

УДК 541.64:546.831

СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1996 г. О. А. Платонова, М. В. Серегина, Л. М. Бронштейн, П. М. Валецкий,
М. Г. Езерницкая, И. М. Яновская, Я. С. Выгодский, Н. Е. Брандукова

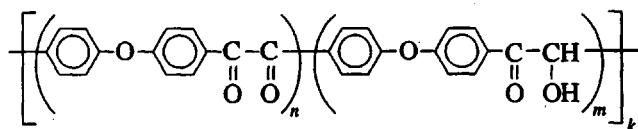
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.12.95 г.

Изучено взаимодействие цирконоцендиоксидом Cp_2ZrCl_2 с ароматическими полимерами, содержащими α -дикетонные и α -гидроксикетонные фрагменты. На примере реакций Cp_2ZrCl_2 с бензилом и бензоином, моделирующих α -дикетонные и α -гидроксикетонные фрагменты, установлено, что цирконоцендиоксид реагирует только с гидроксикетонными группами полимера как за счет взаимодействия с группой OH, так и в результате координации Zr с кетогруппой. Синтезированные полимеры являются достаточно стабильными и могут оказаться перспективными катализаторами ряда органических реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что низкомолекулярные соединения Zr проявляют катализическую активность в реакциях гидрирования, гидросилилирования, димеризации и полимеризации [1–3]. Ранее нами было изучено взаимодействие олефиновых групп ПБ с цирконоцендигидридом Cp_2ZrH_2 и цирконоцендигидрофторидом $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}$ и синтезированы новые Zr-содержащие полимеры со связью Zr–C [4]. Однако эти полимеры оказались чрезвычайно чувствительны к воздуху и влаге, что существенно ограничивало возможности их дальнейшего применения. Для получения более стабильных Zr-содержащих полимеров со связью Zr–O в настоящей работе исследовано взаимодействие цирконоцендиоксида с новыми ароматическими полимерами (ПДГК), полученными взаимодействием хлорангидрида 4,4'-difенилоксидикарбоновой кислоты с SmI_2 в тетрагидрофуране [5] и содержащими α -дикетонные и α -гидроксикетонные (72 и 28%, соответственно, по данным ЯМР-спектроскопии) фрагменты



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Zr-содержащих полимеров был разработан по аналогии с методами получения низкомолекулярных β -дикетонных комплексов циркония [6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08193).

Cp_2ZrCl_2 ("Aldrich", 98%-ной чистоты) перекристаллизовывали из бензола, бензил ("Aldrich", 98%-ной чистоты) и бензоин ("Aldrich", 98%-ной чистоты) из смеси метанол : вода = 9 : 1. Триэтиламин обрабатывали хлористым бензоилом; фильтрат кипятили над Na в течение 3 ч и дважды перегоняли над Na. Бензол очищали последовательными перегонками над натрием и LiAlH_4 (дважды). N-Метилпирролидон (МП) сушили над P_2O_5 в течение 2 суток и перегоняли при пониженном давлении при 86°C.

Получение Zr-содержащего полимера

0.1 г (4.42×10^{-4} моля) ПДГК растворяли в 40 мл МП. К полученному раствору добавляли 0.065 г (2.2×10^{-4} моля) Cp_2ZrCl_2 (при мольном соотношении ПДГК : Cp_2ZrCl_2 = 2 : 1) или 0.2580 г (8.8×10^{-4} моля) Cp_2ZrCl_2 (при мольном соотношении ПДГК : Cp_2ZrCl_2 = 1 : 2). Расчет мольного соотношения реагентов вели на гидроксикетонные звенья. Реакцию проводили как при комнатной температуре, так и при 50°C. После растворения Cp_2ZrCl_2 в реакционную смесь вводили триэтиламин в количестве 2.5 моля на 1 моль Cp_2ZrCl_2 . По окончании реакции реакционную смесь фильтровали для удаления солянокислого триэтиламина (выход солянокислого триэтиламина ~93.3 мас. %) и осаждали обескислороженным абсолютированным спиртом. Осадок полимера отфильтровывали, промывали абсолютированным этанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 12 ч. Найдено, %: C 61.21; H 3.90; Zr 12.97; N 1.87.

Получение продуктов взаимодействия Cp_2ZrCl_2 и бензоина в бензole (соединение I) и в МП (соединение II)

0.4340 г (1.48×10^{-3} моля) Cp_2ZrCl_2 и 1.0 г (4.4×10^{-3} моля) бензоина растворяли в 50 мл растворителя (бензол для соединения I и МП для соединения II). После растворения компонентов в раствор вводили 0.51 мл триэтиламина (2.5 моля на 1 моль Cp_2ZrCl_2). Реакцию вели при комнатной температуре в течение 6 ч. Затем солянокислый триэтиламин отфильтровывали (выход 94.4 мас. %), фильтрат упаривали в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир = 1 : 2 (об. %). Найдено, %: C 68.44; H 4.50; Zr 13.00 для соединения I и C 48.67; H 4.61; Zr 23.17; N 4.20 для соединения II. Соединения I и II не плавятся и разлагаются при 245 и 270°C соответственно.

Взаимодействие бензила с Cp_2ZrCl_2

0.652 г (2.23×10^{-3} моля) Cp_2ZrCl_2 и 1.0 г (4.46×10^{-3} моля) бензила растворяли в 55 мл бензола при комнатной температуре и добавляли 0.77 мл (5.58×10^{-3} моля) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Солянокислый триэтиламин не образовывался. Реакционный раствор упаривали в вакууме и остаток последовательно перекристаллизовывали из бензола и смеси метанол : вода = 9 : 1 (по объему). Получены два осадка с количественным выходом, имеющие $T_{\text{пл}} = 243-244^\circ\text{C}$ (осадок 1 из бензола) и 94–95°C (осадок 2 из смеси метанол–воды). По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, осадки 1 и 2 представляют собой Cp_2ZrCl_2 и бензил соответственно.

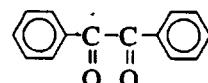
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный ПДГК – светло-желтый полимер, растворимый в МП. В результате взаимодействия Cp_2ZrCl_2 с ПДГК были получены полимеры желтого цвета, не растворимые в органических растворителях и содержащие 12–13 мас. % Zr. Установлено, что изменение температуры реакции от комнатной до 50°C, а также мольного соотношения полимер : Cp_2ZrCl_2 не влияют на степень комплексообразования. Состав Zr-содержащих полимеров в зависимости от времени реакции приведен ниже.

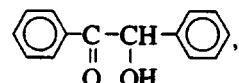
Время, ч	0.5	2.0	5.0
C, мас. %	62.08	61.21	61.83
H, мас. %	5.23	3.90	4.00
Zr, мас. %	9.97	12.97	12.77
N, мас. %	1.23	1.87	1.83

Видно, что максимальная степень комплексообразования достигается уже за 2 ч.

Поскольку исходный ПДГК содержит как α -дикетонные, так и α -гидроксикетонные фрагменты, для выяснения строения полученных комплексов было изучено взаимодействие Cp_2ZrCl_2 с бензилом



и с бензоином



которые являются модельными соединениями соответствующих α -дикетонных и α -гидроксикетонных фрагментов.

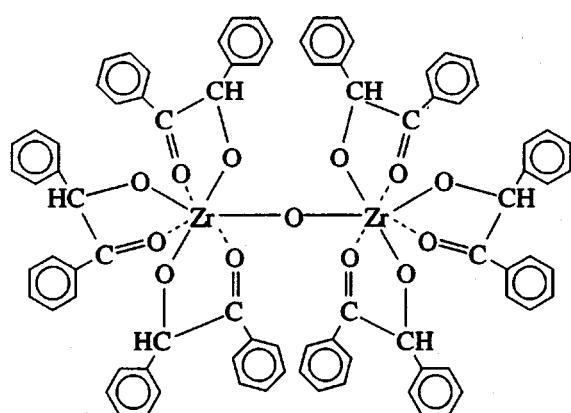
По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии было установлено, что бензил не взаимодействует с Cp_2ZrCl_2 . Из реакционной смеси с количественным выходом выделены исходные бензил и цирконоцендихлорид; солянокислый триэтиламин не образуется. Это свидетельствует о том, что α -дикетонный фрагмент полимера не участвует в комплексообразовании.

ИК-спектр соединения I, полученного при взаимодействии бензоина с Cp_2ZrCl_2 , существенно отличается от спектра исходного бензоина. В нем отсутствуют полосы колебаний гидроксильных групп при 3440 и 1263 cm^{-1} , полоса валентных колебаний групп CO смещается с 1679 до 1630 cm^{-1} . В спектре появляются также новые полосы при 730 и 742 cm^{-1} . Эти данные позволяют предположить, что атом Zr взаимодействует с группой OH, одновременно координируясь с группой CO по хелатному типу. Широкие полосы 730 и 742 cm^{-1} относятся, по-видимому, к колебанию Zr–O–Zr [7, 8].

Известно, что при взаимодействии β -дикетонов с цирконоцендихлоридом в зависимости от условий реакции образуются соединения типа $Cp_2Zr(B)_2$ и $Cp_2Zr(B)_3$ (B – β -дикетон), содержащие цикlopentadiенильные лиганды [6]. Поэтому представлялось целесообразным выяснить, присутствуют ли группы Cp в полученных нами соединениях I и II. Для этого был проведен щелочногидролиз продукта взаимодействия бензоина с Cp_2ZrCl_2 в присутствии $TlSO_4$ [9]. Если соединение содержит цикlopentadiенильные лиганды, щелочногидролиз в присутствии соли Tl должен привести к образованию $CpTl$. Однако методами ИК-спектроскопии и элементного анализа было показано, что в результате щелочного гидролиза соединений I и II, $CpTl$ не образуется.

Таким образом, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии позволяют предположить

образование комплекса I следующего строения:

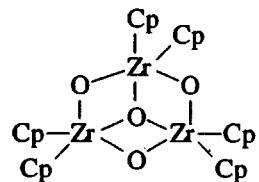


в котором бензоиновые лиганда, вероятно, расположены как в плоскости изображения, так и в перпендикулярной к нему. Вычисленные значения содержания элементов (С 68.76; Н 4.50; Zr 12.55%) для этого соединения хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными данными. Мы предполагаем, что образование такого цирконооксанового комплекса является стерически выгодным и может происходить даже в присутствии следов воды. Определение воды по Фишеру показало присутствие 0.023 мас.% воды в бензole после двукратной перегонки над LiAlH_4 , что достаточно для количественного образования цирконооксанового соединения. В пользу цирконооксановых структур свидетельствует также относительная стабильность соединения I: ИК-спектр этого соединения не меняется после его выдерживания на воздухе в течение 3 ч.

Однако, поскольку взаимодействие полимера с Cp_2ZrCl_2 можно осуществить только в МП, представлялось важным исследовать также модельную реакцию бензоина с Cp_2ZrCl_2 в этом растворителе, тем более, что донорные растворители способны координироваться с переходными металлами [10]. Продукт взаимодействия цирконоцендихлорида с бензоином в МП (соединение II) был выделен и перекристаллизован из смеси бензола с петролейным эфиром. ИК-спектр соединения II практически идентичен спектру соединения I, синтезированному в бензole, однако высокое содержание Zr и присутствие азота в образце не позволяет приписать соединению I структуру, приведенную выше. В соответствии с этими данными можно предположить присутствие МП в качестве лиганда и образование множественных цирконооксановых связей между атомами циркония, что должно значительно повышать содержание Zr в соединении.

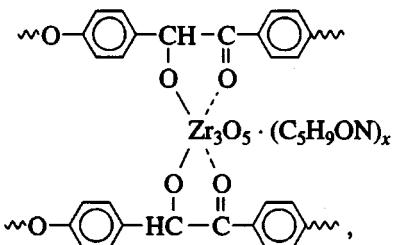
В недавней публикации Эркера [10] были описаны синтез и строение (кристаллографические

данные) соединения



Мы предполагаем, что в нашем случае благодаря взаимодействию следов воды в МП (около 0.05 мас.%) образуется комплекс, в котором 2 бензоиновых лиганда приходятся на 3 атома циркония, между которыми существуют кислородные мостики (аналогично кластеру, полученному Эркером) и МП входит в координационную сферу этого соединения. Таким образом, строение соединения II может быть представлено формулой $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CHOC}_6\text{H}_5]_2\text{Zr}_3\text{O}_5 \cdot (\text{C}_5\text{H}_9\text{ON})_4$. Для этой структуры вычислено, %: С 49.08; Н 4.94; Zr 23.51; N 4.77, что согласуется с данными элементного анализа. Попытка вырастить монокристалл для кристаллографического исследования потерпела неудачу, вероятно, вследствие несимметричности комплекса.

ИК-спектры цирконийсодержащих полимеров, к сожалению, менее информативны, чем спектры модельных соединений, и состоят из широких полос. Это обусловлено, вероятно, тем, что полимеры сшиваются и являются достаточно высокомолекулярными. С уверенностью можно сказать, что наряду с полосой непрореагировавших групп CO наблюдается также смещенная в низкочастотную область полоса координированных групп CO, и исчезает полоса при 3440 cm^{-1} , ответственная за колебания групп OH. Поэтому можно предположить, что взаимодействие цирконоцендихлорида с полимерами протекает аналогично взаимодействию с бензоином



что согласуется с данными элементного анализа. Из данных таблицы видно, что ~3 молекулы МП координируются с каждым комплексом циркония.

Изучение термических превращений Zr-содержащего ПДГК с 11.97 мас.% Zr методами ТГА и ДТА показало, что потери массы при 215°C (около 1.5%), сопровождающиеся слабым экзотермическим пиком на кривой ДТА, можно приписать разрушению комплекса с выделением МП, поскольку полимер, прогретый при 215°C в течение 1 ч, не содержит азота. Установлено, что присутствие Zr в полимере понижает температуру нача-

Данные элементного анализа для Zr-содержащих полимеров

Элемент	Найденное содержание элемента, %	Вычисленное содержание элемента (%) для полимеров, включающих в составное звено молекулы МП в количестве		
		1	2	3
Zr	12.97	12.80	12.24	11.72
C	61.21	61.20	61.20	61.15
H	3.90	3.58	3.73	4.04
N	1.87	1.29	1.86	2.38

ла разложения полимера с 480°C (исходный ПДГК) до 420°C (по данным ТГА и ДТА). Это можно объяснить катализирующим влиянием Zr на процессы деструкции полимера. Аналогичное явление наблюдали ранее при исследовании Mn-содержащих полимеров [11].

Таким образом, установлено, что взаимодействие α -гидроксикетонных фрагментов поли- α -дикетон- α -гидроксикетона с цирконоцендихлоридом ведет к образованию Zr-содержащих ароматических полимеров со связью Zr-O. Эти полимеры являются достаточно стабильными и могут оказаться перспективными катализаторами многих органических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володин А.М. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 179.
2. Kunieda T. // Tetrahedron. Lett. 1985. V. 26. № 16. P. 1977.
3. Takahashi T. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 22. P. 8564.
4. Баукова Е.Ю., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Стрункина Л.И., Михайлова О.М., Миначева М.Х., Шур В.Б. // Металлоорган. химия. 1992. Т. 5. № 6. С. 1386.
5. Vygodskii Y.S., Brandukova N.E. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 403.
6. Брайнина Э.М., Миначева М.Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 5. С. 1118.
7. Миначева М.Х., Федоров Л.А., Брайнина Э.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 11. С. 2645.
8. Брайнина Э.М., Дворянцева Г.Г., Фрейдлина Р.Х. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 6. С. 1375.
9. Meister H. // Angew. Chem. 1957. B. 69. S. 533.
10. Woittonnet F., Zablocka M., Igau A., Jaud J., Majoral J.-P., Schamberger J., Erker G., Werner S., Kruger C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 8. P. 823.
11. Серегина М.В., Бронштейн Л.М., Брандукова Н.Е., Выгодский Я.С., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Яновская И.М., Туманский Б.Л., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. Б: 1995. Т. 37. № 9. С. 1581.

Synthesis of New Zirconium-Containing Polymers

O. A. Platonova, M. V. Seregina, L. M. Bronshtein, P. M. Valetskii, M. G. Ezernitskaya,
I. M. Yanovskaya, Ya. S. Vygodskii, and N. E. Brandukova

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

Abstract—Reaction of zirconocene dichloride Cp_2ZrCl_2 with aromatic polymers bearing α -diketone and α -hydroxyketone fragments was studied. Using reactions of Cp_2ZrCl_2 with benzil and benzoin, which model α -diketone and α -hydroxyketone fragments, it was shown that zirconocene dichloride reacts only with hydroxyl groups of the polymer through both reaction with OH group and coordination of Zn to the keto group. The prepared polymers are rather stable and can show promise as catalysts for a number of organic reactions.