

УДК 541.(64+49)

© 1989 Е. И. Мирзоева, Л. М. Бронштейн, П. М. Валецкий,
А. И. Кузав, С. В. Виноградова, |Б. В. Коршак|

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ С ПОЛИМЕРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ОЛЕФИНОВЫЕ ГРУППЫ

Обсуждаются результаты исследования процессов иммобилизации низкомолекулярных комплексов родия — хлорида, карбонилхлорида и карбонила родия — на ПВ и поли(стирол-бутадиеновом) блок-сополимере. Показано, что при комплексообразовании олефиновых групп полимеров с $[RhCl(CO)_2]_2$ и $[Rh_4(CO)_{12}]$ в ТГФ, а также с $RhCl_3$ в бензоле, образуются преимущественно тетраолефиновые межмолекулярные комплексы; в случае проведения аналогичных реакций с карбонилхлоридом и карбонилом родия в бензоле формируются в основном внутримолекулярные комплексы диолефинового типа, при этом наблюдается деструкция исходных полимеров.

Большое разнообразие типов низкомолекулярных комплексов родия, в том числе и олефиновых, используемых в качестве катализаторов важнейших органических реакций, открывает перспективу реализации их и с макромолекулярными лигандами [1].

В связи с этим в настоящей работе обсуждаются и сравниваются реакции комплексообразования соединений родия (трихлорида родия (**ХР**), карбонилхлорида родия (**КХР**) и додекарбонилтетрародия (**КР**)) с полимерными матрицами, содержащими олефиновые группы в цепи: ПВ с $M=1,5 \cdot 10^5$ и поли(стирол-бутадиеновым) блок-сополимером (промышленная марка ДСТ-30), содержащим 70 вес.% олигобутадиена и 30 вес.% олигостирола с $M=1,2 \cdot 10^5$ (рисунок) [2].

Промышленный ХР, ТУ-6-09-2024-78, содержит 36, 40 вес.% родия. КХР и КР получали по известным методикам [3, 4].

Реакцию комплексообразования осуществляли в растворе. В четырехгорлую колбу емкостью 0,25 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капилляром для ввода аргона, загружали бензол или ТГФ и $3,3 \cdot 10^{-3}$ осново-моля полимера. Раствор полимера в течение 0,5 ч продували аргоном, затем в реакционную колбу добавляли раствор соединения родия в бензоле (КХР, КР), этаноле (ХР) или ТГФ (КХР, КР). Реакцию проводили при 25, 40, 60, 70 и 80° (в случае ТГФ при 40°). По окончании реакции охлаждали до комнатной температуры реакционный раствор отфильтровывали и выливали в смесь ацетон : этанол = 1 : 1, в случае КР — в равнобъемную смесь метиленхлорид : этанол. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали осадительной смесью, экстрагировали этанолом (в случае КР — метиленхлоридом для удаления $[Rh_6(CO)_{16}]$, образующегося в ходе реакции) в аппарате Сокслета в течение 12 ч. Затем полимер промывали этанолом и сушили в вакууме при 50°.

В результате комплексообразования родиевые соединения и макромолекулярная матрица претерпевают различные превращения: родий может либо восстанавливаться до низших степеней окисления, либо обменивать лиганды с образованием комплексов различной пространственной структуры, у полимерной матрицы изменяются физико-химические характеристики.

Специальными опытами было показано, что комплексообразование в случае блок-сополимера идет только в ПВ-фазе, и все закономерности процесса, наблюдаемые для ПВ, полностью воспроизводятся для ДСТ-30.

Изучено влияние условий комплексообразования на состав и строение полимерных комплексов с соединениями родия (табл. 1—3).

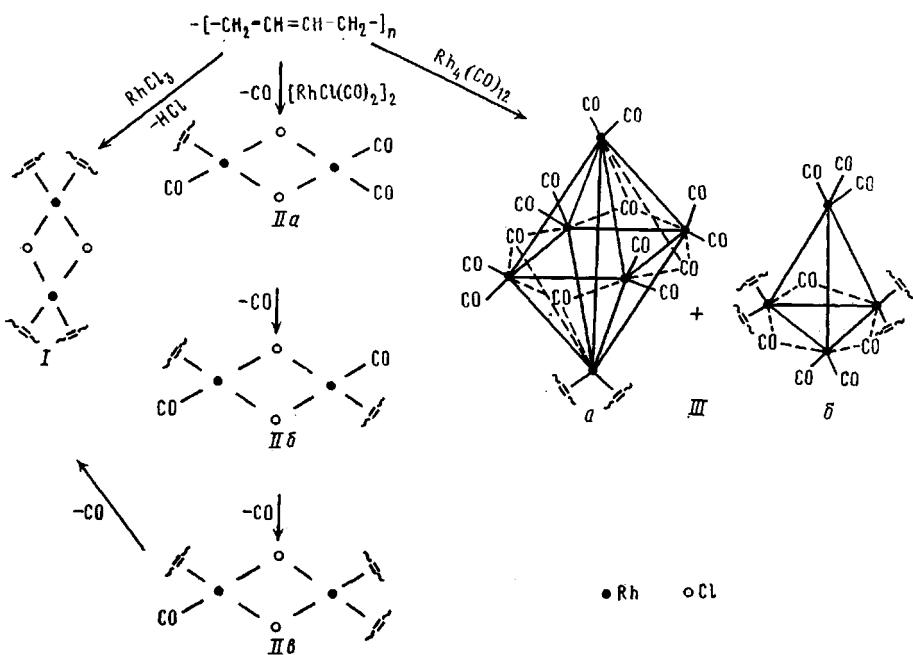


Схема иммобилизации комплексов родия на полимерах. Пояснения в тексте

Исследование влияния температуры на процесс комплексообразования показало, что в случае ХР при комнатной температуре образуется комплекс, содержащий незначительное количество родия и хлора, а при повышении температуры до 60° содержание родия в полимере увеличивается; дальнейшее нагревание до 80° приводит к понижению содержания родия, поскольку в этих условиях частично разрушается исходный ХР (табл. 1) [5]. Реакция комплексообразования с ХР при 60° завершается за 4 ч, и в дальнейшем состав родийсодержащих полимеров почти не меняется.

При комплексообразовании с КХР и КР оптимальной оказалась температура 70°, при этом реакция заканчивалась за 2 и 3 ч соответственно.

Увеличение мольной доли соединений родия в исходных реакционных смесях приводит к возрастанию степени комплексообразования. Так с увеличением мольной доли ХР в исходной смеси от 0,030 до 0,250 моля на 1 основно-моль ПБ-фазы блок-сополимера содержание родия в полимере возрастает от 1,10 до 8,43 вес.%; с ростом мольной доли КХР от 0,090 до 0,180 моля содержание родия в полимере увеличивается от 2,12 до 23,95 вес.%. При этом мольное соотношение Rh:Cl в полимерах почти не меняется и равно единице (табл. 1 и 2), т. е. на один атом родия приходится один атом хлора, что соответствует образованию комплексов с мостиковыми фрагментами Rh₂Cl₂ (рисунок, фрагменты I и II). С ростом мольной доли КР в исходной реакционной смеси от 0,016 до 0,031 моля содержание родия в полимере изменяется в пределах 3,11–7,94 вес.%.

Увеличение концентрации полимера в реакционном растворе приводит к понижению степени комплексообразования по олефиновым группам (табл. 1–3), что, по-видимому, обусловлено изменением гидродинамических свойств полимера в растворе, приводящим к пространственным затруднениям при комплексообразовании.

Увеличение в реакционной смеси объемной доли этанола (табл. 1), являющегося одновременно растворителем для ХР и осадителем для полимера, в пределах, когда не происходит коагуляции полимеров, приводит к понижению содержания родия в полимере, что, вероятно обусловлено теми же причинами, что и концентрирование раствора.

При невысокой степени комплексообразования и содержании полимера в растворе менее 0,2 кг/м³ (в случае реакции с ХР) родийсодержащие полимеры растворимы в реакционной среде за счет того, что часть коор-

динационных мест в комплексе, по-видимому, занята молекулами полярного растворителя – этанола. После осаждения и удаления растворителя все координационные места в комплексе занимают фрагменты макромолекулярных лигандов, что приводит к образованию сетки, частота которой определяется степенью комплексообразования.

Некоторое представление о характере взаимодействия ХР с полимерной матрицей можно получить по изменениям колебательных спектров родийсодержащих полимеров в сравнении со спектром исходного ПБ, полученных в диапазоне $600\text{--}100\text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре родийсодержащего полимера появляется полоса поглощения при $\sim 175\text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре исходного ПБ и относящаяся к колебаниям мостиковых атомов хлора, а также полоса поглощения в виде плеча при 430 см^{-1} , которая в соответствии с литературными данными может быть отнесена к колебаниям связи С–Rh [6].

Строение полимерных комплексов на основе КХР и КР было также исследовано методом ИК-спектроскопии в области характеристических частот валентных колебаний карбонильных групп ($2200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$).

Ранее было показано [2], что взаимодействие полимеров с КХР в среде бензола протекает в основном внутримолекулярно с образованием комплексов диолефинового типа с одной карбонильной группой у каждого атома родия (рисунок, комплекс III).

В ИК-спектре полимерного образца с КХР, полученного в среде ТГФ, отсутствуют полосы поглощения карбонильных лигандов, поскольку в результате комплексообразования образуются полностью замещенные по CO-группам тетраолефиновые галогенмостикоевые комплексы, аналогичные комплексам с ХР (рисунок, комплекс I). Кроме того, в результате реакции с КХР, проводимой в ТГФ, образуется полимер с более высоким содержанием родия и хлора, чем в результате аналогичной реакции в среде бензола. По-видимому, ТГФ обладает способностью дополнительно координироваться с атомами родия, ослабляя тем самым связь Rh–CO и облегчая последовательное замещение карбонильных групп на олефиновые с образованием межмолекулярных тетраолефиновых комплексов. Действительно, в реакционном растворе ТГФ (содержание полимера $0,1\text{--}0,4\text{ кг/см}^3$) при комнатной температуре через $12\text{--}14$ ч после окончания реакции с КХР начинается гелеобразование. Реакционные растворы в бензоле при той же концентрации устойчивы в течение нескольких месяцев. Их стабильность можно объяснить тем, что в диолефиновых комплексах с КХР не происходит дальнейшего замещения карбонильных групп на олефиновые за счет экранирования реакционных центров слабо ассоциированным бензолом. Кроме того, вероятно, обе двойные углерод-углеродные связи, образующие комплекс, принадлежат одной макромолекуле.

В концентрированных растворах полимеров с КХР в бензоле (более $1,0\text{ кг/м}^3$) образование межмолекулярных комплексов, выражющееся в гелеобразовании, наблюдается в реакционном растворе через $1,5\text{--}2$ ч со времени начала реакции.

ИК-спектр полимерного комплекса на основе КР, полученного в бензоле, содержит полосы поглощения при $2105, 2068$ и 2047 см^{-1} , отвечающие колебаниям терминальных карбонилов, а также полосу поглощения при 1792 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям мостиковых карбонилов [7]. Вид спектра соответствует описанному в литературе для комплексов родия с диеновыми лигандами типа $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{диен})]$ [8]. ИК-спектр полимерного образца с КР, полученного в ТГФ, содержит полосы поглощения при $2066, 2009$ (колебания концевых CO-групп) и $1763, 1740\text{ см}^{-1}$ (колебания мостиковых карбонилов). Такой характер ИК-спектра можно объяснить образованием в среде ТГФ комплексов двух типов, аналогичных соединениям $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{диен})]$ и $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{диен})_2]$ (рисунок, комплекс III) [8].

О вероятности образования в среде ТГФ межмолекулярных тетраолефиновых комплексов свидетельствует тот факт, что в реакционном растворе через $4\text{--}5$ ч после окончания реакции (при 40°) происходит интенсивное гелеобразование, в то время как реакционные растворы в бен-

Таблица 4

**Молекулярно-массовые характеристики родийсодержащих полимеров,
полученных на основе КХР и КР в ТГФ
(Элюент – ТГФ, 25°)**

Тип полимера	Содержание ро-дия в полимере, вес. %	Молекулярно-массовые характеристики *			$\frac{M_n^{**}}{M_n}$
		$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	
ДСТ-30	0	120	150	1,29	—
ДСТ-30+КХР ***	9,81	31	98	3,16	3,9
ДСТ-30+КР	15,47	12	20	1,67	10,0
ПБ	0	150	740	4,93	—
ПБ+КР	9,26	56	500	8,93	2,7
ПБ+КР	3,48	43	105	2,41	3,5

* Без учета низкомолекулярной фракции.

** Отношение среднечисленных ММ исходного и родийсодержащего полимеров.

*** Получен в обескислороженном аргоне.

золе (аналогично реакционным раствором с КХР) устойчивы длительное время.

При осаждении, как и при концентрировании растворов, возрастает вероятность образования межмолекулярных комплексов, вследствие чего полученные родийсодержащие полимеры сразу после осаждения теряют растворимость в органических растворителях, что усложнило оценку их ММ. Поэтому проведено сравнение значений приведенных вязкостей реакционных растворов родийсодержащих полимеров (содержание полимера 0,1 кг/м³) на основе ХР и КХР. Анализ показал, что с увеличением содержания родия в полимере приведенная вязкость реакционных растворов падает от 0,069 м³/кг для ДСТ-30 в смеси бензол:этанол=9:1 до 0,017 м³/кг для раствора полимерного комплекса с ХР, содержащего 9,32 вес.% родия, и от 0,168 м³/кг для раствора ДСТ-30 в бензole до 0,042 м³/кг для раствора полимерного комплекса с КХР, содержащего 10,70 вес.% родия, что обусловлено, вероятно, деструкцией исходных макролигандов.

Подтверждением протекающих в ходе комплексообразования деструктивных процессов могут служить результаты исследования реакционных растворов родийсодержащих полимеров на основе КХР и КР в ТГФ методом ГПХ. Анализ данных ГПХ, представленных в табл. 4, показал, что в родийсодержащих полимерах по сравнению с исходными ПБ и ДСТ-30 значительно возрастают доля низкомолекулярных фракций и соответственно коэффициенты полидисперсности. При этом резко уменьшается средняя ММ высокомолекулярной фракции полимеров. Значительное снижение ММ полимеров обусловлено, по-видимому, окислительной деструкцией, протекающей в присутствии соединений родия [9] и приводящей к расщеплению двойных углерод-углеродных связей макролиганда с образованием альдегидных групп, что подтверждается появлением в ИК-спектрах всех родийсодержащих полимеров, независимо от типа исходного соединения родия, слабой полосы поглощения при 1700–1705 см⁻¹.

Проведение комплексообразования в отсутствие кислорода (табл. 4), по-видимому, должно уменьшить влияние деструктивных процессов, но полностью исключить контакт реакционного раствора с кислородом на стадии анализа родийсодержащих полимеров не удалось. Это обстоятельство не позволяет однозначно определить причины деструкции полимеров при иммобилизации на них соединений родия.

Таким образом, установлено, что в результате комплексообразования олефиновых групп ПБ и ДСТ-30 с карбонилхлоридом родия в ТГФ, а также с трихлоридом родия в смеси бензол:этанол формируются преимущественно комплексы тетраолефинового типа. В случае реакции с кар-

бонилхлоридом родия и додекарбонилтетрародием в бензоле образуются главным образом внутримолекулярные диолефиновые комплексы, при этом комплексообразование сопровождается деструкцией исходного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М., 1988. 304 с.
2. Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Коршак В. В., Яновская И. М., Ядрицева Т. С., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 948.
3. Winkhaus G., Singer A. // Chem. Ber. 1966. Р. 99. S. 3539.
4. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы/Под ред. Несмиянова А. Н. М., 1978. С. 361.
5. Giordano G., Gratree R. H. // Inorgan. Synth. 1979. V. 19. Р. 218.
6. Ченская Т. Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975. 130 с.
7. Газицына Л. А., Куллетская И. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971. 264 с.
8. Kitamura T., Joh T. // Organomet. Chem. 1974. V. 65. Р. 235.
9. Bönnemann H., Nunez W., Rohe D. M. M. // Helv. Chim. Acta. 1983. V. 66. № 18. Р. 177.

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

Поступила в редакцию
14.07.88

Ye. Sh. Mirzoeva, L. M. Bronshtein, P. M. Valetskii,
A. I. Kuzaev, S. V. Vinogradova, V. V. Korshak

COMPLEX FORMATION BETWEEN RHODIUM COMPOUNDS AND POLYMERS CONTAINING OLEFINE GROUPS

Summary

Immobilization of low-molecular rhodium complexes – rhodium chloride, carbonylchloride and carbonyl on PB and poly(styrene-butadiene) block copolymer has been studied. The interaction of olefine groups of polymers with $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ and $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ in THF and with RhCl_3 in benzene is shown to result mainly in formation of tetraolefine intermolecular complexes, while the analogous reactions with rhodium carbonylchloride and carbonyl in benzene result mainly in formation of intramolecular complexes of the diolefine type accompanied by degradation of initial polymers.