

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(49 + 64) : 539.199

© 1992 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Н. Э. Кононенко,
Э. Е. Саид-Галиев, Л. Н. Никитин

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

Получены макромолекулярные π -комpleксы кобальта на основе дикобальттоктакарбонила $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и олигомеров и полимеров, содержащих фенильные ядра. Изучены некоторые условия синтеза кобальтсодержащих высокомолекулярных соединений.

Как известно, по использованию олигомеров и высокомолекулярных соединений в качестве лигандов для получения π -ареновых комплексов карбонилов металлов имеется лишь несколько работ [1—3]. Например, описаны лишь случаи координации $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ [4], $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [5] с различными аренами с образованием арентетракобальтнонакарбонильных кластеров типа $\text{Aren} \cdot \text{Co}_4(\text{CO})_9$.

Нам представлялось интересным осуществить непосредственную координацию в фенильные ядра олигомеров и полимеров карбонилов металлов VIII группы, в частности $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Такой подход, на наш взгляд, может представлять научный и практический интерес, так как металлоорганические соединения, полученные на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [6—8], и их немногочисленные макромолекулярные аналоги [9, 10] широко используют в качестве катализаторов ряда процессов.

В качестве полимерных матриц нами были использованы олигофенилены, полученные сополициклотримеризацией дизтинилбензола и фенилацетилена [11], сополимеры бензола и *m*-ксилола, полученные окислительной дегидрополиконденсацией [3], а также полистирол.

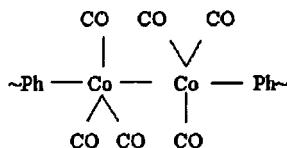
Процесс взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с олигоариленами и полистиролом осуществляли с учетом условий модельной реакции получения кластерных ареновых комплексов кобальта типа $\text{Aren} \cdot \text{Co}_4(\text{CO})_9$, [5].

Реакции проводили при нагревании исходных олигомеров и полимеров в инертной атмосфере в среде абсолютного циклогексана при 70° в течение 11 ч; использовали, как правило, 1 моль $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, предварительно перекристаллизованного из холодного пентана, на 3 элементарных звена макромолекулярного лиганда. В результате были выделены аморфные, нерасторимые продукты бурого цвета, выход которых после многократных промывок от исходного $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ холодным гексаном и высушивания в вакууме до постоянной массы составлял от 60 до 93%, а содержание кобальта от 6 до 23%.

Сравнение ИК-спектров полученных кобальтсодержащих продуктов, измеренных на фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v» в таблетках с КBr и низкомолекулярных комплексов типа $\text{Aren} \cdot \text{Co}_4(\text{CO})_9$, показало, что в отличие

от последних в металлокарбонильных высокомолекулярных соединениях имеются лишь две полосы в области металлокарбонильных колебаний 1904—2097 cm^{-1} . При этом отсутствует частота 1830 cm^{-1} , соответствующая колебаниям мостиковых групп CO.

По-видимому, уменьшение числа полос в синтезированных полимерах по сравнению с низкомолекулярными комплексами кобальта можно объяснить высокой локальной симметрией содержащихся в них металлокарбонильных фрагментов. Вероятно, процесс взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с макромолекулярными лигандами осуществляется несколько иначе и сложнее по сравнению с их низкомолекулярными аналогами, а наличие двух характеристических полос в области металлокарбонильных колебаний, очевидно, может соответствовать симметричным структурам типа



Это предположение подтверждает изучение строения полученных полимеров кобальта с помощью метода лазерной пиролитической газовой хроматографии.

Лазерный пиролиз образцов в виде таблеток цилиндрической формы с $d = 6$ мм и $h = 5$ мм, отпрессованных при комнатной температуре и давлении 10 МПа, осуществляли на CO_2 -лазере марки ИЛГН-709 1 (рис. 1), мощностью 100 Вт, $\lambda = 10,6$ мкм, с диаметром луча 16,5 мм, работающем в многомодовом режиме.

Блок-схема установки лазерного пиролиза представлена на рис. 1. Образец 5 помещали в вакуумную реакционную кювету 4 с окнами из кристаллов NaCl 3. Кювету откачивали до остаточного давления 1,33 Па и экспонировали образец в луче лазера ~2 мин до почти полного прекращения нарастания давления по ртутному манометру 9. Затем из рабочей системы газы передавливали в насос Топплера 7 и оттуда вводили в хроматограф «Цвет-104» 8. Как известно, высокие температуры, создаваемые лазером в макрокомплексах, позволяют за несколько секунд удалить из структуры при нагревании все летучие продукты. Последующая газовая хроматография, а также данные элементного анализа (содержание кобальта) дают возможность определения химического строения макромолекулярных комплексов. При этом можно рассчитать количество групп CO на один атом металла в полученных комплексах. Результаты хроматографического анализа и расчета по содержанию CO в макромолекулярных комплексах кобальта на примере олигофенилена и полистирола приведены в таблице.

Расчеты на основании данных таблицы позволяют заключить, что в обоих случаях один атом кобальта связывает три группы CO, а с учетом полимера, вступившего в реакцию, один фрагмент $\sim\text{Co}(\text{CO})_3$ ~ приходится на 2 элементарных звена матрицы. Несоответствие исходного и полученного отно-

Результаты хроматографического анализа и расчета
по содержанию CO в макрокомплексах

Полимерная матрица	Содержание CO			
	об. %	cm^3	г	мас. %
Олиофенилен [11]	19,2	5,8	$7,2 \cdot 10^{-3}$	14,5
Полистирол	25,5	0,8	$1 \cdot 10^{-3}$	19,6

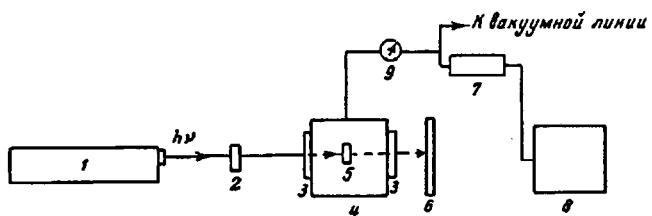


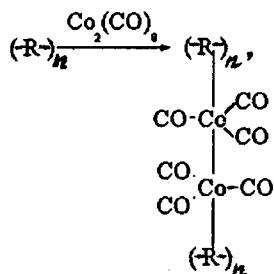
Рис. 1. Блок-схема установки лазерного пиролиза: 1 — лазер ИЛГН-709, 2 — затвор, 3 — окна из NaCl , 4 — реакционная кювета, 5 — образец, 6 — ловушка, 7 — насос Топпнера, 8 — хроматограф, 9 — манометр

шения числа молей $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ к числу элементарных звеньев полимера, очевидно, можно объяснить уменьшением концентрации макромолекулярного лиганда за счет изменения растворимости в процессе его взаимодействия с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

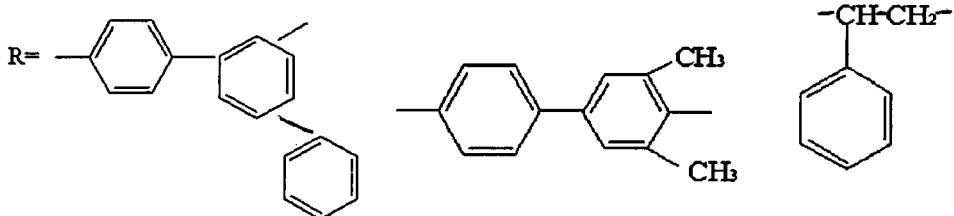
Действительно, в большинстве случаев после реакции образуются нерастворимые комплексы кобальта, а выделенные в количестве 15—25% растворимые фракции полимеров не содержат кобальта.

Следует также отметить, что наибольшую активность при взаимодействии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с макромолекулярными лигандами проявляет олигофениленовая матрица с донорными метильными группами [3], а именно: в реакцию вступает 96% $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. При этом в синтезируемых комплексах один фрагмент $\sim\text{Co}(\text{CO})_3\sim$ приходится на ~ 1 элементарное звено матрицы.

Таким образом, исходя из совокупности полученных данных, можно заключить, что в результате взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с рядом олигомеров и полимеров, содержащих фенильные ядра, происходит непосредственная координация кобальта по фенильным ядрам полимеров, которую в общем виде можно представить следующим образом:



где



Исследования спектров ЭПР, снятых в азоте на спектрометре SE/X-2544 фирмы «Радиопан», показали диамагнитный характер полученных полистирольных комплексов кобальта, что также указывает на связанность кобальта с фенильными ядрами полимера.

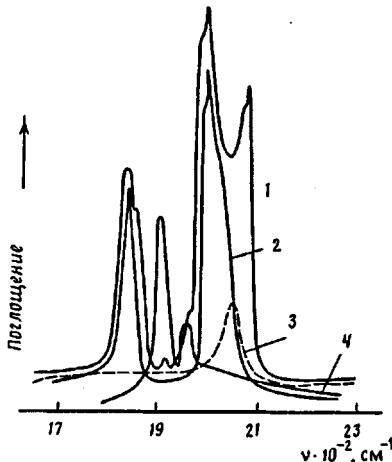


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — исходный $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворе циклогексана, 2, 3 — пробы из раствора реакционной смеси в процессе взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с полистиролом по истечении 6 (2) и 11 ч (3) прогревания; 4 — кобальтсодержащий полистирольный комплекс, выделенный после реакции

Учитывая высокую характеристичность карбонильных полос в ИК-спектрах, далее представлялось интересным с целью поиска оптимальных условий реакции $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с макромолекулярными лигандами и достижения полной глубины конверсии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ проследить картину изменения полос карбонильной группы в ИК-спектрах в процессе превращения.

В этой связи в процессе взаимодействия $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с полистиролом была взята серия проб растворов реакционной смеси для исследования характера изменения ИК-спектров в ходе реакции. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в жидкостных кюветах.

Известно [12], что в растворе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ существует в виде равновесной смеси мостиковой и немостиковой форм. При этом в ИК-спектрах его присутствуют четыре полосы в области колебаний концевых CO-групп ($2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$) и дублет 1850 cm^{-1} , соответствующий колебаниям мостиковых CO-групп (рис. 2, кривая 1). Использование метода ТСХ, а также изучение ИК-спектров проб, взятых через 6, 8, 10 и 11 ч прогревания соответственно, показали, что только по истечении 11 ч весь $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ расходуется, очевидно, вступая в реакцию (остается один пик 2070 cm^{-1} в карбонильной области (рис. 2, кривая 3)). В полученном полистирольном кобальтсодержащем комплексе (рис. 2, кривая 4) присутствуют только две полосы — 1904 и 1984 cm^{-1} .

Следует отметить, что кроме циклогексана в качестве растворителя в реакциях $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с макромолекулярными лигандами использовали абсолютные декалин и гексан. При этом, например, ведение процесса в декалине в случае использования олигофениленовой матрицы с донорными метильными группами не приводит к существенному изменению выхода полимера и содержания в нем металла в сравнении с аналогичным ведением процесса в циклогексане (выход ~60%, 15,8% Co).

Между тем в случае проведения реакции в гексане (на примере полистирола) наблюдается образование нерастворимых продуктов с выходом до 93%, с содержанием кобальта лишь 6%, что может соответствовать одному фрагменту $\sim\text{Co}(\text{CO})_3$ — на 6 элементарных звеньев полимерной матрицы.

В данном случае $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, по-видимому, проявляет меньшую активность, ибо только 18% его участвуют во взаимодействии, и даже увеличение продолжительности реакции до 17 ч не способствует получению продуктов с высоким содержанием металла.

Все синтезированные кобальтсодержащие полимеры в отличие от исходных термопластичных матриц, по данным термомеханического анализа, имеют вид типично сшитых продуктов. Как и следовало ожидать, в условиях

динамического ТГА на воздухе полученные продукты начинают разлагаться уже при 50°. Синтезированные кобальтсодержащие макрокомплексы на основе полистирола способны катализировать реакции полимеризации алленов. Макромолекулярные комплексы на основе олигофенилена имеют удельное электрическое сопротивление $\rho = 3 \cdot 10^5$ Ом·м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pittman C. U., Grube P. L.//J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 379.
2. Pittman C. U., Patterson W. J.//J. Polym. Sci. A-1. 1975. V. 13. № 1. P. 39.
3. Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Кононенко Н. Э.//Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1304.
4. Bor G., Sbrignadello G., Marcati F.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 46. № 2. P. 357.
5. Каганович В. С., Рыбинская М. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 2. С. 441.
6. Pittman C. U.//Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1982. V. 23. № 2. P. 73.
7. Pittman C. U.//Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 237.
8. Касан Ю. Б., Корнеева Г. А., Буткова О. Л., Шишкова М. В., Башкиров А. Н.//Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 6. С. 868.
9. Yasuda H.//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979. V. 52. № 7. P. 2036.
10. Hieber W., Freyer W.//Chem. Ber. 1958. B. 91. № 6. S. 1230.
11. Вдовина Л. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1972.
12. Леонова Е. В., Сюндюкова В. Х.//Методы элементоорганической химии (кобальт, никель, платиновые металлы)/Под ред. Несмейнова А. Н. М., 1974. С. 84.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
12.02.92

V. A. Sergeev, L. I. Vdovina, N. E. Kononenko,
E. Ye. Said-Galiev, L. N. Nikitin

MACROMOLECULAR AROMATIC COBALT COMPLEXES

Summary

Macromolecular π -complexes of cobalt on the base of dicobaltcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and oligomers and polymers containing phenyl nuclei have been prepared. Some conditions of synthesis of cobalt-containing high-molecular compounds were studied.