

УДК 541.572.5+541.64

ХИМИЯ

А. Д. ПОМОГАЙЛО, академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ,
Е. БАЙШИГАНОВ

КОЛЛЕКТИВНЫЙ ХАРАКТЕР ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В последнее время значительное внимание уделяется выяснению особенностей реакций макромолекулярных соединений по сравнению с их низкомолекулярными аналогами. Процессы комплексообразования в этом смысле предоставляют большие возможности для выяснения влияния макромолекулярной цепи на электронодонорные свойства функциональных групп (на степень переноса заряда в координационном центре), причем в некоторых случаях это удается облечь в форму количественных соотношений. Кроме того, комплексные соединения различных металлов с макромолекулярными лигандами находят широкое распространение в каталитической химии — в качестве катализаторов гидролиза и этерификации, гидратации и дегидратации, алкилирования, конденсации⁽¹⁾, полимеризации⁽²⁻⁴⁾.

С целью сопоставления и анализа некоторых свойств комплексных соединений $TiCl_4$, $VCl_4(MX_n)$ с полимерными лигандами (L), их мономерными и насыщенными аналогами, нами синтезированы серии соответствующих комплексов. При этом в качестве лигандов использованы карбоцепные полимеры и сополимеры из мономеров, содержащих функциональные группы, способные к комплексообразованию с MX_n , в частности, карбонильную (полиметилвинилкетон (ПМВК), сополимер метилвинилкетона (МВК) со стиролом (СМВКСт), карбонильную и сложноэфирную (поливинилацетат (ПВА), полиметилметакрилат (ПММА), сополимеры винилацетата (ВА) или метилметакрилата (ММА) со стиролом (СВАСт), (СММАСт)). Для получения комплексных соединений типа $L \cdot mMX_n$ исходные L получались свободнорадикальной полимеризацией или сополимеризацией по блочному или эмульсионному методу, многократно пересаждались из бензольных растворов метиловым спиртом и окончательно петролейным эфиром. Молекулярные веса полимеров составляли ПММА 152 000, ПВА 51 000, ПМВК $[\eta]=0,36$ (в дихлорэтано при 25°), состав (мол. %) и характеристические вязкости сополимеров со стиролом (M_1) (в бензоле при 25°) следующие: СММАСт 59 : 41, 0,47; СМВКСт 45 : 55, 1,96; СВАСт 97 : 3, 0,69. Нами разработаны⁽⁵⁾ два метода получения $L \cdot mMX_n$. Согласно одному из них подбирался селективный растворитель, в котором растворялись исходные компоненты — L и значительный избыток MX_n , а с помощью селективного осадителя выделялся лишь макромолекулярный комплекс (наиболее удобна для этих целей система дихлорэтан — гептан при различном соотношении компонентов). По второму методу аналогичные продукты образуются в осадке непосредственно при смешении бензольных или толуольных растворов MX_n и L. Чтобы предотвратить возможность побочных процессов, при получении $L \cdot mMX_n$ применялись разбавленные (0,1—0,5%) растворы исходных соединений; все операции — растворение компонентов, получение комплексов, их фильтрование, отмывку химически не связанных компонентов и высушивание проводились в инертной атмосфере. В аналогичных условиях для сравнения

Таблица 1

Некоторые характеристики комплексных соединений MX_n с макромолекулярными лигандами, их мономерными и насыщенными мономерными аналогами

Комплекс	Выход по L, %	Цвет	Т. пл. *, °C	Найдено **, %				Вычислено, %				Состав комплексов ***
				M	C	H	Cl	M	C	H	Cl	
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{MBK}$	94	Желтый	110—112	15,24	29,99	3,74	41,89	14,51	29,09	3,63	43,00	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{MЭK}$	92	»	95—97	19,26	19,03	2,76	53,84	18,31	18,39	3,01	54,19	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПМВК}$	96	Бежевый	128—130	11,31	35,72	4,10	34,80	12,00	36,00	4,50	35,50	$\text{TiCl}_4 \cdot 3\text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{СМВКСт}$	85	Кофейный	176—178	10,27	49,81	4,77	28,95	9,60	50,60	5,00	28,40	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{BA}$	88	Желто-коричнев.	55—58	17,53	19,77	2,78	49,89	16,55	20,65	2,75	48,96	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ЭA}$	93	Желтый	98—99	16,84	16,90	3,52	—	17,27	17,26	2,88	51,07	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПBA}$	87	»	140—142	13,05	31,46	4,79	35,71	12,31	30,77	4,10	36,41	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{D}$
$\text{VCl}_4 \cdot \text{BA}$	78	Темно-зеленый	131—135	18,11	—	—	47,77	17,41	—	—	48,46	$\text{VCl}_4 \cdot \text{D}$
$\text{VCl}_4 \cdot \text{ПBA}$	83	Красно-коричнев.	133—135	10,86	—	—	37,81	10,20	—	—	37,20	$\text{VCl}_4 \cdot 3\text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{MMA}$	88	Желтый	103—105	15,88	21,24	3,58	48,03	16,55	20,69	2,75	47,93	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{MЭИМК}$	90	Ярко-желтый	—	16,01	19,94	3,09	47,88	16,45	20,58	3,42	48,60	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПMMA}$	73	Желтый	150—152	10,82	35,91	5,33	29,70	9,80	36,73	4,90	28,98	$\text{TiCl}_4 \cdot 3\text{D}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{СMMAСт}$	72	»	145—146	7,80	56,75	5,32	19,88	6,96	57,47	5,67	20,63	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{D}$
$\text{VCl}_4 \cdot \text{MMA}$	83	Светло-зеленый	157—160	18,28	21,19	3,74	—	17,30	20,47	2,73	48,46	$\text{VCl}_4 \cdot 2\text{D}$
$\text{VCl}_4 \cdot \text{ПMMA}$	69	Светло-серый	123—126	5,70	45,96	6,66	17,79	6,43	45,50	6,05	18,14	$\text{VCl}_4 \cdot 6\text{D}$

* В запаянных капиллярах.

** Среднее из нескольких определений.

*** D — мономерное звено или группировка, содержащая карбонильную группу.

свойств L как лигандов синтезированы комплексные соединения MX_n с их мономерными (МВК, ВА и ММА) и насыщенными (метилэтилкетон (МЭК), этилацетат (ЭА), метиловый эфир изомасляной кислоты (МЭИМК)) аналогами. Некоторые характеристики полученных комплексов приведены в табл. 1.

Как известно, для TiCl_4 и VCl_4 с карбонильными соединениями наиболее характерны комплексы состава $\text{MX}_n \cdot \text{D}$ (конфигурация $+4d^0$) пространственная структура — тригональная пирамида или бипирамида и $+4(d^1)$, пространственная структура — тетрагональная пирамида соответственно) или $\text{MX}_n \cdot 2\text{D}$ ($+4(d^0)$ и $+4(d^1)$ — октаэдр). Действительно, мономерные и насыщенные аналоги образуют с MX_n комплексные соединения обычного состава, в то время как состав комплексных соединений с макромолекулярными лигандами нетривиален. Это может быть следствием, по крайней мере, двух причин.

Во-первых, незавершенности реакции по стерическим причинам, в связи с чем при комплексобразовании реализуются не все потенциально возможные центры координации внутри макромолекулярных цепей. Этому могут в значительной степени способствовать и конформационные изменения в макромолекулах, происходящие под влиянием MX_n . Во-вторых, даже в самых разбавленных растворах нельзя исключить возможности взаимодействия MX_n с группами $\text{C}=\text{O}$, принадлежащими к фрагментам различных цепей (по типу сшивания макромолекул атомами металла — комплексобразователя). Так, сопоставление относительных интенсивностей в и.-к. спектрах координированных ($\nu^*_{\text{C}=\text{O}}$) и некоординированных ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) карбонильных групп свидетельствует, что в комплексе $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПММА}$ их соотношение составляет 2 : 1, поэтому предполагаемая структура этого комплекса может быть представлена $[\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{D}]_2$. По тем же соображениям структура комплекса $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПВА}$ представляет собой $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{D}]_2$. В комплексе необычного состава $\text{VCl}_4 \cdot \text{ПММА}$ интенсивность $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ значительно выше, чем интенсивность $\nu^*_{\text{C}=\text{O}}$. Разумеется, эти наблюдения носят лишь оценочный характер, так как сопоставление интегральных интенсивностей $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ и $\nu^*_{\text{C}=\text{O}}$ требует более детального анализа. Следует также отметить, что комплексные соединения состава $\text{MX}_n \cdot \text{D}$ в случае низкомолекулярных лигандов практически всегда димерны с координационным числом Ti или V равным 6. Для макромолекулярных лигандов образование биядерных комплексов менее вероятно из-за относительно жесткой фиксации реакционного центра.

Как и с низкомолекулярными (мономерными и насыщенными) аналогами, комплексобразование MX_n с L сопровождается, наряду с понижением частот валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -групп, повышением частот валентных колебаний сложноэфирных $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -группировок, неизменным положением частот валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связи мономеров, а также понижением частот валентных колебаний $\text{M}-\text{Cl}$ -связей (например, в случае комплексов TiCl_4 с L $\nu_{\text{Ti}-\text{Cl}}$ понижается с 492 до 412–415 cm^{-1}). Обращает на себя внимание (табл. 2) тот факт, что смещения частот валентных колебаний карбонильной группы ($\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}$) в полимерных и мономерных лигандах при образовании комплексов с MX_n существенно различаются

Таблица 2

Сопоставление частот валентных колебаний (cm^{-1}) карбонильных групп в свободных ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) и комплексно-связанных ($\nu^*_{\text{C}=\text{O}}$) макромолекулярных лигандах и их мономерных аналогах

Комплекс	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu^*_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\Delta\text{C}=\text{O}}$	$\delta\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}$
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПМВК}$	1710	1660	50	—
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{МВК}$	1697	1645	52	2
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{МЭК}$	1721	1643	78	28
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{СМВКСг}$	1716	1660	56	6
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПВА}$	1745	1675	70	—
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ВА}$	1764	1660	104	34
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ЭА}$	1740	1615	125	55
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ПММА}$	1740	1650	90	—
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{ММА}$	1728	1596	132	42
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{МЭИМК}$	1747	1633	114	24
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{СММАСг}$	1730	1605	125	35
$\text{VCl}_4 \cdot \text{ПММА}$	1740	1660	80	—
$\text{VCl}_4 \cdot \text{ММА}$	1728	1620	108	28

(на величину $\delta\Delta\nu_{C=O}=24-55\text{ см}^{-1}$). Высокая чувствительность группы $C=O$ к донорно-акцепторному взаимодействию с MX_n общеизвестна.

Более того, величина $\Delta\nu_{C=O}$ часто служит относительной мерой акцепторных свойств MX_n . Поэтому можно полагать, что в комплексах одноптипно построенных доноров с одним и тем же акцептором (например, с $TiCl_4$) величина $\Delta\nu_{C=O}$ выражает количественную сторону влияния окружения карбонильных групп на их донорные свойства, уменьшающиеся для рассматриваемых лигандов в ряду насыщенный аналог <мономер><L. Такое понижение донорных свойств группы $C=O$ полимерных лигандов мы назвали ⁽²⁾ «эффектом полимерной цепи». Оно может быть результатом частичной делокализации неподеленной пары электронов карбонильной группы (возможно, по типу электронных смещений, вызванных частичным сопряжением между электронами простых углерод-углеродных связей и электронами карбонильной группы ⁽⁶⁾), а процесс комплексообразования в этом случае носит коллективный характер. Не исключено также, что ослабление основности карбонильных групп макромолекулярных лигандов по сравнению с их мономерными и насыщенными аналогами обусловлено взаимным влиянием соседних $C=O$ -групп в L, которое, в свою очередь, может происходить по меж- и внутримолекулярному механизму, при этом в обоих случаях изменяется их дипольный момент. Подтверждением этому может служить тот факт, что в комплексах MX_n с сополимерами стирольные звенья выполняют функции инертных разбавителей карбонильных групп и донорная способность последних восстанавливается (табл. 2). Подобные же закономерности мы наблюдали и для других функциональных групп, например $-C\equiv N$.

В заключение следует отметить, что полимерный эффект электронодонорного характера обнаружен недавно ⁽⁷⁾ спектрофотометрическим методом при изучении комплексов с переносом заряда между поли-N,N-диметил-n-аминостиролом, сополимером N,N-диметил-n-аминостирола со стиролом и мономерным аналогом N,N-диметилтолуидином с акцепторами электронов: малеиновым ангидридом, хлоранилом, тринитротолуолом и J_2 , а также на примере комплексообразования поли-N-винилкарбазола, его насыщенного мономерного аналога N-этилкарбазола с акцепторами электронов: тетрацианэтиленом, хлоранилом, 1,3,5-тринитробензолом ⁽⁸⁾ и с 2,4,7-тринитро-9-флуореном ⁽⁹⁾. Наконец, можно полагать, что полимерный эффект в макромолекулярных акцепторах должен приводить к увеличению их акцепторных свойств. Действительно, при комплексообразовании малеинового ангидрида с третичными аминами его акцепторная способность усиливается в случае сополимера стирола с винилацетатом ⁽¹⁰⁾.

Авторы выражают благодарность И. Д. Леонову и У. А. Мамбетову за помощь в работе.

Институт химии нефти и природных солей
Академии наук КазССР
Гурьев

Поступило
26 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Л. Давыдова, И. А. Платэ, В. А. Каргин, Усп. хим., т. 37, 2223 (1968).
² Е. Байшиганов, А. Д. Помогайло и др., В сборн. Комплексная переработка мангыш-
лакской нефти, Алма-Ата, 1972, стр. 139. ³ А. Д. Помогайло, Е. Байшиганов и др.,
Авт. свид. СССР № 395407; Бюлл. изобр., № 35 (1973). ⁴ Е. Байшиганов, А. Д. По-
могайло и др., Матер. II Республиканской научно-технич. конфер. по нефтехимии,
Алма-Ата, 1971, стр. 24. ⁵ А. Д. Помогайло, Е. Байшиганов и др., Авт. свид. СССР
№ 420330; Бюлл. изобр., № 41 (1974). ⁶ К. К. Ингольд, Механизм реакций и строе-
ние органических соединений, ИЛ, 1959. ⁷ Iwatsuki Shouji, Arai Kiyotaka, J. Poly-
mer Sci., Polym. Chem. Ed., v. 10, 3329 (1972). ⁸ H. Boudevska, G. Velinov, I. Tchob-
banova, Makromol. Chem., 172, 107 (1973). ⁹ G. Weiser, H. Seki, IBM J. Res. and De-
velop., v. 16, 598 (1972). ¹⁰ Е. Ф. Панзин, И. И. Светлова, Высокомолек. соед., Б15,
522 (1973).