

УДК 541(64+183.12.49)

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ *бис*-(АЦЕТОНИТРИЛ)ПАЛЛАДИЙ-
ХЛОРИДА С ПОЛИ(СТИРОЛ-БУТАДИЕНОВЫМ)
БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ**

Бронштейн Л. М., Ларикова И. Е., Валецкий П. М.,
Виноградова С. В., Шуваев А. Т., Козаков А. Т.,
Никольский А. В., Землянов А. П., Татевосян М. М.,
Коршак В. В.

Синтезированы π -комплексы палладия с поли(стирол-бутадиеновым) блок-сополимером. Анализ структуры полимерных комплексов осуществляли с помощью НМР-спектров, рентгеноэлектронных и рентгеновских Cl K_β-спектров. Показано, что в ДХ и бензоле образуются комплексы как π -олефинового, так и π -аллильного строения, тогда как в присутствии этилового спирта и ДМФА облегчается переход к комплексу π -аллильного типа.

Среди множества металлокомплексных полимеров большой интерес представляют комплексы палладия, так как с их помощью могут быть осуществлены многие важные реакции основного органического синтеза [1]. Однако в литературе мало данных о способах получения и структуре палладийсодержащих полимеров [2, 3]. При получении комплексов палладия с поли(стирол-бутадиеновым) блок-сополимером (ДСТ-30) [4] была использована реакция обмена лигандов [5].

В реакцию был взят ДСТ-30 (содержание олигостирола 30 вес. %) с $M_n = 107\,000$ и $M_w/M_n = 1,26$ (по данным ГПХ). Синтез *бис*-(ацетонитрил)палладийхлорида (АПХ) осуществляли известным способом [6]. Реакцию комплексообразования проводили в растворе при комнатной температуре, перемешивании и в токе аргона. Конкретные условия приведены в табл. 1–3.

Рентгеноэлектронные спектры снимали на рентгеноэлектронном спектрометре НИИФ РГУ со сферическим анализатором при разрешении 2 эВ и режиме работы рентгеновской трубки 6 кВ, 30 мА (вакуум $6,6 \cdot 10^{-5}$ Па). Калибровку спектров проводили по ClS-спектрам углеводородных пленок ($E_{ClS} = 285$ эВ).

Таблица 1

Состав полимерных комплексов в зависимости от характера реакционного раствора *

Образец, №	Растворитель	Содержание в полимере, вес. %		Мольное соотношение Pd : Cl
		Pd	Cl	
1	Бензол	7,84	4,05	1 : 1,55 **
2	ДХ	9,91	5,35	1 : 1,64
3	10% этанола в бензоле	10,03	3,92	1 : 1,17
4	35% этанола в бензоле	9,51	4,03	1 : 1,26
5	10% ДМФА в бензоле	10,28	3,68	1 : 1,07
6	20% ДМФА в бензоле	10,01	3,52	1 : 1,05

* Мольное соотношение ДСТ-30 : АПХ = 1 : 0,13 (расчет здесь и далее вели на 1 моль олигобутадиеновой доли ДСТ-30).

** Степень точности $\pm 0,01$.

При взаимодействии двойных связей олигобутидиенового блока с АПХ происходит вытеснение ацетонитрила олефиновыми лигандами по схеме

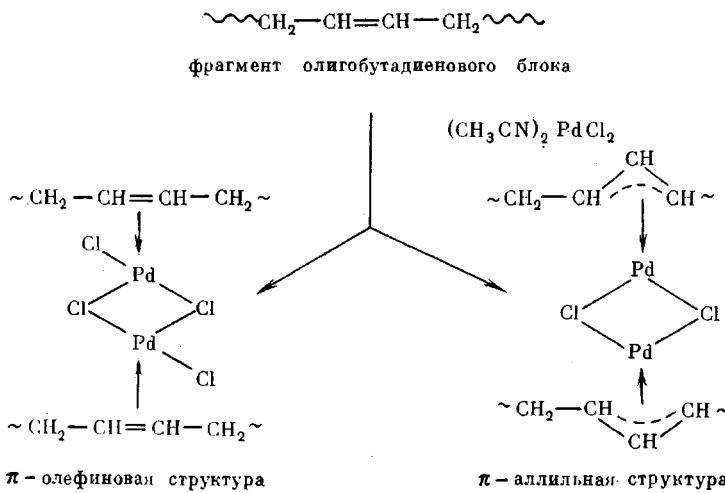


Схема 1

По данным ГЖХ, примерно одна молекула ацетонитрила на каждую молекулу АПХ переходит в раствор, т. е., вероятно, в реакционном растворе образуются комплексы, в которых в среднем одна молекула ацетонитрила замещается на олефин, а другая молекула занимает координационное место палладия, что обуславливает стабильность полученных реакционных растворов.

При осаждении полимера смесью ацетон : метанол ацетонитрил вымывается, и его координационное место в комплексе может быть занято полярным растворителем, в данном случае метанолом, поэтому сразу после высаждения полимер еще сохраняет свою растворимость.

Высущенный полимер теряет растворимость во всех органических растворителях и даже в ацетонитриле. Это обстоятельство свидетельствует, во-первых, о том, что координационное место низкомолекулярных лигандов занято олефиновыми фрагментами макромолекул, что приводит к созданию межмолекулярных связей за счет комплексов с Pd. Во-вторых, отсутствие растворимости в ацетонитриле свидетельствует о наличии

Таблица 2

Состав полимерных комплексов при различных мольных соотношениях реагентов в реакционной среде, содержащей по 10 об. % этанола или ДМФА в бензole

(Содержание полимера в растворе 4 г/дл)

Образец, №	Мольное соотношение ДСТ-30 : АПХ	Содержание в полимере, вес. %		Мольное соотношение Pd : Cl
		Pd	Cl	
Бензол + 10 об. % этанола				
7	1 : 0,056 *	5,60	2,03	1 : 1,10 **
3	1 : 0,107	10,03	3,92	1 : 1,20
8	1 : 0,220	14,79	6,45	1 : 1,30
9	1 : 0,635	24,31	12,61	1 : 1,60
10	1 : 1,270	30,65	14,81	1 : 1,50
Бензол + 10 об. % ДМФА				
5	1 : 0,107	10,28	3,68	1 : 1,07
11	1 : 0,220	18,11	6,86	1 : 1,10
12	1 : 0,635	27,30	10,72	1 : 1,17

* Степень точности $\pm 0,001$.

** Степень точности $\pm 0,01$.

Таблица 3

Энергии связи компонентов Pd 3d- и Cl 2p-уровней, эффективная степень окисления Pd и смещение (ΔE) 3d-компонентов Pd в исследованных образцах

Образцы	Энергии связи Pd, эВ		Энергии связи Cl 2p-компонентов, эВ						Эффективная степень окисления Pd	ΔE Pd-3d, эВ
	3d 3/2	3d 5/2	a	b	c	d	e	k		
[C ₃ H ₅ PdCl] ₂	341,9	336,5	—	—	—	197,8	—	—	1,0	0
PdCl ₂	343,7	338,2	—	—	—	198,6	—	—	2,0	1,8
ПВХ	—	—	—	—	199,5	—	—	—		
Образец 3 *	342,5	337,0	—	201,2	199,5	197,9	196,6	195,4	1,3	0,6
Образец 5 *	342,5	337,05	—	200,9	199,7	198,5	197,3	195,9	1,3	0,6
Образец 1 *	343,0	337,5	202,5	200,7	199,5	198,5	197,0	195,5	1,6	1,0

* По табл. 1.

комплекса π -аллильной структуры, так как π -олефиновые комплексы участвуют в реакции перелигандирования с ацетонитрилом и растворяются в последнем [7].

Известно [8, 9], что в зависимости от условий комплексообразования и структуры олефина возможно образование различных комплексов палладия. Причем даже в тех случаях когда превалирует образование какого-либо комплекса, в незначительных количествах образуются и комплексы других структур. В случае низкомолекулярных олефинов удается разделить комплексы и выделить их в чистом виде. При образовании комплексов палладия с полимерными лигандами все возможные в данных условиях структуры (схема 1) фиксируются в полимерной матрице, что значительно усложняет их интерпретацию. Однако совокупность данных элементного анализа, физико-химических методов исследования позволяет высказать суждение об их структуре.

Установлено, что тип комплекса существенно зависит от характера реакционной среды. В табл. 1 приведены данные элементного анализа по Pd и Cl для полимерных комплексов, полученных в ДХ, бензole и при введении различных количеств этанола и ДМФА в бензол при одном и том же мольном соотношении реагентов. Для π -аллильных комплексов характерно равномольное соотношение Pd : Cl, тогда как в π -олефиновых комплексах на один атом Pd приходится два атома Cl.

Из табл. 1 видно, что в образце 4, полученном в чистом бензоле, мольное соотношение Pd : Cl составляет 1,00 : 1,55, что свидетельствует о значительной доле π -олефиновых структур. Аналогичная картина наблюдается при проведении комплексообразования в ДХ. В присутствии полярных соединений, например этанола, облегчается превращение π -олефиновых комплексов в π -аллильные, что, однако, сопровождается большим количеством побочных реакций [10]. Это могут быть димеризация олефинов, образование π -аллильных комплексов из π -олефиновых на основе димерных продуктов, образование простых эфиров и ацеталей с разрушением π -комплекса и восстановлением Pd и т. д.

При наличии следов воды в абсолютизированном этаноле возможно образование кето-групп [10], о чем свидетельствует появление полос поглощения при 1720 и 3440 cm^{-1} в ИК-спектрах полученных комплексов. К сожалению, ИК-спектры недостаточно информативны в определении типа структуры [11], так как в π -аллильных и π -олефиновых комплексах имеются близкие характеристические полосы поглощения.

Как видно из табл. 1, при проведении комплексообразования в присутствии ДМФА, являющегося, во-первых, акцептором HCl, а также комплексообразователем, наблюдаются в основном π -аллильные комплексы [8]. Из-за наличия следов воды в ДМФА в ИК-спектрах полученных комплексов имеются полосы, характерные для кето-группы. В бензоле и ДХ окисления полимерной цепи практически не происходит.

Данные ПМР согласуются с данными элементного анализа.

В табл. 2 приведены данные элементного анализа по Pd и Cl в полимерных продуктах, полученных при варьировании мольного соотношения ДСТ-30 и АПХ в реакционной среде, содержащей 10% этилового спирта или 10% ДМФА в бензole.

Изменение соотношения исходных веществ в чистом бензоле затруднительно вследствие низкой растворимости в нем АПХ. Из табл. 2 видно, что при мольном соотношении ДСТ-30 : АПХ = 1 : 0,068 и 1 : 0,130 соотношение Pd : Cl близко к единице, что свидетельствует об образовании преимущественно π -аллильной структуры. При больших содержаниях АПХ в системе соотношение Pd : Cl приближается к 1,0 : 1,5, что может свидетельствовать либо о наличии π -олефиновых комплексов, что мало вероятно, либо об образовании π -аллильных комплексов с присоединением хлора типа

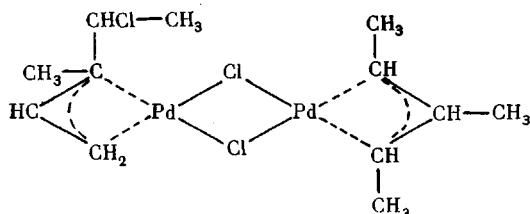


Схема 2

получаемых при димеризации олефинов в присутствии спиртов [10].

Полимерные комплексы, полученные в присутствии ДМФА, являются в основном комплексами чисто π -аллильного типа независимо от степени комплексообразования (табл. 2).

Интересно отметить тот факт, что при содержании Pd в полимере, равном или меньшем 20%, или при степени комплексообразования <18% полимерный материал обладает пленкообразующими свойствами. При более высоком содержании Pd указанные свойства исчезают, что связано, очевидно, с высокой степенью сшивки в полимере.

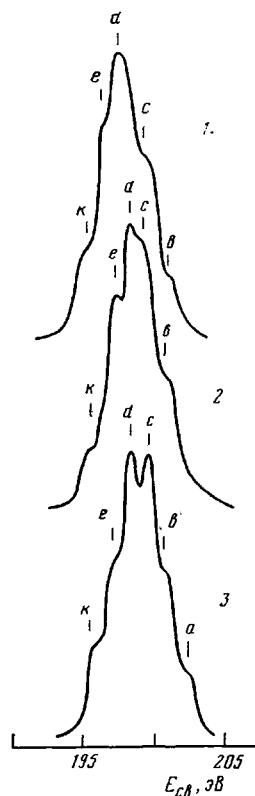
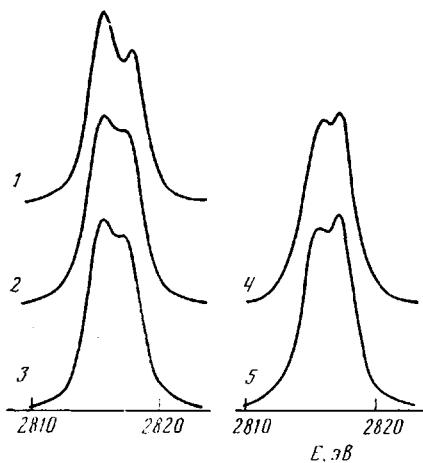
Для анализа структуры полимерных комплексов были исследованы рентгеноэлектронные и рентгеновские ClK_{α} -спектры полимерных комплексов 2 (полученного в бензоле), 6 (в бензоле с 10% спирта), 8 (в бензоле с 10% ДМФА) и 5 (в ДХ), а также соединений-стандартов: $PdCl_2(Pd^{2+})$, $[C_3H_5PdCl]_2(Pd^{1+})$ и ПВХ (С—Cl) (табл. 3).

Как видно из табл. 3, 3d-уровни Pd состоят из двух компонентов — $3d^3/2$ и $3d^5/2$, причем их энергии активации в различных образцах неодинаковы, что свидетельствует о различии эффективных зарядов атомов Pd и, следовательно, степеней окисления. Для полимерных комплексов энергии связи 3d-уровней имеют промежуточное значение между теми, которые относятся к аллилпалладийхлориду и $PdCl_2$, поэтому степень окисления Pd в них также имеет промежуточное значение между 1⁺ и 2⁺.

В полимерных комплексах 3 и 5 большая часть атомов Pd имеет степень окисления, равную единице, и, следовательно, участвует во взаимодействии π -аллильного типа, в то время как в образце 1 преобладает состояние Pd, характерное для олефиновых комплексов с $PdCl_2$. Кроме того, полученные нами ClK_{α} -спектры (рис. 1) образцов 4 и 5 практически одинаковы и близки к соответствующему спектру аллилпалладий хлорида, в то время как одинаковые спектры образцов 1 и 2 существенно отличаются от последнего. К сожалению, для образца 2 отсутствует рентгеноэлектронный спектр. Однако на основании тождества ClK_{α} -спектров образцов 1 и 2, а также данных рентгеноэлектронных исследований образца 1, можно считать, что для образца 2 также характерно преобладание π -олефиновых структур. Из приведенных данных видно, что результаты рентгеноэлектронных исследований в основном согласуются с данными элементного анализа и ПМР-спектров.

Рис. 1. Cl K_{α} -спектры комплекса аллилпалладийхлорида (1), образцов 6 (2), 8 (3), 2 (4) и 5 (5)

Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры Cl 2p-образцов 6 (1), 8 (2) и 2 (3)



Результаты измерения спектра 2p-уровней хлора (рис. 2) показывают, что на поверхности образцов могут быть реализованы до шести различных химических состояний атомов Cl, каждое из которых отображается в спектре в виде отдельного компонента (компоненты $a-k$). Однако большинство компонентов (a, b, e, k) очень слабо, т. е. в соответствующих состояниях находится лишь небольшая доля атомов Cl. Наиболее интенсивные компоненты c и d относятся к связям соответственно Cl–C и Cl–Pd и отображают основные состояния атома хлора. Правда, компонент c может относиться к взаимодействию неподеленной пары электронов хлора с углеродом. Компонент e , по-видимому, ответствен за взаимодействие атома Cl с кислородсодержащими фрагментами, например карбонильными группами, которые появляются в образцах 3 и 5, по данным ИК-спектроскопии. Компоненты b и k , вероятно, относятся к слабо связанным ионам Cl^- .

Таким образом, проведенное исследование показало зависимость типов образующихся комплексов от характера реакционной среды. Так, в ДХ и в бензole образуются комплексы как π -олефинового, так и π -аллильного строения, тогда как в присутствии этанола или ДМФА облегчается переход к комплексу π -аллильного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mouseev I. I. π -комpleksy v zhidkofaznom okislenii olefinov. M., 1970. C. 37.
2. Sonogashira K., Takahashi S., Hagiwara N. // Macromolecules. 1977. № 10. P. 879.
3. Carragher C. E., Gasper Jr. A. // Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 2. P. 75.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Губин С. П., Ким В. А. А. с. 919330 СССР // Б. И. 1982, № 43, С. 285.
5. Retcovsky H. L., Frankel E. N., Gutowsky H. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 12. P. 2710.
6. Kharasch M. S., Seyler R. C., Mayo F. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 4. P. 882.
7. Захарова И. А., Кукина Г. А., Кули-Заде Т. С., Mouseev I. I., Пек Г. Ю., Порай-Кошиц М. А. // Неорган. химия. 1966. Т. 11. № 11. С. 2543.
8. Херберхольд М. π -комpleksy metallov. M., 1975. С. 136.

9. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М., 1972. С. 87.
10. Ketley A. D., Fisher L. P. // J. Organometal. Chem. 1968. V. 13. № 1. P. 243.
11. Shaw B. L., Shaw G. // J. Chem. Soc. A. 1971. V. 22. P. 3533.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
6.VI.1986

REGULARITIES OF COMPLEX FORMATION FOR THE INTERACTION
OF *bis*-(ACETONITRILE) PALLADIUM CHLORIDE
WITH POLYSTYRENE-POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMER

Bronshtein L. M., Larikova I. Ye., Valetskii P. M.,
Vinogradova S. V., Shuvaev A. T., Kozakov A. T., Nikol'skii A. V.,
Zemlyanov A. P., Tatevosyan M. M., Korshak V. V.

S u m m a r y

π -Complexes of palladium with polystyrene-polybutadiene block copolymer have been synthesized. The structure of polymer complexes has been analysed with the aid of PMR-, X-ray electronic and X-ray CuK α -spectra. In dichlorethane and benzene both π -olefine and π -allyl complexes are formed, while in ethanol and DMFA the formation of π -allyl complex is preferable.