

УДК 541.64:546.711

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $Mn_2(CO)_{10}$ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ПОЛИ- $\alpha$ -ДИКЕТОНАМИ<sup>1</sup>

© 1995 г. М. В. Серегина, Л. М. Бронштейн, Н. Е. Брандукова, Я. С. Выгодский,  
М. Г. Езерницкая, Б. В. Локшин, И. М. Яновская, Б. Л. Туманский, П. М. Валецкий

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

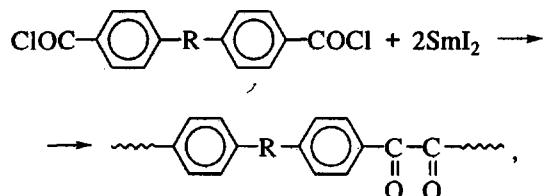
Поступила в редакцию 16.11.94 г.

Исследованы фотохимические реакции  $Mn_2(CO)_{10}$  с ароматическими поли- $\alpha$ -дикетонами в N-метилпирролидоне и ТГФ. Синтезированы новые Mn-содержащие полимеры и изучено их строение. Установлено, что  $\alpha$ -дикетонные группы полимера координированы с  $Mn(CO)_3$ -фрагментами. Полученные комплексы устойчивы на воздухе в течение нескольких недель и теряют окись углерода при 160°C.

Взаимодействие биядерных карбонилов металлов, в частности  $Mn_2(CO)_{10}$ , с различными органическими соединениями открывает широкие возможности для синтеза новых металлоорганических соединений, обладающих катализитическими свойствами. Известно, например, применение комплексов марганца в качестве катализаторов полимеризации [1], гидрирования [2] и других реакций.

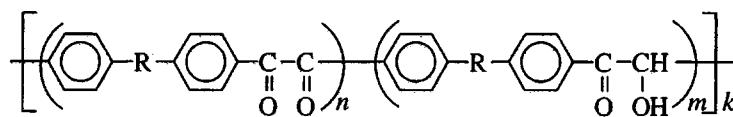
В настоящей работе изучено взаимодействие карбонила марганца с поли- $\alpha$ -дикетонами [3] – новыми тепло- и термостойкими полимерами, синтезированными взаимодействием хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот (4,4'-дифенилоксид- и 4,4'-дифенил-2,2-гексафторпропандикарбоновой кислоты) с  $SmI_2$  в ТГФ при

комнатной температуре в течение 15 - 25 мин в среде аргона



где  $R = -O-, -C(CF_3)_2-$ .

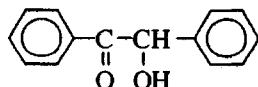
Поскольку йодистый самарий является сильным восстановителем, в ходе реакции имеет место частичное восстановление образующихся  $\alpha$ -дикетонных групп в  $\alpha$ -гидроксикетонные, и образующийся полимер имеет следующее строение:



простейшее соединение, моделирующее звенья полигидроксикетонов, не реагирует с *o*-фенилендиамином.

По аналогии с описанными в литературе реакциями карбонилов марганца, рения и ряда других комплексов металлов с *o*-хинонами и  $\alpha$ -дикетонами [4 - 7] взаимодействие карбонила марганца с поли- $\alpha$ -дикетоном осуществлялось при УФ-облучении.

Для этой цели раствор 0.2 г поли- $\alpha$ -дикетона ( $0.9 \times 10^{-3}$  моль) и 0.18 г  $Mn_2(CO)_{10}$  ( $0.45 \times 10^{-3}$  моль) в 10 мл МП подвергали УФ-облучению в течение 3 - 5 ч в среде чистого аргона. По окончании реакции раствор отфильтровывали и осаждали обескислороженным метанолом. Полученный осадок отфильтровывали, промывали также



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4317) и Международного научного фонда (грант M3U000).

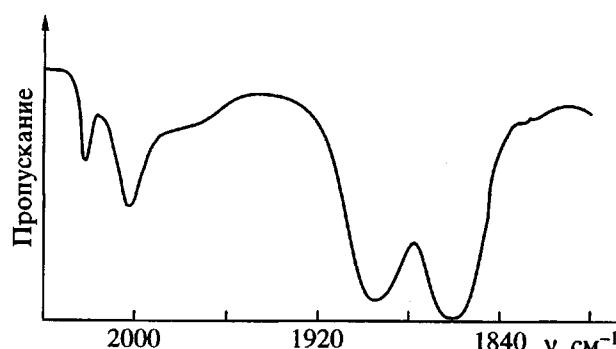
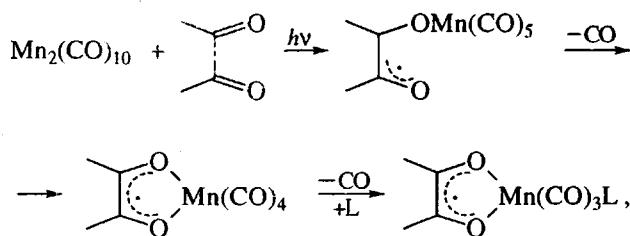


Рис. 1. ИК-спектр реакционного раствора поли- $\alpha$ -дикетона на основе 4,4'-дифенилоксидкарбоновой кислоты после трехчасового облучения с  $Mn_2(CO)_{10}$  в МП в области 2080 - 1800 см<sup>-1</sup>.

обескислороженным метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре.

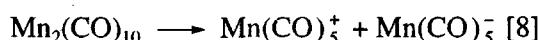
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным, механизм фотораспада  $Mn_2(CO)_{10}$  зависит от природы растворителя. В неполярных растворителях фотолиз приводит к образованию Mn-центрированных радикалов, присоединяющихся к  $\alpha$ -дикетонам или *o*-хинонам с образованием стабильных paramagnитных комплексов, в которых группа CO может быть легко замещена на донорный лиганд [7].

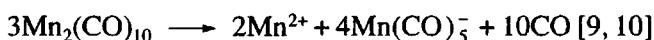


где L — донорный лиганд.

В полярных растворителях облучение растворов  $Mn_2(CO)_{10}$  приводит к гетеролизу связи Mn—Mn, который может протекать следующим образом:



или

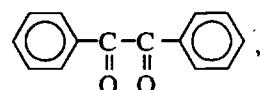


При этом карбонильные группы в катионе могут замещаться молекулами растворителя (ТГФ, ДМФА и т.д.) с образованием катионных комплексов [8].

Представляло интерес исследовать фотохимические превращения  $Mn_2(CO)_{10}$  в присутствии поли- $\alpha$ -дикетона, который, с одной стороны, мог бы присоединять Mn-центрированные радикалы по аналогии с низкомолекулярными  $\alpha$ -дикетонами [7], а, с другой, — выступать в роли лиганда при

образовании координационных соединений. Поскольку поли- $\alpha$ -дикетоны хорошо растворимы только в МП, а полимеры с 2,2-гексафторпропановыми группами в цепи и в ТГФ, фотохимические реакции были изучены в упомянутых выше растворителях методами ИК-спектроскопии и ЭПР.

ИК-спектр реакционного раствора поли- $\alpha$ -дикетона на основе 4,4'-дифенилоксидкарбоновой кислоты после облучения содержит две интенсивные полосы при 1863 и 1896 см<sup>-1</sup>, которые в соответствии с литературными данными можно приписать фрагменту  $Mn(CO)_5^-$  [11], а также слабые полосы 2045, 2007 и 1982 см<sup>-1</sup>, которые принадлежат непрореагировавшему  $Mn_2(CO)_{10}$  (рис. 1). Однако, как оказалось, этот спектр абсолютно идентичен спектру раствора  $Mn_2(CO)_{10}$  в МП после облучения, т.е. в отсутствие  $\alpha$ -дикетонов также образуются марганец-пентакарбонильные анионы. Гетеролитический механизм протекания реакции подтверждается также данными ЭПР-спектроскопии. Облучение раствора поли- $\alpha$ -дикетона с  $Mn_2(CO)_{10}$  в МП в резонаторе ЭПР-спектрометра приводит к образованию интенсивного мультиплета из шести линий с параметрами, характерными для соединений  $Mn^{2+}$ . Подобные ЭПР-спектры были получены при облучении растворов  $Mn_2(CO)_{10}$  в МП и бензила



соединения моделирующего строение поли- $\alpha$ -дикетонов, с  $Mn_2(CO)_{10}$  в том же растворителе. Сигнал ЭПР парамагнитного комплекса не регистрируется, что свидетельствует об отсутствии гомолиза связи Mn—Mn в данных системах. Предполагают [8], что облучение  $Mn_2(CO)_{10}$  в координирующих растворителях (пиридин, ДМСО, ДМФА и других) приводит к образованию комплексов типа  $[MnL_6]^{2+}[Mn(CO)_5]^-$  (L — молекула МП).

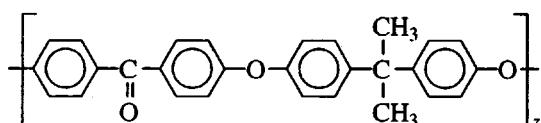
Низкая концентрация поли- $\alpha$ -дикетонов в растворе по сравнению с МП (2 г/дл) не позволяет наблюдать изменения в ИК-спектре, обусловленные образованием комплексов с  $\alpha$ -дикетонным фрагментом. При выдерживании реакционного раствора в течение нескольких часов происходит ослабление полос в ИК-спектре при 1863 и 1896 см<sup>-1</sup> и появление новых слабых полос при 1905 и 2018 см<sup>-1</sup>, которые в соответствии с интенсивностью и формой могут быть приписаны фрагменту  $Mn(CO)_3$  симметрии  $C_{3v}$  [12]. При этом сигнал в ЭПР-спектре реакционного раствора при выдерживании его на воздухе ослабляется и исчезает. Следовательно, можно предположить, что на воздухе анионные комплексы разрушаются и

образуются соединения, в которых марганец нульвалентен.

После осаждения реакционного раствора полимера метанолом, промывания и сушки был получен твердый полимер желтого цвета, содержание Mn в котором в зависимости от условий реакции составляет 5 - 8 мас. %, что соответствует степени комплексообразования 26 - 50%. По данным ЭПР выделенный полимер диамагнитен.

Полученные комплексы хорошо растворимы в тех же растворителях, что и исходный поли- $\alpha$ -дикетон, следовательно, комплексообразование не приводит к спшиванию полимеров. Хорошая растворимость продукта взаимодействия  $Mn_2(CO)_{10}$  с МП в метаноле обеспечивает его полное удаление из полимера. ИК-спектр осажденного полимера содержит в области  $\nu(CO)$  две полосы при 1905 и 2018  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к трикарбонильному фрагменту симметрии  $C_{3v}$ . Из сравнения ИК-спектров исходного и Mn-содержащего поли- $\alpha$ -дикетонов (рис. 2) видно также, что в случае металлокомплексного полимера наблюдается ослабление полосы при 1673  $\text{cm}^{-1}$ , ответственной за колебания группы  $C=O$   $\alpha$ -дикетонного фрагмента и появление новой полосы при 1548  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащей, по-видимому, координированной группе  $C=O$  (смещение в низкочастотную область на 125  $\text{cm}^{-1}$  характерно для координации по группе  $C=O$ ). Интересно отметить, что интенсивность новой полосы зависит от степени комплексообразования и соответственно растет при увеличении последней.

Участие в комплексообразовании с карбонилом марганца именно дикетонного фрагмента, а не изолированных карбонильных групп в гидроксикетонных фрагментах, было доказано при попытке осуществить аналогичную реакцию с полиэфиркетоном строения



в качестве полимерной матрицы. ИК-спектр полученных полимеров не содержит полос, ответственных за колебания карбонильных лигандов. По

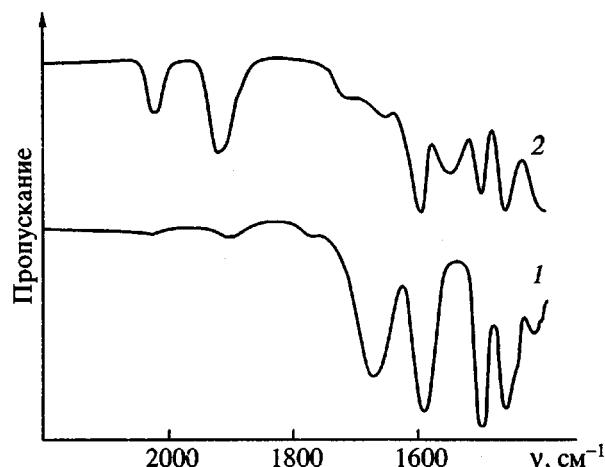
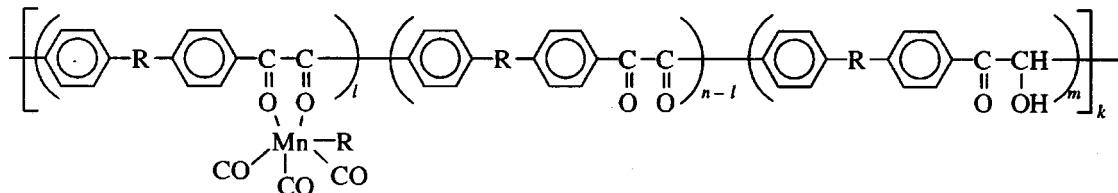


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и Mn-содержащего поли- $\alpha$ -дикетона (2) в области 2200 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

данным элементного анализа, выделенный полиэфиркетон не содержит Mn.

Таким образом, на основании полученных данных можно предположить, что в результате гетеролиза молекулы  $Mn_2(CO)_{10}$  (или гомолиза с последующей окислительно-восстановительной реакцией между радикалами [13]) в растворе образуются катионно-анионные комплексы с МП  $[MnL_6]^{2+}[Mn(CO)_5]^-$ , дающие мультиплет из шести линий в ЭПР-спектре и полосы при 1863 и 1896  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре. Эти соединения неустойчивы и при хранении или осаждении полимера метанолом они разрушаются. В присутствии поли- $\alpha$ -дикетонов образуются комплексы, в которых Mn нульвалентен и связан с тремя молекулами окси углерода, а также координирован с двумя карбонильными группами  $C=O$   $\alpha$ -дикетонного фрагмента. Для образования стабильного шестикоординационного 18-электронного комплекса Mn должен присоединить еще один однозарядный лиганд R. Поскольку, по данным элементного анализа, на каждый атом Mn в полимере приходится один атом N, можно предположить, что R - радикал, генерированный из МП. Ниже представлена предполагаемая структура образующегося полимера.



Полученные Mn-карбонильные поли- $\alpha$ -дикетоны стабильны на воздухе в течение нескольких недель. Изучение термических превращений Mn-карбонильного поли- $\alpha$ -дикетона, содержаще-

го 5.78 мас. % Mn, методами ТГА и ИК-спектроскопии показало, что в Mn-содержащем полимере при 160°C наблюдаются потери в весе, которые (судя по данным ИК-спектроскопии) связаны

с разложением карбонильных комплексов. Установлено, что присутствие Mn в поли- $\alpha$ -дикетоне снижает температуру начала разложения полимера (как в аргоне, так и на воздухе) с 480 (исходный поли- $\alpha$ -дикетон) до 420°C.

При изучении комплексообразования поли- $\alpha$ -дикетона и бензила с  $Mn_2(CO)_{10}$  в МП были обнаружены интересные изменения окраски реакционных растворов. Так, через 20 - 30 мин после начала облучения реакционный раствор изменял окраску от желтой до изумрудной.

Нами установлено, что в экспериментах с  $\alpha$ -дикетонами (поли- $\alpha$ -дикетон или бензил) дегазация раствора (удаление CO) не оказывает влияния на его окраску. Однако под действием кислорода воздуха происходит резкое изменение окраски раствора до светло-желтой, а последующая дегазация или выдерживание без доступа воздуха (после непродолжительного контакта с воздухом) приводит к восстановлению изумрудной окраски. Спектры ЭПР изумрудного и желтого раствора (снятого сразу после продувания воздухом) идентичны и содержат характерный для  $Mn^{2+}$  мультиплет из шести линий [8]. Однако подобный спектр был получен также в отсутствие  $\alpha$ -дикетона при облучении карбонила марганца в растворе МП, что не позволяет рассматривать ЭПР-спектры реакционных растворов для характеристики продуктов взаимодействия поли- $\alpha$ -дикетона с  $Mn_2(CO)_{10}$ .

С другой стороны, координирующий растворитель несомненно участвует в образовании интермедиатов в растворе, так как если в МП раствор имеет зеленую окраску, то в ТГФ – красно-желтую. Как и в случае МП, взаимодействие реакционного раствора поли- $\alpha$ -дикетона и  $Mn_2(CO)_{10}$  в ТГФ с кислородом воздуха приводит к переходу от красно-желтой окраски к светло-желтой; дегазация же снова ведет к восстановлению красно-желтой окраски. Интересно отметить, что осаждение изумрудного раствора полимера после реакции метанолом вызывает немедленное изменение окраски раствора и полимера до светло-желтой. Можно предположить, что изменение окраски связано с разрушением

интермедиатов (например, зеленых катионно-анионных комплексов с полимером) под действием кислорода воздуха. Восстановление окраски при недостатке кислорода объясняется обратимостью процесса.

Таким образом, изучено комплексообразование  $Mn_2(CO)_{10}$  с ароматическими поли- $\alpha$ -дикетонами. Получены растворимые полимеры, содержащие 5 - 8 мас. % Mn. Установлено, что во взаимодействии с марганецкарбонильными фрагментами участвуют  $\alpha$ -дикетонные группы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Снегирев А.П., Ржехина Е.К., Белогородская К.В., Овакимян Э.В. // Пласт. массы. 1989. № 11. С. 25.
2. Shull L.S., Muetterties E.L. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 8. P. 2148.
3. Vygodskii Yu.S., Brandukova N.E. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 403.
4. Туманский Б.Л., Сарбасов К., Соловьевников С.П., Бубнов Н.Н., Прокофьев А.И., Кабачник М.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 3. С. 611.
5. Сарбасов К., Туманский Б.Л., Соловьевников С.П., Бубнов Н.Н., Прокофьев А.И., Курыкин М.А., Кабачник М.И. // Физ. химия. 1982. № 11. С. 1570.
6. Сарбасов К., Туманский Б.Л., Соловьевников С.П., Бубнов Н.Н., Прокофьев А.И., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. 1982. № 3. С. 550.
7. Alberti A., Camaggi C.M. // J. Organomet. Chem. 1979. V. 181. № 2. P. 355.
8. Allen D.M., Cox A., Kemp T.J., Sultana O., Pitts R.B. // J. Chem. Soc. Dalton. 1976. № 13. P. 1189.
9. Nicholson B.K. // Organomet. Chem. 1979. V. 169. № 2. P. 185.
10. Hudson A., Lappert M.F., Macquitty J.J., Nicholson B.K., Zainal H., Luckhurst G.R., Zannoni C., Bratt S.W., Symons M.C.R. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 110. № 1. P. C5.
11. Edgell W.F., Huff J., Thomas J., Lehman H., Angell C., Asato G. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 5. P. 1254.
12. Creber K.A.M., Wan C. and J.K.S. // Can. J. Chem. 1983. V. 61. № 5. P. 1017.
13. Hudson A., Lappert M.F., Nicolson B.K. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 92. № 1. P. C11.

## A Study of the Reaction of $Mn_2(CO)_{10}$ with Aromatic Poly( $\alpha$ -diketone)s

M. V. Seregina, L. M. Bronshtein, N. E. Brandukova, Ya. S. Vygodskii, M. G. Ezernitskaya, B. V. Lokshin, I. M. Yanovskaya, B. L. Tumanskii, and P. M. Valetskii

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russia Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – Photochemical reactions of  $Mn_2(CO)_{10}$  with aromatic poly( $\alpha$ -diketone)s were studied in *N*-methylpyrrolidone and THF. New Mn-containing polymers were synthesized and their structure was studied. It was found that  $\alpha$ -diketone groups of the polymer are coordinated to  $Mn(CO)_3$  fragments. The prepared complexes are stable in air for several weeks and release carbon oxide at 160°C.