

УДК 541.64:546.86

ОЛИГОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ И ХРОМА

© 1994 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Н. Э. Кононенко,
Э. Е. Саид-Галиев, Л. Н. Никитин

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

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

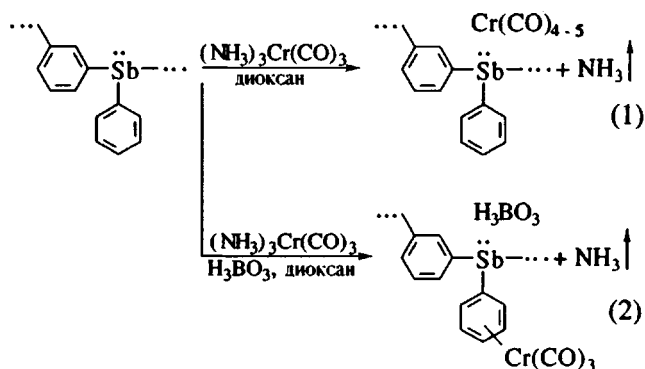
Исследовано взаимодействие трехвалентной сурьмы в основной цепи ароматических олигомеров с триаминхромтрикарбонилем – $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$. Получены и охарактеризованы олигомерные комплексы сурьмы и хрома.

В настоящее время значительное внимание привлекают соединения, имеющие в своем составе связь металл–металл, принадлежащую атомам как одного, так и разных элементов. В качестве примера можно привести σ - и π -комплексы сурьмы на основе трифенилсурьмы (Ph_3Sb) и $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [1].

В этой связи нам представлялось интересным получить биметаллические макромолекулярные комплексы из сурьмяносодержащих олигоариленов [2] и карбонил хрома, в частности $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$; такие комплексы в литературе неизвестны.

Процесс взаимодействия $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ с сурьмяносодержащими олигомерами осуществляли в условиях, достаточно близких к оптимальным условиям модельной реакции синтеза низкомолекулярных σ - и π -комплексов на основе Ph_3Sb и $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [1].

В ИК-спектрах синтезированных продуктов, снятых на фурье-спектрометре "Bruker IFS-113v" в таблетках с KBr, наряду с частотами при 695 и 735 см^{-1} деформационных δ_{CH} колебаний свободных ареновых колец, в карбонильной области имеются четыре полосы при 2064, 2048, 2025 и 1929 см^{-1} , которые могут соответствовать смеси макромолекулярных σ -комплексов, содержащих фрагменты $-\text{Cr}(\text{CO})_4-$ и $-\text{Cr}(\text{CO})_5$ в приведенной ниже схеме (1).



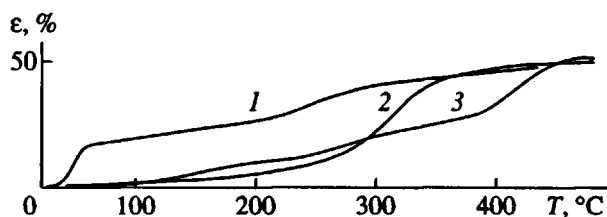
По данным лазерного пиролиза макромолекулярных комплексов выделяются до 21.9 мас. % окиси углерода (от общей массы комплексов), что может соответствовать содержанию в них в основном металлокарбонильных фрагментов $-\text{Cr}(\text{CO})_4-$, а также $-\text{Cr}(\text{CO})_5$.

Полученные ароматические макромолекулярные σ -комплексы сурьмы устойчивы на воздухе в течение длительного времени. Их удельное электрическое сопротивление составляет порядка 10^8 Ом м.

Далее представлялось интересным рассмотреть случай связывания свободной электронной пары атома сурьмы в олигомерах комплексообразователем, например борной кислотой. С этой целью было проведено взаимодействие сурьмяносодержащего олигоарилена с $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ в присутствии H_3BO_3 , взятых в соотношении 1 : 3 : 1, в среде диоксана и в инертной атмосфере. В результате с выходом ~75% получены нерастворимые, аморфные, коричневого цвета продукты; содержание в них сурьмы и хрома 19.0 и 4.2% соответственно.

В ИК-спектрах синтезированных π -комплексов имеется состоящая из двух компонентов полоса в области 1890 - 1925 см^{-1} , характерная для спектров трикарбонилметаллбензолов; деформационные колебания CO (δ_{CrCO}) проявляются при 530, 670 см^{-1} ; две полосы средней интенсивности при 720, 770 см^{-1} приписывают внеплоскостным колебаниям C–H свободного арена δ_{CH} . Таким образом, связывание свободной электронной пары атома сурьмы комплексообразователем направляет процесс взаимодействия сурьмяносодержащего олигоарилена с $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ по пути координации металлокарбонильных фрагментов с фенильными ядрами матриц (схема (2)).

Исследование термомеханических свойств синтезированных биметаллических макромолекулярных ароматических комплексов сурьмы показало, что в отличие от исходных сурьмяносодержащих олигомеров (рисунок, кривая 1),



Термомеханические кривые сурьмяносодержащего олигоарилена (1) и его хромкарбонильных σ - (2) и π -комплексов (3).

полученные σ -комплексы размягчаются до температуры 250°C, затем структурируются, что способствует сохранению деформации до 50% при 400 - 450°C (кривая 2). Макромолекулярные хромтрикарбонильные π -комплексы олигомера сурьмы (кривая 3) также размягчаются, частично структурируются и деформируются на 50% при 450°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ получали по методике [3].

Сурьмяносодержащий олигомер синтезировали как в работе [2]; $\bar{M}_n \sim 2000$ (ГПХ в ТГФ), содержание Sb 25%.

Реакцию исходного олигоарилена с $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ осуществляли в диоксане, инерт-

ной атмосфере, в течение 8 ч при температуре кипения растворителя, используя, как правило, 3 моля $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ на одно элементарное звено сурьмяносодержащего олигомера. В результате получили аморфные, нерастворимые, светло-коричневого цвета продукты, выход которых после промывок от исходного $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ горячим хлористым метиленом, гексаном и высушивания в вакууме до постоянной массы составлял 70%, а содержание Sb и Cr 16.0 и 9.1% соответственно.

Лазерный пиролиз образцов ароматических макромолекулярных σ -комплексов сурьмы проводили с помощью CO_2 лазера марки "ИЛГН-709". Хроматографический анализ летучих продуктов выполняли с использованием хроматографа "Цвет-104". Блок-схема установки лазерного пиролиза, условия, при которых вели пиролиз синтезированных макрокомплексов, аналогичны приведенным в работе [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аладьин А.А., Артемов А.Н., Разуваев Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 8. С. 1874.
2. Сергеев В.А., Вдовина Л.И., Глотова Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 374.
3. Крейндин А.З. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХИ АН СССР, 1975.
4. Сергеев В.А., Вдовина Л.И., Кононенко Н.Э., Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 38.

Oligomeric Complexes of Antimony and Chromium

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

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

Abstract – The oligomeric complexes of antimony and chromium, obtained by interaction between trivalent antimony in the backbone of an aromatic oligomer and triaminochromiumtricarbonyl, were obtained and characterized.