

УДК 541(64+49):546(97+98)

КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ С бис-(ПРОПИЛТИО)МЕТАНОМ КАК КОМПОНЕНТЫ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2000 г. Ю. И. Пузин*, Р. Х. Юмагулова**, Ю. И. Муринов**, Р. А. Хисамутдинов**,
В. В. Потапов**, Ю. А. Прочухан**

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062 Уфа, ул. Космонавтов, 1

**Институт органической химии Уфимского научного центра Российской Академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 69

Поступила в редакцию 28.09.99 г.
Принята в печать 30.12.99 г.

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии комплексных соединений палладия и родия, содержащих в качестве лиганда молекулы тиоацетала. Показано, что указанные комплексы образуют с инициатором пероксидного или азостроения инициирующие системы. Наибольшее влияние на полимеризацию системы оказывают при стехиометрическом соотношении тиоацеталь : пероксид, что связано с образованием переходного комплекса, определяющую роль в формировании которого играют атомы водорода геминальной метиленовой группы тиоацетала. Активность систем с участием изученных соединений в инициировании полимеризации выше, чем систем с тиоацеталами, не связанными в комплекс с ионами металлов.

При использовании пероксидных инициаторов обычно полагали [1, 2], что органические сульфины, взаимодействуя с пероксидной группой, разрушают инициатор с образованием продуктов, не обладающих способностью инициировать радикальную полимеризацию. Однако нами установлено [3], что геминальные бис-сульфины, взаимодействуя с ацил(ароил)пероксидами, образуют окисительно-восстановительные системы (**ОВС**), инициирующие полимеризацию. При этом оказалось, что инициирование осуществляется и продуктами взаимодействия компонентов систем. Но вследствие особенностей инициирования в неводных средах [4] важной задачей является повышение эффективности инициирования такими **ОВС**, а также возможность целенаправленного воздействия на процесс полимеризации и свойства образующегося полимера.

Один из способов повышения инициирующей активности **ОВС** – использование солей переходных металлов, таких как Fe, Cu, Pd, Co, Ni и другие [4, 5]. В присутствии последних значительно ускоряется взаимодействие компонентов системы, а в обратимых системах ионы металлов опре-

деляют взаимодействие и, следовательно, эффективность инициирования [4]. Такой способ используют для активирования **ОВС** и в неводных средах.

Так, целый ряд соединений переходных металлов, например, нафтенаты Co, Mn, Cu, Pd и др., взаимодействуя с пероксидами, способствует росту скорости полимеризации w_p винильных мономеров [4]. Интересно, что повышение содержания металла выше оптимального приводит к понижению эффективности инициирующей системы.

С другой стороны, взаимодействие пероксидов с геминальными бис-сульфидами протекает через образование промежуточного комплекса [6], при распаде которого образуются инициирующие полимеризацию частицы и соединения. Мы предложили, что повысить эффективность инициирования этих **ОВС** можно, если дестабилизировать промежуточный комплекс путем вовлечения атомов серы во взаимодействие с ионами переходных металлов, например палладия, родия, рутения. Поэтому было проведено исследование радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии комплексов тиоацетала бис-(пропилтио)метана (**ТА**)

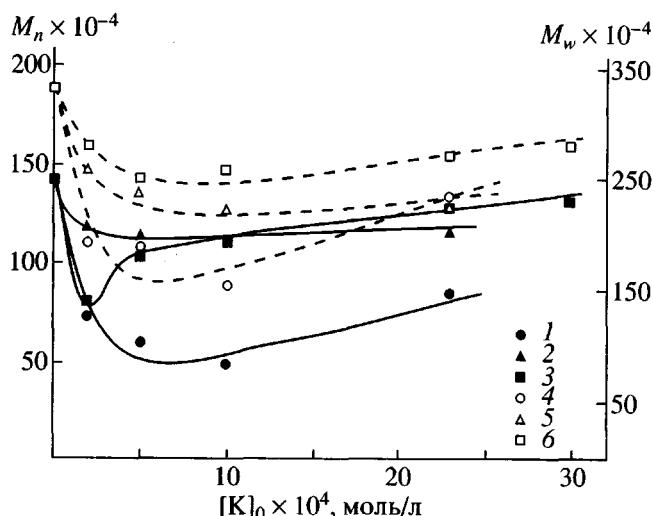
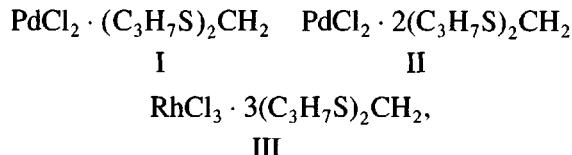


Рис. 1. Зависимости \$M_n\$ (1–3) и \$M_w\$ (4–6) ПММА от концентрации комплексов I (1, 4), II (2, 5), III (3, 6). Концентрация пероксида бензоила \$1 \times 10^{-3}\$ моль/л, \$T = 60^\circ\text{C}\$.

с хлоридами палладия или родия различного состава



результаты которого приведены в настоящем сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали от стабилизатора встрихивания с 5–10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили \$\text{CaCl}_2\$ и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с \$T_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}\$ при 13.6 кПа.

Пероксид бензоила и ДАК многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы.

Методика получения и очистки комплексных соединений приведена в работе [7]. Синтез, очистку и идентификацию ТА проводили по описанной методике [6].

Кинетику полимеризации в массе изучали дилатометрическим методом [8]. Температуру поддерживали с точностью \$\pm 0.05^\circ\text{C}\$.

Образцы полимеров для определения ММР и характеристической вязкости получали на начальных степенях превращения мономера в поли-

мер (до 5%), дважды переосаждали из бензольных растворов в гексан, сушили в вакууме до постоянной массы при \$40^\circ\text{C}\$.

Кривые ММР регистрировали методом ГПХ на приборе ХЖ-1302. Использовали четыре колонки, заполненные стирогелем фирмы "Waters" с размером пор \$10^2\$–\$10^6\$ Å. Растворитель – хлороформ, скорость подачи 1 мл/мин, температура \$25^\circ\text{C}\$. Систему колонок калибровали по ПС-стандартам фирмы "Aldrich" (США) с узким ММР (полидисперсность менее 1.2). При определении средних ММ вводили поправку на приборное уширение. Степень полимеризации рассчитывали по \$M_n\$.

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при \$25 \pm 0.05^\circ\text{C}\$. Средневязкостную молекулярную массу ПММА рассчитывали из соотношения \$[\eta] = KM^\alpha\$, где \$K = 0.94 \times 10^{-4}\$, \$\alpha = 0.76\$.

ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord M-80" в растворе \$\text{CCl}_4\$, стартовые концентрации реагентов \$1 \times 10^{-2}\$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по полимеризации MMA в присутствии комплексов I–III приведены в табл. 1. Видно, что если инициатором полимеризации является пероксид бензоила, то повышение концентрации комплекса I в реакционной смеси приводит к экстремальному росту скорости полимеризации \$w_n\$, наибольшее значение которой достигается при соотношении [пероксид бензоила]:[I] = 1:1, а при дальнейшем увеличении [I] скорость несколько падает. Антибатно меняется средняя степень полимеризации \$P_n\$ образующегося полимера (табл. 1). До указанного соотношения наблюдается и симметричное уменьшение \$M_w\$ и \$M_n\$ полученного ПММА (рис. 1), дальнейшее повышение концентрации комплекса наоборот увеличивает \$M_w\$ и \$M_n\$. Значит, введение комплексного соединения приводит к значительному росту числа радикалов, ведущих полимеризацию.

Важно, что тиоацеталь, не связанный в комплекс, влияет на полимеризацию, инициированную пероксидом бензоила, иначе: на зависимости \$w_n = f([\text{TA}])\$ наблюдается резкий максимум при соотношении [ТА] : [пероксид бензоила] = 1 : 2, при этом происходит общее понижение скорости полимеризации до определенного значения с ростом концентрации ТА (табл. 1)¹. Следовательно,

¹ Особенности инициирования радикальной полимеризации системами пероксид бензоила – ТА рассмотрены нами ранее [3].

Таблица 1. Данные по полимеризации MMA при 60°C в присутствии комплексных соединений палладия и родия (концентрация инициатора 1×10^{-3} моль/л)

Соединение	Концентрация комплекса $K \times 10^3$, моль/л	Инициатор	Скорость полимеризации, $w_n \times 10^3$, моль/л мин	Степень полимеризации $P_n \times 10^{-4}$
I	0	Пероксид бензоила	4.11	1.42(2.1*)
	0.2		4.86	0.74
	0.5		5.51	0.60
	1.0		7.73	0.49
	2.3		6.92	0.85
II	0.2	Пероксид бензоила	4.45	0.92
	0.5		6.28	0.68
	1.0		5.25	0.74
	2.0		4.88	0.79
III	0.2	Пероксид бензоила	3.80	0.81
	0.5		4.00	1.03
	1.0		4.50	1.11
	2.3		6.02	1.28
	3.0		6.65	1.32
I	0	ДАК	4.14	1.10
	0.23		5.36	1.04
	0.55		6.28	0.99
	1.1		6.27	0.69
	2.2		6.18	0.57
II	0.2	ДАК	4.46	0.92
	0.5		6.28	0.68
	1.0		5.25	0.74
	2.0		4.88	0.79
III	0.2	ДАК	5.30	0.86
	0.5		6.55	0.83
	1.0		4.80	0.42
$(C_3H_7S)_2CH_2$	0.25	Пероксид бензоила	4.15	2.95*
	0.4		4.67	2.59*
	0.5		4.80	2.56*
	0.6		4.62	2.64*
	0.75		4.02	2.74*
	1.0		4.27	3.02*
	1.5		4.35	3.04*
	2.0		4.35	3.04*

* Средневязкостная степень полимеризации.

Таблица 2. Значения химических сдвигов протонов группы CH_2 тиоацетала и его комплексов I–III [7]

Группа	Хим. сдвиги δ (м.д.) групп CH_2 в соединениях			
	ТА	I	II*	III*
$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$	3.54	4.47	4.08	3.86
			3.87	3.68
$\text{Et}-\text{CH}_2-\text{S}-$	2.49	3.12	2.85	2.62
			2.53	2.49

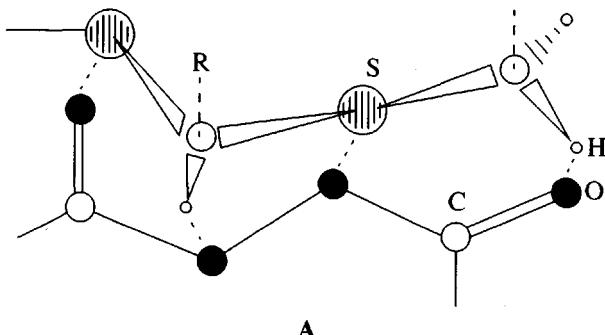
* Сигналы неэквивалентных протонов.

комплекс I образует с пероксидом бензоила инициирующую систему, отличающуюся от системы ТА – пероксид бензоила по характеру взаимодействия компонентов. Важно, что дипропилсульфид в аналогичных условиях ингибирует радикальную полимеризацию [9].

Влияние комплексов I–III на полимеризацию, инициированную пероксидом бензоила, во многом сходно. Однако имеется и ряд особенностей. Так, в случае комплекса II максимальное значение w_n наблюдается при соотношении [пероксид бензоила] : [III] = 2 : 1. При этом же соотношении (или близком к нему) прекращается падение M_w и M_n полученного ПММА (рис. 1). Для комплекса III некоторое понижение w_n (табл. 1) сопровождается резким падением M_n в области соотношения [пероксид бензоила] : [III], близкого к 3 : 1 (рис. 1). Поскольку соотношение пероксид бензоила : ТА в комплексах равномольное, можно заключить, что формирование инициирующих систем происходит путем взаимодействия ТА, входящего в палладиевый или родиевый комплекс, с пероксидом бензоила.

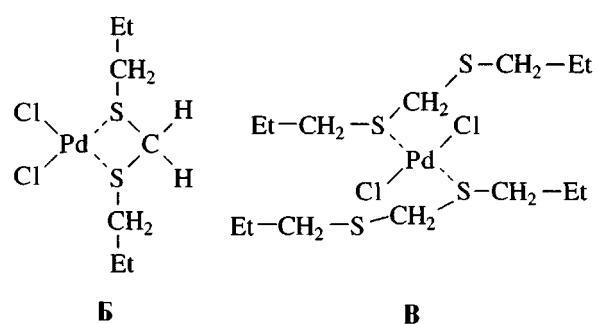
Было показано [6], что при взаимодействии ТА с пероксидом бензоила затрагиваются несколько реакционных центров *bis*-сульфида: атомы серы и кислорода пероксида; атомы водорода геминальной группы CH_2 ; атомы водорода α -метиленовой группы алкильного остатка. В ре-

зультате образуется комплекс, представленный следующей структурой:



При его распаде образуется бензоилоксизамещенный тиоацеталь, способный к радикальному распаду и инициированию полимеризации [3]. Иными словами, основным центром взаимодействия ТА с пероксидом бензоила является геминальная группа CH_2 . Чем выше подвижность атомов водорода этой группы, тем активнее ТА влияет на процесс полимеризации, инициированной пероксидом бензоила [3].

С другой стороны, строение комплексных соединений I–III², представленное структурами [7]



таково, что именно протоны геминальной группы ТА являются наиболее активными, и более подвижны, чем в ТА, не связанном в комплексное соединение, о чем можно судить по величине хим. сдвига их сигнала в ПМР-спектре (табл. 2).

Значит, взаимодействие комплексов I–III с пероксидом бензоила будет происходить сильнее, и окислительно-восстановительные системы с их участием будут более активны в инициировании полимеризации, что и наблюдается в действительности (табл. 1). Наиболее активна система с участием комплекса I, протоны геминальной группы CH_2 в котором наиболее подвижны. Соединение II (и особенно III) имеет менее активные геминальные атомы водорода, и системы с их

² Соединение III имеет структуру, сходную со структурой В, и отдельно не приводится.

участием менее эффективны в инициировании полимеризации.

Если инициатором полимеризации является ДАК, то введение комплексов I–III в полимеризующуюся систему также приводит к экстремальному росту w_n , который сопровождается падением P_n (табл. 1). При этом наблюдается понижение M_w и M_n образующегося ПММА (рис. 2). Значит, и в этом случае происходит формирование инициирующей системы комплекс–ДАК. Важно, что ТА непосредственно с ДАК не реагирует, и в этих условиях является передатчиком цепи с константой передачи цепи $C_s = 0.022$ [10].

Известно, что ДАК реагирует с соединениями ряда металлов, в частности, палладия, родия и рутения [11, 12]. Более того, комплексы солей Rh(III) и Ru(II) с ДМСО также взаимодействуют с ДАК, усиливая процесс полимеризации [12]. Об образовании промежуточных комплексов при взаимодействии комплексов I, II или III с ДАК можно судить по изменениям в ИК-спектрах их смесей. Действительно, смещение полосы поглощения CN-группы с 2250 до 2220–2235 cm^{-1} указывает на возможную координацию нитрильной группы с ионом металла.

Из представленных на рис. 2 данных видно, что область наибольшего понижения M_w и M_n получаемого ПММА для комплексов I и III это $[K] : [\text{ДАК}] = 1 : 4$; для комплекса II – $[K] : [\text{ДАК}] = 1 : 2$. Видимо, в первую очередь ДАК вытесняет хлорид-ионы из координационной сферы металла. В случае соединения II таких координационных мест меньше, поэтому взаимодействие протекает с участием двух молекул ДАК. Как известно [13], координация одной молекулы ДАК протекает всего лишь в 2.5 раза активнее, чем двух молекул.

Образующиеся новые ДАК-содержащие комплексы распадаются с образованием активных радикалов r^* , ведущих полимеризацию. Общую схему процесса можно представить следующим образом.

1. Инициирование полимеризации

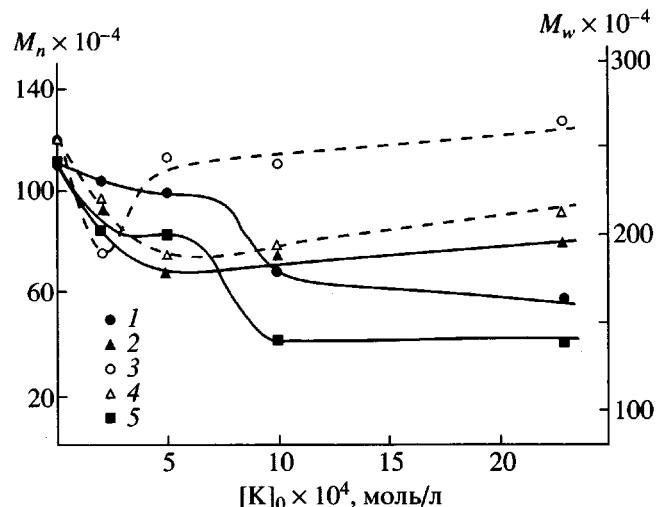
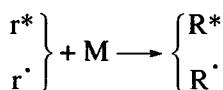
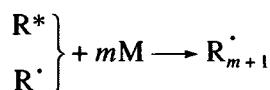
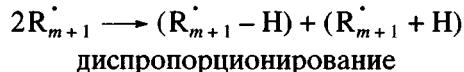


Рис. 2. Зависимости M_n (1, 2) и M_w (3, 4) ПММА от концентрации комплексов I (1, 3), II (2, 4). 5 – средненевязкостная молекулярная масса ПММА, полученного в присутствии комплекса III. Концентрация ДАК 1×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

2. Рост цепи³



3. Обрыв цепи



Таким образом, использование комплексных соединений тиоацетала с солями переходных металлов позволяет повысить активность окислительно-восстановительных систем пероксиды – тиоацетали в инициировании радикальной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V. // Sulfur Reports. 1990. V. 10. Pt. 1. № 1. P.1.
2. Pryor W.A., Bickley H.T. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 18. P. 2885.
3. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V., Shaul'skii Yu.M., Tolstikov G.A. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 6. P. 579.

³ На стадии роста цепи при $m > 5$ радикалы R^* и R^{\cdot} малоразличимы по активности [8].

⁴ Обрыв цепи путем восстановления радикалом металла-комплексообразователя. Передача цепи на соединения I, II или III также приводит к обрыву вследствие восстановления атома металла [11].

4. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982.
5. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972.
6. Пузин Ю.И., Леплянин Г.В., Сирихин Л.В., Парменова И.П., Муслюхов Р.Р., Толстиков Г.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 646.
7. Потапов В.В., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И., Байкова И.П., Пузин Ю.И. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 422.
8. Гладышев Г.П., Гибов Е.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
9. Hörner L., Yürgens E. // Annalen. 1957. B. 602. № 1–3. S. 135.
10. Корчев О.И., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 468.
11. Haerlinger A., Reiss G. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 2. P. 117.
12. Dass N.N., Sen S.R. // J. Macromol. Sci., Chem. 1983. V. 19. № 8/9. P. 1153.
13. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.

Complexes of Palladium and Rhodium Salts with *bis*(Propylthio)methane as the Components of Initiating Systems for Radical Polymerization

Yu. I. Puzin*, R. Kh. Yumagulova**, Yu. I. Murinov**, R. A. Khisamutdinov**, V. V. Potapov**, and Yu. A. Prochukhan**

*Ufa Oil Technical State University,

ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia

**Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract—The radical polymerization of methyl methacrylate carried out in the presence of palladium and rhodium complex compounds containing thioacetal as a ligand was studied. It was shown that the complexes under study form initiating systems with peroxide or azo initiators. The effect of these systems is the most pronounced at a stoichiometric ratio of thioacetal : peroxide. This is related to the occurrence of a transition complex formed with the predominant participation of hydrogens of the germinal methylene group of thioacetal. The activity of the systems involving the compounds of interest as polymerization initiators is higher compared to the systems based on thioacetals uninvolved in complexation with metal ions.