

УДК 541(128+64): 547.25

ИММОБИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛЕФИНОВЫЕ ГРУППЫ: СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

© 1993 г. Л. М. Бронштейн, П. М. Валецкий

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

На примере полибутадиена и полистирол-полибутадиенового блок-сополимера продемонстрированы альтернативные возможности получения металлоорганических полимеров в результате иммобилизации металлоорганических соединений на полимерных матрицах: синтез линейных растворимых полимеров или же формирование межмолекулярных комплексов с образованием полимерных сеток, степень сшивания которых зависит от глубины комплексообразования. Свойства полученных полимеров определяются типом получаемых металлоорганических комплексов. Pd- и Rh-содержащие полимеры показали катализическую активность в реакциях гидрирования.

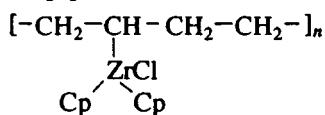
В последние годы появилась обширная литература по металлоорганическим полимерам, которые являются основой для получения материалов с электропроводящими, ферромагнитными, фоточувствительными, катализитическими и другими свойствами [1 - 3]. Классическим путем синтеза металлоорганических полимеров является иммобилизация металлоорганических соединений на полимерах, содержащих способные к комплексообразованию группы: олефиновые, нитрильные ариленовые и т.д. Нами изучена иммобилизация различных металлоорганических соединений на таких полимерных матрицах, как полиакрилонитрил, полибутадиен, полистирол-полибутадиеновый блок-сополимер, ариленсодержащие олигомеры и полимеры и т.п. При этом свойства образующихся металлоорганических полимеров зависят от природы как металло-комплекса, так и полимерной матрицы.

На примере полибутадиена (ПБ) и полистирол-полибутадиенового блок-сополимера (СБС) можно продемонстрировать две альтернативные возможности, возникающие при синтезе металлоорганических полимеров. Первая из них связана с образованием линейных металлоорганических полимеров с сохранением растворимости и способности образовывать пленки и покрытия, что важно для практических целей. Вторая связана с образованием полимерных сеток в процессе комплексообразования. Такой вариант предпочтителен, когда металлоорганические полимеры используются как катализаторы. Необходимо также отметить, что если ПБ и СБС являются каучуками, то металлоорганические полимеры на их основе могут быть как каучуками, так и жесткими пластиками.

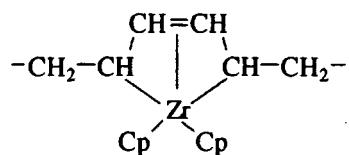
Первая возможность реализуется в тех случаях, когда каждый металлокомплекс реаги-

рует либо только с одной активной группой полимера, либо с двумя, но при этом образуются или циклы, или стабильные комплексы с сопряженными двойными связями.

Типичным примером взаимодействия одной двойной связи с металлоорганическим соединением является гидроцирконирование ПБ реактивом Шварца ($Cp_2Zr(H)Cl$), в результате чего получаются растворимые цирконийсодержащие полимеры с σ -связью Zr-C [4]



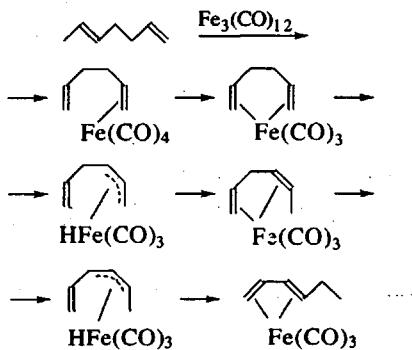
Взаимодействие олеиновых групп ПБ с дигидридом цирконоцена (Cp_2ZrH_2) также ведет к образованию растворимых линейных полимеров, хотя было доказано, что один атом металла связан с двумя углеродными атомами [4]. Можно предположить, что в этом случае (σ, π)-металла-цикlopентановые структуры



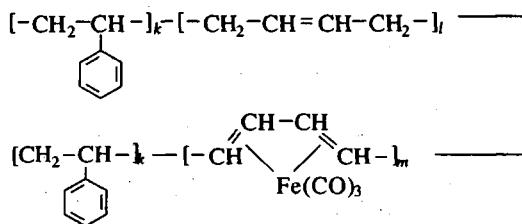
присутствуют в полимерных цепях, однако такое утверждение нуждается в дополнительном доказательстве.

Растворимые каучукоподобные полимеры были синтезированы при взаимодействии СБС с додекакарбонилом железа [5]. Реакция карбонилов железа с несопряженными диенами сопровождается миграцией двойных связей [6], в результате чего происходит образование железо-

трикарбонильных π -комплексов с сопряженными диенами:

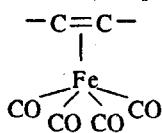


Железотрикарбонильные π -комплексы с двумя несопряженными олефиновыми группами нестабильны, поэтому в случае полимерных лигандов межмолекулярные комплексы не образуются. Ниже показана структура железотрикарбонильного СБС



В случае железосодержащих полимеров можно наблюдать специфические особенности комплексообразования с полимерными лигандами. Действительно, если реакция додекакарбонила железа с некоторыми несопряженными диенами [7] происходит в течение $\sim 60 - 160$ ч, то взаимодействие между олефиновыми группами ПБ (или СБС) и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ осуществляется в течение 40 - 60 мин.

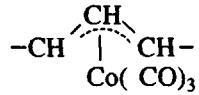
Это обстоятельство можно объяснить следующим образом. Полагают, что первый акт комплексообразования карбонилов железа с диенами представляет собой образование железотетракарбонильного комплекса с олефиновой группой [8]



Такой комплекс нестабилен, поэтому он разрушается быстрее, чем происходит миграция двойных связей и образование устойчивых железотрикарбонильных комплексов с сопряженными диенами. Накопление железотрикарбонильных комплексов происходит очень медленно. Можно предположить, что в случае полимерных лигандов полимерный клубок стабилизирует железотетракарбонильный комплекс, и происходит быстрый переход к железотрикарбонильному диеновому фрагменту. Поэтому комплексообразование значительно ускоряется.

Интересный пример представляет собой взаимодействие олефиновых групп СБС с дикобальт-

октакарбонилом. По данным ИК-спектроскопии, в полимере образуются трикарбонильные комплексы, которые могут быть связаны с аллильными фрагментами полимерной цепи π -связью



Однако при этом полимер теряет растворимость, что может объясняться сшивкой по двойным связям в присутствии комплексов кобальта.

Нужно отметить, что во всех упомянутых выше случаях полимеры остаются каучукоподобными, хотя температура стеклования олигобутадиеновой фазы может существенно меняться. Так, в случае железотрикарбонильных π -комплексов с СБС по данным ДСК температура стеклования олигобутадиеновой фазы меняется от -93°C для СБС до -47°C для полимерного комплекса с содержанием железа 7.15 мас. %, что может быть связано с появлением в цепи полимера плоских диеновых фрагментов, связанных с железотрикарбонильным комплексом.

Поскольку железо- и кобальткарбонильные комплексы способны выделять окись углерода при нагревании, представлялось интересным изучить их термические превращения в полимерных матрицах. Установлено, что железотрикарбонильные комплексы начинают разлагаться при 170°C , тогда как кобальткарбонильные – уже при 100°C . Согласно данным γ -резонансной и EXAFS спектроскопии, разрушение железотрикарбонильных комплексов в вакууме при $200 - 300^\circ\text{C}$ приводит в основном к образованию комплексов железа с двумя полимерными цепями [9]. Внутренняя координационная сфера каждого атома железа содержит 8 углеродных атомов, тогда как связь железо–железо отсутствует. По данным ЭПР в материале присутствует лишь незначительное количество мелких кластеров железа.

Кроме того, разрушение кобальткарбонильных комплексов в тех же условиях инициирует образование кластеров кобальта с размерами около $10 - 30 \text{ \AA}$, причем повышение температуры термолиза ведет к укрупнению кластеров кобальта, что не наблюдалось нами в случае железа. По данным ферромагнитного резонанса образующийся Со-содержащий полимерный материал характеризуется ферромагнитными свойствами.

Можно предположить, что различия в структуре железо- и кобальтсодержащих полимеров после термолиза определяются высокой стабильностью тетраеновых комплексов железа и нестабильностью олефиновых комплексов кобальта. К настоящему моменту нами синтезированы железокобальткарбонильные комплексы и изучаются их ферромагнитные свойства.

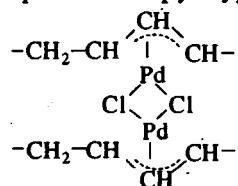
Полученные полимеры обладают рядом интересных свойств. Например, введение железотрикарбонильных фрагментов в полимер значительно меняет газопроницаемость полимерной пленки (по окиси углерода), что открывает возможность ис-

пользования таких пленок в качестве газоразделятельных мембран. Железотрикарбонильные СБС благодаря присутствию в них полярных групп могут быть перспективны в качестве пленочных полимерных kleев, отверждаемых в СВЧ-поле.

Пока не изучены катализитические свойства синтезированных цирконий-, железо- и кобальтсодержащих полимеров, однако в соответствии с литературными данными эти полимеры могут служить катализаторами различных органических реакций — гидросилилирования, димеризации, полимеризации, гидрирования и других. Более того, согласно данным ЯМР-спектроскопии, цирконийсодержащий полимер, полученный из ПБ и реактива Шварца, содержит в цепи оптически активные атомы углерода, в результате чего должны появляться диастереомерные формы. Такой полимер может оказаться перспективным в качестве катализатора стереоспецифических реакций.

В первой части нашего сообщения был рассмотрен синтез линейных металлоорганических полимеров. Альтернативный путь получения металлоорганических полимеров основывается на взаимодействии двойных связей ПБ или СБС с соединениями палладия и родия, ведущем к полимерным сеткам.

Реакция бис-(ацетонитрил)палладий хлорида с двойными связями олигобутадиенового блока приводит к замещению ацетонитрильных лигандов на олефиновые с образованием соответствующих комплексов [10]. При этом в полимере образуются как π -олефиновые, так и π -аллильные комплексы:



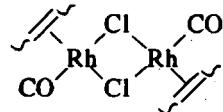
π -аллильная структура

Строение образующихся комплексов зависит от природы используемого растворителя. Так, π -олефиновые структуры доминируют в дихлорэтане и бензole. Присутствие спирта или ДМФА в реакционной среде облегчает переход π -олефиновых комплексов в π -аллильные.

Согласно данным ДСК, температура стеклования, соответствующая гибким блокам, сохраняется только для образца, содержащего 5.6% Pd. Увеличение содержания палладия в полимере приводит к образованию жестких пластиков.

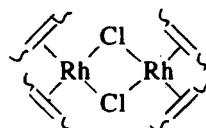
Подобная ситуация реализуется при взаимодействии олефиновых групп полимера с карбонилхло-

ридом родия $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]_2$ [11]. Комплексообразование в бензole ведет к удалению двух карбонильных групп с образованием диолефиновых комплексов



Как и в случае палладийсодержащих полимеров, полученные родийсодержащие полимеры образуют стабильные реакционные растворы, поскольку часть координационных мест в комплексе может быть занята молекулами растворителя. Однако после осаждения и сушки эти полимеры теряют растворимость. В отличие от палладийсодержащих полимеров в родийсодержащих полимерах на основе $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]_2$ не удалось наблюдать стеклования в олигобутадиеновых блоках даже при низких степенях комплексообразования.

Если комплексообразование с $[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]_2$ осуществляют в ТГФ, который облегчает замещение олефинов на карбонилы, то образуются тетраолефиновые μ -галогенидные комплексы родия



Аналогичная ситуация реализуется при взаимодействии двойных связей полимера с хлоридом родия RhCl_3 . При этом возможность образования межмолекулярных комплексов значительно возрастает, и образуется сетчатый полимер, густота сетки которого зависит от степени комплексообразования. Однако пленки и катализаторы на носителях могут быть получены либо из реакционных растворов палладий- и родийсодержащих полимеров, либо из растворов, полученных непосредственно после осаждения (до высушивания) этих полимеров.

Палладий- и родийсодержащие полимеры, как и низкомолекулярные соединения палладия и родия, оказались катализитически активными в гидрировании ацетиленовых спиртов (C_5 , C_{10} , C_{15} , C_{20}) и ненасыщенных кетонов (C_{13} и C_{18}), являющихся полупродуктами витаминов A, E, K и некоторых душистых веществ¹.

Полученные нами палладийсодержащие полимеры были испытаны в гидрировании ацетиленовых карбинолов C_5 , C_{10} и C_{15} . Оказалось, что активность и селективность этих полимеров существенно зависят от строения присутствующих в полимере комплексов. Наименее активны полимерные комплексы, полученные в присутствии ДМФА и этанола, т.е. с преобладанием π -аллильных структур. Наиболее эффективны полимеры, полученные в среде дихлорэтана и бензола, в которых присутствуют π -олефиновые комплексы. Не исключено, однако, что основное влияние на ак-

¹ Катализитические свойства синтезированных нами Pd- и Rh-содержащих полимеров были изучены в Тверском политехническом институте под руководством проф. Э.М. Сульман.

тивность и селективность получаемых палладийсодержащих полимеров оказывает предыстория их получения — модификация реакционных центров теми растворителями, в которых получены полимеры. Присутствие, например, ДМФА в реакционной среде негативно сказывается на процессе.

Исследовано влияние содержания палладия в полимере на селективность катализатора в гидрировании ацетиленового карбинала C_{15} (табл. 1). Наилучшие результаты (селективность 98%) получены для катализатора с 15% палладия^a за 140 мин, но только в присутствии 3.76×10^{-8} молей пиридина как модификатора. Использование как органических, так и неорганических модификаторов неперспективно как с точки зрения получения чистого продукта, так и при решении экологических проблем.

Чтобы повысить селективность и активность катализатора, нами осуществлена иммобилизация соединений палладия в присутствии неорганических носителей, поскольку хорошо известно, что носитель может существенно влиять на свойства катализатора. Палладийсодержащие полимеры, нанесенные на Al_2O_3 , были испытаны в гидрировании ацетиленового спирта C_{10} — дегидролиналоола, используемого при получении ценного душистого вещества — линалоола.

Установлено, что даже в отсутствие модификатора селективность гидрирования составила 98% для полимерного катализатора, полученного в среде бензол–этанол. Селективность гидрирования на полимерном катализаторе, полученном в дихлорэтане, достигала 98.7% (табл. 2). Эти результаты можно сравнить с эффективностью стандартного катализатора Линдлара (5% Pd/CaCO₃, обработанного ацетатом свинца в присутствии хинолина [12]), который дает селективность порядка 95% в гидрировании дегидролиналоола (ДГЛ). Более того, стабильность наших Pd-содержащих полимерных катализаторов вдвое выше и остается практически постоянной в течение 20 циклов.

Если Pd-содержащий полимер легко восстанавливается в ходе гидрирования до нульвалентного состояния, то валентность элементов в Pd-содержащих полимерных катализаторах, нанесенных на окись алюминия, как следует из данных рентгенофотоэлектронной спектроскопии, остается практически постоянной. Вероятно, это явление обусловлено влиянием окиси алюминия на стабильность полимерных комплексов к восстановлению. Кроме того, возможно, в этом заключается причина высокой селективности и стабильности полученных нами катализаторов. По нашему мнению, Pd-содержащие полимерные катализаторы исключительно перспективны в реакциях гидрирования.

Родийсодержащие полимеры были изучены в селективном гидрировании ненасыщенных кетонов C_{13} (псевдоионон) и C_{18} (дегидрофитон) в насыщенные. На примере гидрирования псевдоионона установлено, что в ряду синтезированных нами родийсодержащих полимеров наиболее активным

Таблица 1. Гидрирование ацетиленовых карбинолов на Pd-полимерном катализаторе, нанесенном на Al_2O_3

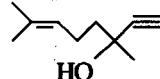
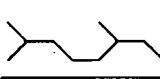
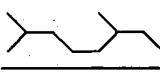
Строение карбинола	Максимальная селективность, %
 (C ₁₀)	99
 (C ₁₅)	98
 (C ₂₀)	97

Таблица 2. Гидрирование дегидролиналоола на Pd-полимерном катализаторе, нанесенном на Al_2O_3 (ДГЛ 2 г; вес катализатора 0.1 г; CH₃OH 30 мл; T = 60°C; содержание Pd 1.0 - 1.5 мас. %)

Время, мин	ДГЛ, %	Линалоол, %	Алкан, %
15	91.8	8.2	—
30	86.6	13.4	—
60	78.3	21.7	—
120	64.2	35.8	—
180	41.7	58.3	—
230	16.2	83.8	—
245	1.5	98.0	0.5
247	—	98.7	1.3

оказался родийсодержащий полимер на основе СБС и RhCl₃ при содержании родия 12 - 16%.

Исследовано влияние природы растворителя, его полярности и сродства к полимеру на процесс гидрирования псевдоионона (табл. 3) [13]. Показано, что использование неполярных растворителей (бензол, толуол, гексан) приводило к замедлению гидрирования, причем в большей степени в гексане, что, возможно, обусловлено набуханием полимеров в ароматических растворителях. Благодаря этому количество доступных активных центров увеличивалось. Однако ароматические соединения, а также исследованные нами ТГФ, ДМСО, ДМФА, по-видимому, координируются на реакционных центрах катализатора, что способствует понижению его активности. Хорошие результаты получены при гидрировании псевдоионона в спиртах. В ряду спиртов наилучшим, как и в случае гидрирования на традиционном гетерогенном катализаторе ШПАК-0.5 (Pd/ Al_2O_3), оказался изопропиловый спирт, вероятно, вследствие оптимального сочетания его способности к сольватации реагентов и координации с катализатором. Подобные результаты получены при гидрировании дегидрофитона (ненасыщенный кетон C_{18}) в присутствии Rh-содержащего полимера.

Поскольку Rh-содержащие полимеры не набухают в изопропиловом спирте и, следовательно, в гидрировании участвуют только активные центры поверхности полимера, представлялось целесообразным использовать нанесение Rh-содержа-

Таблица 3. Влияние природы растворителя на состав катализата при гидрировании псевдоионона на Rh-содержащем полимере*

Растворитель	Время реакции, мин	Состав катализата, %		
		гексагидропсевдоионон	тетрагидропсевдоионон	псевдоионон
Изопропиловый спирт	60	97.6	2.4	—
Толуол	30	9.8	28.5	61.7
	60	9.2	57.6	33.2
Бензол	30	4.2	81.1	14.7
	60	17.3	82.7	—
	90	19.5	80.5	—
	150	37.5	62.5	—
	180	51.6	48.4	—
Гексан	30	2.6	6.9	90.5
	60	3.5	11.0	86.5
	90	6.1	24.6	69.3
	120	11.2	44.7	44.1
Этиловый спирт	30	79.3	20.7	—
	60	92.4	7.6	—
Метиловый спирт	30	72.6	27.4	Следы
	60	88.3	11.7	—
	90	98.0	2.0	—

* $c_0 = 0.1$ кмоль/м³, количество катализатора (9.11 мас. % Rh) – 1.9 кг/м³.

ющих полимеров на неорганические носители, в частности Al₂O₃, для повышения эффективности и стабильности катализаторов в гидрировании. Селективное гидрирование ненасыщенных кетонов осуществляли при 50°C и давлении 8 МПа в течение 60 мин. Установлено, что выходы насыщенных кетонов C₁₃ и C₁₈ составили 99.5 и 99.3% соответственно. Эти данные можно сравнить с результатами гидрирования ненасыщенных кетонов C₁₃ и C₁₈ на промышленном катализаторе Pd/Al₂O₃ (при 60°C и 2 МПа), который обеспечивает выходы 98.5 и 97.3%; время эксплуатации его вдвое меньше. Время непрерывного гидрирования на Rh-содержащих полимерных катализаторах составляет 2000 ч.

Разработанный метод нанесения металлоорганических полимеров на порошкообразные и гранулированные носители позволяет получать металлополимерные катализаторы для периодических и непрерывных процессов гидрирования ненасыщенных кетонов, ацетиленовых спиртов и, возможно, других ненасыщенных соединений. Развитие исследований металлоорганических полимерных катализаторов может осуществляться как в направлении создания новых металлоорганических полимеров, так и новых экологически чистых методов нанесения, активации процессов регенерации катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hagiwara N., Sonogashira K., Takahashi S. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 151.
2. Nalwa H.S. // Appl. Organomet. Chem. 1990. V. 4. № 2. P. 91.
3. Bayer E., Schumann W. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. № 12. P. 949.
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. Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Кузав А.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1694.
6. Pettit R., Emerson G.F. // Adv. Organomet. Chem. 1964. V. 1. № 1. P. 1.
7. Emerson G.F., Mahler J.E., Kohkar R., Pettit R. // J. Organ. Chem. 1964. V. 29. № 12. P. 3620.
8. Gibson D.H., Ong T., Khoury F.G. // J. Organomet. Chem. 1978. V. 157. № 1. P. 81.
9. Архипов И.Л., Стукан Р.А., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2590.
10. Ларикова И.Е., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Шуваев А.Т., Козаков А.Т., Никольский А.В., Землянов А.П., Татевосян М.М., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2409.
11. Мирзоева Е.Ш., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 2638.
12. Lindlar H. // Helv. chim. Acta. 1952. B. 35. № 5. S. 446.
13. Сульман Э.М., Бронштейн Л.М., Анкудинова Т.В., Мирзоева Е.Ш., Сидоров А.И., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Автушенко Е.Ю. // Хим.-фармацевт. журнал. 1990. Т. 24. № 12. С. 59.

Immobilization of Organometallic Compounds on Polymer Matrices Containing Olefinic Groups: Properties and Catalytic Activity

© 1993 г. L. M. Bronshtein and P. M. Valetskii

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

Abstract – Using polybutadiene and polystyrene–polybutadiene block copolymers as examples, alternative possibilities are shown for preparing organometallic polymers by the immobilization of organometallic compounds on the polymer matrices: for synthesis of linear soluble polymers; or formation of intermolecular complexes leading to polymer networks, with the degree of cross-linking depending on the extent of complex formation. The properties of the polymers prepared are determined by the type of organometallic complexes obtained. Palladium- and rhodium-containing polymers showed catalytic activity in hydrogenation reactions..