

УДК 541(49+64):546.97

ВЛИЯНИЕ КРИОВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ ГРУПП ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА С СОЕДИНЕНИЯМИ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ

© 1993 г. Е. Ю. Баукова, Л. М. Бронштейн, Е. Ш. Мирзоева, Е. С. Вайнерман,
А. Л. Блюменфельд, С. Ю. Панов, О. Л. Лепендиня, П. М. Валецкий

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

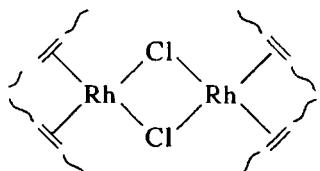
Поступила в редакцию 07.03.92 г.

Рассмотрено влияние низкотемпературной обработки на реакцию комплексообразования между олефиновыми группами полистирол-полибутадиенового блок-сополимера и соединениями Rh и Pd. Показано, что состав палладийсодержащих полимеров после криовоздействия зависит от условий реакции. В случае родийсодержащих полимеров на основе RhCl_3 увеличение продолжительности низкотемпературного воздействия приводит к изменению молярного соотношения Rh : Cl в комплексе.

Ранее нами было изучено комплексообразование соединений палладия и родия с олефиновыми группами полибутадиена и полистирол-полибутадиенового блок-сополимера ДСТ-30 [1, 2]. Поскольку в палладий- и родийсодержащих полимерах за счет комплексообразования с соединениями металла образуются сетки, представлялось целесообразным исследовать возможность формирования такими металлокомплексными полимерами криогелей. Реальной основой для этого является хорошо известный факт, что криохимические реакции используют при получении как металлоорганических соединений [3], так и сшитых полимерных систем [4]. Одно из объяснений этого заключается в том, что при замораживании раствора происходит кристаллизация растворителя и концентрирование реагирующих компонентов в участках жидкой микрофазы.

Установлено, что в результате криовоздействия на реакционные растворы Pd- и Rh-содержащих полимеров образуются криогели. В настоящей работе мы исследовали влияние криовоздействия на состав полученных металлокомплексных полимеров.

При взаимодействии ДСТ-30 с $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуются тетраолефиновые μ -галогенидные комплексы типа [1]



Криовоздействию подвергали реакционные растворы после осуществления комплексообра-

зования в среде бензол: этиловый спирт = 9 : 1 (по объему). Показано, что продолжительное воздействие (в течение 8 недель) на растворы полимера, не содержащего хлорид родия или содержащего его каталитические количества, не приводит к образованию криогеля. Из термограммы замораживания раствора, снятой в диапазоне температур +20° ... -30°C, следует, что замерзание происходит при +2 - 0°C. Исходя из литературных данных [5], можно было бы предположить, что для этой реакции (как и для других крио-реакций) существует оптимальный температурный интервал криовоздействия. Однако оказалось, что температура реакции криоструктурирования (-6, -12 и -20°C) существенно не влияет на время гелеобразования и состав образующихся полимеров.

Время криовоздействия от 1 до 6 сут практически не влияет на содержание Rh в полимере. Однако при сравнении состава ксерогеля с составом полимера, не подвергавшегося криовоздействию, видно, что степень комплексообразования после криовоздействия несколько падает. Так, для образца, полученного при исходном молярном соотношении ДСТ-30 : хлорид родия = 1 : 0.22, содержание родия в полимере до криовоздействия составляло 9.8%, а после криовоздействия в течение 4 сут – 7.6%. Вероятно, при замораживании системы устанавливается равновесие, обусловленное обратимостью реакции комплексообразования между хлоридом родия и ДСТ-30.

В работе [1] было показано, что при увеличении температуры реакции степень комплексообразования растет и достигает максимума при 60°C. Вероятно, при понижении температуры равновесие реакции смещается в сторону исходных про-

Таблица 1. Состав родийсодержащих полимеров на основе хлорида родия после криовоздействия

Время криовоз- действия, сут	Rh, %	Cl, %	Rh/Cl (моли)	Rh, %	Cl, %	Rh/Cl (моли)	E_{cb} (Rh)	E_{cb} (Cl)
	данные элементного анализа			данные РФЭС				
2	8.8	2.9	1.03	8.8	3.0	1.0	309.20	285.00
9	13.2	2.9	1.56	11.0	2.6	1.4	309.30	285.00
13	3.2	0.5	2.12	3.2	0.5	2.1	309.10	285.00

дуктов и степень комплексообразования падает. При этом установившееся равновесие не зависит ни от времени криовоздействия, ни от состава реакционной смеси. Обратимость реакции комплексообразования и гелеобразования подтверждается также разрушением криогеля в течение 2 - 3 сут после размораживания, однако степень комплексообразования при этом практически не изменяется.

По данным элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (табл. 1) установлено, что с увеличением времени криовоздействия растет молярное соотношение Rh : Cl, которое в исходном комплексе равняется единице. Из табл. 1 видно, что через 9 сут криовоз-

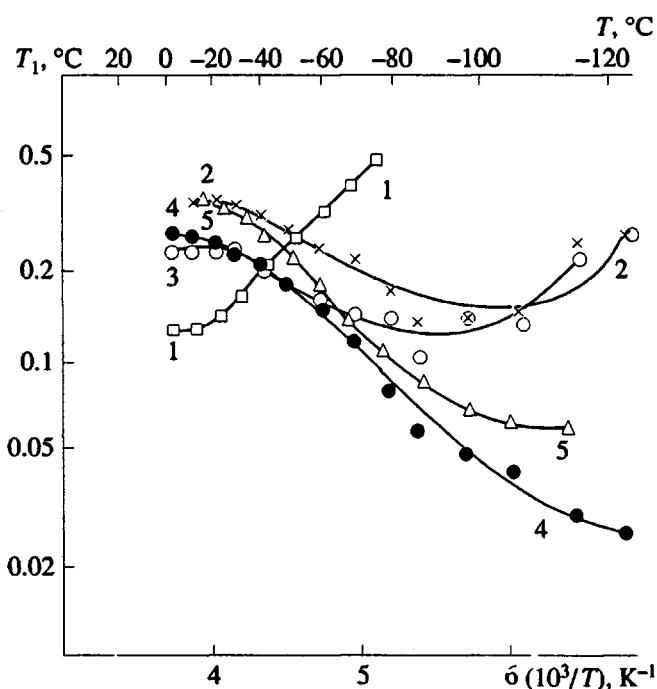
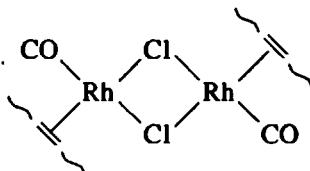


Рис. 1. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 исходного ДСТ-30 (1) и его родийсодержащих производных на основе карбонилхлорида родия (2, 3) и хлорида родия (4, 5) до (2, 4) и после криовоздействия (3, 5).

действия оно составляет 1.4, а после 13 сут — 2.1. При этом электронное состояние атомов родия и хлора не меняются.

Для случая олефиновых комплексов родия типичными являются тетраолефиновые μ -галогенидные комплексы, в которых Rh : Cl = 1 : 1. Можно предположить, что увеличение молярного соотношения Rh : Cl происходит за счет формирования тетраолефиновых комплексов, где в качестве мостиковых лигандов выступают уже не Cl⁻, а, например, фрагменты OC₂H₅⁻, которые могут генерироваться из этилового спирта в процессе длительного криовоздействия по аналогии с описанным в работе [6] комплексом (C₈H₁₂)₂Rh₂(OMe)₂, полученным при кипячении тетраолефинового μ -галогенидного комплекса в метаноле в присутствии безводного карбоната натрия.

При комплексообразовании олефиновых групп полимера с карбонилхлоридом родия в среде бензола образуются диолефиновые дикарбонильные комплексы [1]



Однако густота такой полимерной сетки значительно меньше по сравнению с полимером на основе хлорида родия. Это обстоятельство существенно увеличивает (при одинаковом содержании родия в полимере) время, необходимое для образования криогеля. Например, при содержании Rh 8%, криогель на основе хлорида родия образуется за 1 сут, а на основе карбонилхлорида родия — за 2 недели. Необратимость реакции комплексообразования в случае карбонилхлорида родия [1] приводит к тому, что образующиеся криогели не разрушаются при хранении, а степень комплексообразования в результате криовоздействия несколько увеличивается. Например, при молярном соотношении ДСТ-30 : карбонилхлорид родия = 1 : 0.08, содержание родия в полимере до криовоздействия составляет 6.8%, а после криовоздействия в течение 2 недель — 8.1%. При содержании родия в полимере менее 3 масс. % криогель не образуется. Температура криовоздействия в диапазоне -6 ... -20°C и время криовоздействия после образования криогеля не влияют на степень комплексообразования. Сравнение ИК-спектров родийсодержащих полимеров на основе карбонилхлорида родия до и после криовоздействия показало идентичность их структур, т.е. криовоздействие не влияет на строение образующихся комплексов.

С помощью релаксационных методов ЯМР изучены свойства полимерных сеток, формирующихся в родийсодержащих полимерах. С этой целью были исследованы образцы на основе

ДСТ-30 с хлоридом и карбонилхлоридом родия до и после криовоздействия. Установлено, что по характеру температурной зависимости времени протонной спин-решеточной релаксации образцы с хлоридом и карбонилхлоридом родия попарно отличаются друг от друга (рис. 1). Показано, что по сравнению с исходным ДСТ-30 молекулярная подвижность в родийсодержащих полимерах на основе карбонилхлорида родия увеличивается. На это указывает появление минимума на температурной зависимости при $\sim -90^{\circ}\text{C}$. Характер температурной зависимости свидетельствует о наличии распределения времен корреляции молекулярных движений, что затрудняет точное определение энергетических барьеров. Можно, однако, утверждать, что их значения лежат в диапазоне 16.7 - 25.1 кДж/моль. В результате криовоздействия не изменяются ни характер молекулярных движений, ни их энергетические параметры, однако ширина распределения существенно возрастает. Это можно интерпретировать как результат частичного разупорядочения структуры полимера.

В случае родийсодержащих полимеров на основе хлорида родия наблюдается хорошо развитая молекулярная подвижность. Оценка энергетических барьеров дает значения порядка 6.3 - 12.6 кДж/моль. Ранее [7] при изучении молекулярной подвижности родийсодержащих полимеров методами термостимулированной деполяризации было показано, что при комплексообразовании с хлоридом родия происходит микросегрегация полибутадиеновой фазы на две компоненты с увеличением дипольно-сегментальной подвижности обеих компонент. Вследствие этого рост молекулярной подвижности, наблюдаемый методом ЯМР, можно рассматривать как усреднение по неоднородному образцу. Надо отметить также, что в образцах на основе хлорида родия распределение времен корреляции либо вообще отсутствует, либо его ширина гораздо меньше, чем в случае полимеров на основе карбонилхлорида родия. Криовоздействие вызывает некоторое торможение молекулярных движений с $E_a \sim 10.8 - 16.7$ кДж/моль, т.е. формирование более упорядоченной структуры.

При комплексообразовании полистирол-полибутадиенового блок-сополимера с бис-(ацетонитрил) палладий хлоридом (АПХ) в полимере появляются π -олефиновые и π -аллильные комплексы [2]

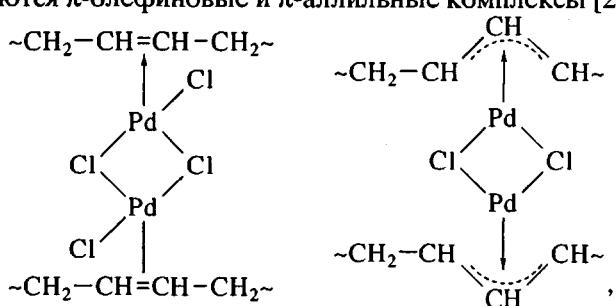


Таблица 2. Влияние соотношения реагентов и концентрации реакционного раствора на состав палладийсодержащего полимера

Молярное отношение ДСТ-30 : АПХ	Концентрация реакционного раствора, г/дл	Время образования криогеля, недели	Содержание в полимере*, %	
			Pd	Cl
1 : 0.10	1	3	12.4	4.3
1 : 0.22	2	2	25.5	8.7
1 : 0.45	1	1	30.6	14.3
1 : 0.98	1	1	32.0	14.1
1 : 0.22**	2	3	19.9	7.1
1 : 0.22***	2	3	22.2	5.8
1 : 0.10	2	3	14.6	4.1
1 : 0.10	4	3	11.1	4.2
1 : 0.10	6	3	12.5	4.0

* По данным элементного анализа.

** При 20°C и *** 35°C .

что также приводит к образованию редкосшитых полимерных систем. После криовоздействия реакционные растворы палладийсодержащих полимеров превращаются в криогели. При этом состав полимеров после криовоздействия и время криоструктурирования зависят от условий комплексообразования. Полученные результаты представлены в табл. 2. Так, увеличение молярной доли АПХ в реакционном растворе (объемное соотношение бензол : этиловый спирт = 9 : 1) и повышение температуры увеличивает степень комплексообразования, а концентрация полимера практически не сказывается на содержании металла в полимере.

Ранее было показано [2], что изменение состава реакционного раствора при комплексообразовании (бензол, дихлорэтан, добавки в бензол этилового спирта и ДМФА) позволяет существенно влиять на соотношение π -аллильных и π -олефиновых комплексов в полимере. Представлялось интересным исследовать криоструктурирование в реакционных растворах разного состава. Оказалось, однако, что если реакционный раствор в бензole с 10% этилового спирта замерзает при температурах $+2 - 0^{\circ}\text{C}$ и структурируется от 1 до 3 недель, в зависимости от состава палладийсодержащего полимера, то реакционные растворы в бензole с 10% дихлорэтана и 10% ДМФА соответственно, замерзая, расслаиваются (т.е. бензольный раствор замерзает, а второй компонент остается в жидком виде) и криогели не образуются. При добавлении в бензол 5% ДМФА (молярное соотношение ДСТ-30 : АПХ = 1 : 0.22) криогель палладийсодержащего полимера образуется в течение

12 недель. При этом состав реакционной среды не влияет на степень комплексообразования после криовоздействия. Надо отметить, что в чистом бензоле криоструктурирование не идет, что обусловлено, вероятно, низкой степенью комплексообразования.

Таким образом, низкотемпературное воздействие на растворы палладий- и родийсодержащих полимеров способствует образованию криогелей, причем состав полимеров после криовоздействия определяется условиями как комплексообразования, так и криоструктурирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирзоева Е.Ш., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Кузнецов А.И., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2638.
2. 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. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2409.
3. Озин Г., Москвиц М., Тиммс П. // Криохимия. М.: Мир, 1979. С. 594.
4. Рогожин С.В., Вайнерман Е.С., Лозинский В.И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 1. С. 115.
5. Lozinsky V.I., Vaintrman E.S., Domotenko L.V., Mamtsis A.M., Titova E.F., Belavtseva E.M., Rogozhin S.V. // Coll. and Polym. Sci. 1986. V. 264. N. 1. P. 19.
6. Chatt J. // J. Chem. Soc. 1957. P. 4735.
7. Воищев В.С., Мирзоева Е.Ш., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Еремин В.С., Дьячкова Е.П., Кобзева Л.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 59.

Influence of Cryogenic Treatment on the Complexing of Olefin Groups in Butadiene-Styrene Block-Copolymer with Rhodium and Palladium Compounds

E. Yu. Baukeva, L. M. Bronshtein, E. Sh. Mirzoeva, E. S. Vainerman, A. L. Blumenfel'd,
S. Yu. Panov, O. L. Lependina, and P. M. Valetskii

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

Abstract – The influence of low-temperature treatment on the reaction of complex formation between olefin groups of polystyrene-polybutadiene block-copolymer and compounds of Rh and Pd is studied. The composition of palladium-containing polymers after the treatment is shown to depend upon the conditions of the reaction. For rhodium-containing polymers based on RhCl_3 , the molar ratio Rh : Cl depends on the duration of cryogenic treatment.