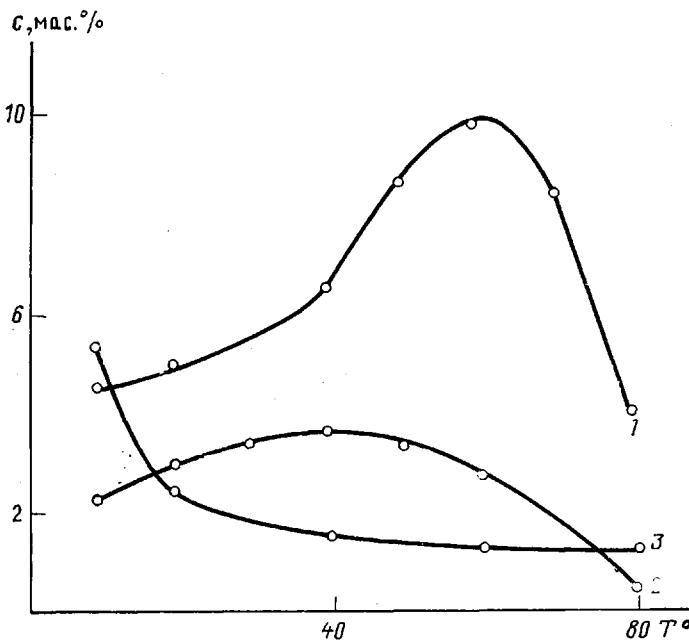


Рис. 3. Зависимости содержания в ПАН вольфрама (1), хрома (2) и молибдена (3) от температуры реакции

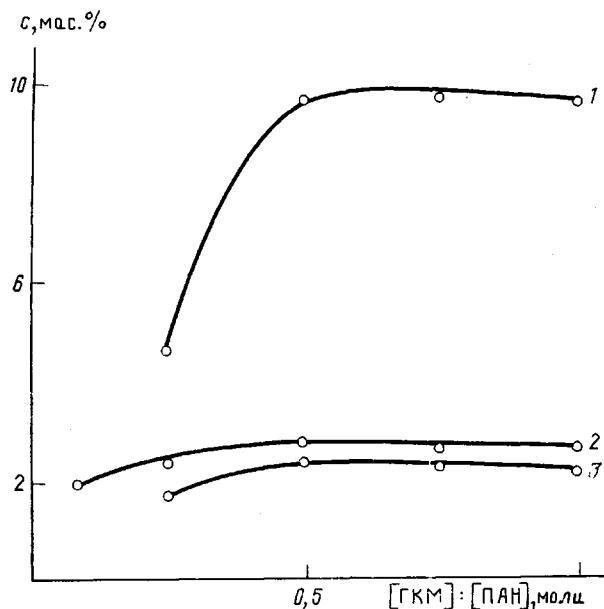


Рис. 4. Зависимости содержания в ПАН вольфрама (1), хрома (2) и молибдена (3) от мольного соотношения компонентов

сов молибдена в полимере, причем эта величина зависит от условий комплексообразования (рис. 1–4).

Изучение влияния условий комплексообразования на состав образующихся полимеров позволило установить, что содержание металла в полимере меняется в зависимости от времени УФ-облучения реакционной смеси, концентрации полимера в растворе, температуры реакции (рис. 1–3).

С увеличением мольной доли ГК Mt в реакционной смеси (рис. 4) содержание металла в полимере возрастает в интервале от 0,25 до 0,50 моля на 1 моль ПАН, а в дальнейшем практически не меняется, что обусловлено низкой растворимостью гексакарбонилов в реакционной смеси. При этом реакция проводится в суспензии, что несомненно ухудшает эффективность фотохимического процесса. Однако если после смещения реагентов осадок гексакарбонила металла отфильтровать, а затем реакционный раствор подвергнуть УФ-облучению, то степень комплексообразования синтезированного полимера на 30% ниже, чем полимерного образца, полученного по обычной методике в суспензии гексакарбонила, хотя условия для фотохимической реакции более благоприятные. По-видимому, при комплексообразовании в избытке гексакарбонила металла обеспечивается максимально возможная равновесная концентрация этого реагента в реакционной смеси за счет растворения новых порций вещества по мере его расходования.

Интересно, что при комплексообразовании в токе аргона с удалением продукта реакции — окиси углерода, по сравнению с комплексообразованием в токе самой окиси углерода, в результате чего реакция должна была бы существенно подавляться, удается получить комплексы различного состава, однако при этом лишь незначительно повысить степень комплексообразования, значения которой остаются очень низкими. Так, по данным элементного анализа содержание металлов в полимерах, полученных в окиси углерода, составляет 2,55; 1,2 и 14,95 мас.%, а в аргоне 3,6; 2,85 и 16,85 мас.% для Cr, Mo и W соответственно.

Отсутствие различий в выходах комплексов при осуществлении реакций в аргоне и CO было отмечено в работе [8] и, вероятнее всего, в случае как низкомолекулярных нитрилов, так и ПАН связано с тем, что в присутствии донора (например, нитрила) вклад обратной реакции  $Mt(CO)_5 + CO \rightarrow Mt(CO)_6$  невелик, поэтому удаление продукта реакции CO не способствует повышению выхода продукта.

Низкие значения степеней комплексообразования в полимере, т. е. низкий выход комплексов в фотохимической реакции, обусловлены протеканием двух параллельных реакций комплексообразования: первая — взаимодействие гексакарбонила металла с нитрильными группами ПАН, вторая — с растворителем, концентрация которого в реакционной смеси в десятки раз превышает концентрацию ПАН (реакцию проводят в разбавленных растворах). Равновесная концентрация в растворе гексакарбонила металла также низка из-за его низкой растворимости. Таким образом, в ситуации, когда и полимер и растворитель участвуют в реакции комплексообразования, а концентрация второго реагента низка, создаются неблагоприятные условия для повышения выхода в реакции комплексообразования с полимером, что и определяет столь низкие степени комплексообразования при отсутствии стерических препятствий.

Исследовали также возможность повышения степени комплексообразования в ПАН за счет реакции перелигандирования в пользу ПАН при криовоздействии на раствор полимера. Известно, что многие химические реакции могут осуществляться при замораживании реакционной смеси, причем криохимические реакции используются при получении

**Состав металлокарбонильных ПАН, полученных в результате криовоздействия  
(Температура криовоздействия  $-40^\circ$ )**

Образец	Содержание металла в полимере (мас.%) после криовоздействия в течение определенного времени, сут			
	1	7	14	30
ПАН — Cr	1,87	2,57	3,37	4,04
ПАН — W	14,10	17,67	18,00	19,60

как металлоорганических соединений [9], так и сшитых полимерных систем [10]. При замораживании раствора происходит кристаллизация растворителя и концентрирование жидкой микрофазы, благодаря чему можно было бы ожидать благоприятных условий для реакции перелигандирования между  $Mt(CO)_5$ , где L – растворитель, и ПАН, однако скорости реакций при низких температурах невелики. Как видно из таблицы, в результате замораживания раствора при  $-40^\circ$  (скорость охлаждения 10 град/мин) в течение длительного времени наблюдается повышение степени комплексообразования тем в большей степени, чем больше время криовоздействия.

Авторы благодарят Л. В. Шумного за предоставление образцов полиакрилонитрила.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логинова Т. П., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Езерницкая М. Г., Локшин Б. В., Лепендина О. Л., Бахмутов В. И., Виноградова С. В. // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3. № 1. С. 160.
2. Логинова Т. П., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Езерницкая М. Г., Дюмаева И. В., Локшин Б. В., Лепендина О. Л., Виноградова С. В. // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3. № 2. С. 448.
3. Сыркин В. Г. Карбонилы металлов. М., 1983. 198 с.
4. Strohmeier W., Hobe D. // Chem. Ber. 1961. B. 94. S. 2031.
5. Strohmeier W., Schönauer G. // Chem. Ber. 1961. B. 94. S. 1346.
6. Olive G. H., Olive S. G. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 51. P. 1.
7. Гутман В. И. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971. С. 25.
8. Strohmeier W., Gerlach K. // Chem. Ber. 1960. B. 94. S. 398.
9. Озин Г., Москвиц М., Тиммс П. Криохимия. М., 1979. 594 с.
10. Рогожин С. В., Вайнерман Е. С., Лозинский В. И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 1. С. 115.

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

Поступила в редакцию  
08.04.91

УДК 541.64:546.24

© 1991 г. Л. М. Антоник, В. В. Одинцов, М. Г. Воронков

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИГАЛОГЕНАРЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕЛЛУРА И ГИДРОКСИДА НАТРИЯ В ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДЕ

Поликонденсацией дигалогенароматических соединений с металлическим теллуром в присутствии гидроксида натрия в гексаметилfosфортиамиде получены полиарилентеллуриды различного строения. Исследовано влияние условий реакции на строение и выход полимеров. Показано, что процесс синтеза полиарилентеллуридов может протекать по двум конкурирующим механизмам  $S_{n}Ag$  и  $S_{n}Na$ . Протеканию по первому пути способствует отсутствие протонных растворителей и добавление катализитических количеств ингибиторов радикально-цепного механизма.

Органическая химия теллурсодержащих соединений, получившая развитие в последнее десятилетие, посвящена синтезу новых соединений и исследованию их свойств [1–4]. Известно, что диорганителлуриды (ДОТ) сравнительно легко образуются при алкилировании теллурита натрия. Однако применение  $Na_2Te$  для синтеза весьма ограничено вследствие неустойчивости, поэтому имеется ряд способов получения ДОТ,