

УДК 541.64:542.952.6

О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, А. А. ГороховаОдесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; e-mail: ovchev@ukr.net**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТА
МАРГАНЦА (II)**

Исследованы кинетические особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии ненасыщенного β -дикетоната – 5-метил-5-гексен-2,4-дионата марганца (II). Показано, что наличие винильного фрагмента в составе лиганда приводит к существенному снижению иницирующей активности, по сравнению с ацетилацетонатом марганца (II). Указаны причины этого явления. Полученные полимеры содержат значительное количество металла и имеют разветвленную структуру.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, инициатор, радикальная полимеризация, метилметакрилат, ингибирование.

В литературе достаточно широко описано использование β -дикетонатов переходных металлов как инициаторов радикальной полимеризации [1,2]. Однако до настоящего времени известно небольшое количество работ, в которых исследовались металлохелаты, содержащие в лиганде винильный фрагмент [3]. Оказалось, что их иницирующая активность намного выше, чем у аналогичных предельных структур. При изучении иницирующей активности ряда непредельных β -дикетонатов переходных металлов, было показано, что наличие двойной связи в составе лиганда обуславливает ряд особенностей: высокие скорости процесса и возможность принимать участие в полимеризации в качестве сомономера. [4]. Несмотря на то, что 5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД) один из наиболее известных β -дикетонатных мономеров, синтезированных еще в 50-х годах, до настоящего времени его металлокомплекс с марганцем не был исследован в качестве инициатора радикальной полимеризации виниловых мономеров, и он был выбран нами в качестве объекта исследования.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является изучение иницирующей активности 5-метил-5-гексен-2,4-дионата марганца (II) $(Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O)$ при радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА). Полученные при этом экспериментальные данные будут сравниваться с иницирующей активностью ацетилацетоната марганца (II) $(Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O)$, который также может представлять интерес, как радикальный инициатор. Сравнение действия $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$ и $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ позволит ответить на вопрос о влиянии природы лиганда в металлохелате на его поведение в радикальной полимеризации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [5], а марганцевый комплекс получали по методике [6]. Радикальную полимеризацию ММА в присутствии $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$ и $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ проводи-

ли в блоке при температуре 70°C. Очистку полимеров осуществляли трехкратным переосаждением из бензольных растворов в этанол. Очистку бензола, этанола [7] и ММА [8] проводили по стандартным методикам. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. Определение молекулярных масс проводили методом вискозиметрии. Вязкость измеряли в растворе бензола с помощью вискозиметра Убеллоде при 25°C. Содержание марганца в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн». Навеску полимера (0,05-0,10 г) предварительно растворяли при нагревании на песчаной бане в 25-30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Для определения использовали стандартные растворы ГСОМ – Mn производства СКТБ Физико-химического института НАНУ им. А.В. Богатского. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот, уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах. ИК спектры полученных полимеров (полимерная пленка) записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Frontier FT - IR в диапазоне 400-4000см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах было показано, что винил-β-дикетонаты переходных металлов являются полифункциональными компонентами полимеризационной системы [3,9]. Они одновременно выступают в роли сомономера (в виду наличия винильной группы), инициатора и ингибитора (в виду присутствия металлохелатного цикла). Влияние предельного хелата Mn(асас)₂·2H₂O на полимеризацию ММА будет ограничено только двумя последними функциями. Поэтому представляло интерес провести полимеризацию ММА в присутствии обоих металлокомплексов и сопоставить полученные результаты.

Полимеризацию проводили в концентрационном интервале (0,1-3,0)·10⁻² моль/л. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Как следует из данных табл.1, скорости полимеризации ММА для непредельного хелата на порядок ниже, чем для его насыщенного аналога. При чем, если для Mn(асас)₂·2H₂O скорость процесса прямопропорциональна концентрации металлокомплекса, то в случае Mn(МГД)₂·2H₂O она мало меняется при изменении количества хелата в исходной смеси (рис.1).

Этот факт можно объяснить участием Mn(МГД)₂·2H₂O как сомономера, которое приводит к его иммобилизации на полимерной цепи, что затрудняет образование комплексов между хелатом и мономером, являющееся обязательным условием для процесса иницирования [1]. Схему сополимеризации можно представить следующим образом:

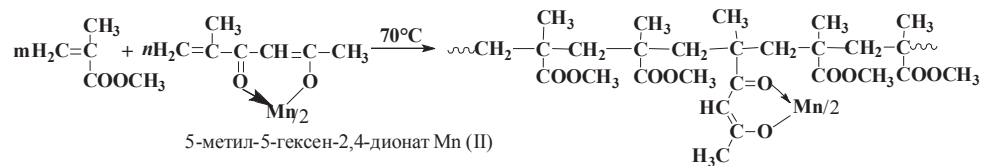


Таблица 1

Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации MMA в присутствии металлокомплексов марганца. T=70°C

<i>Mn(acac)₂·2H₂O</i>									
$C_{ин} \cdot 10^2$ моль/л	$V_n \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	Инд. пер., мин	$S_{ант.}$ %	$S_{грав.}$ %	ω_{Mn} , мас.%	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	* n_{Mn}
3,00	25,1	23,6	44	10,4	8,9	0,11	1,6	3,9	8
1,00	17,7	12,7	373	10,4	7,3	0,11	2,4	6,7	13
0,50	11,8	10,8	340	10,6	5,8	0,11	3,7	11,8	24
0,25	11,3	10,8	650	9,2	6,8	0,09	-	-	-
0,10	9,6	7,6	626	10,4	10,1	0,04	-	-	-
<i>Mn(MGD)₂·2H₂O</i>									
3,00	3,4	3,9	45	8,9	2,9	1,20	0,42	0,7	15
1,00	2,0	2,7	110	9,6	6,4	0,33	0,97	2,0	12
0,50	4,2	5,4	312	10,4	4,6	0,25	1,45	3,4	16
0,25	4,9	4,9	285	9,7	7,4	0,08	-	-	-
0,10	3,7	4,2	300	9,7	7,8	0,02	-	-	-
0	2,5	2,5	0	10,0	9,8	-	-	-	-

*- количество атомов марганца в одной макромолекуле

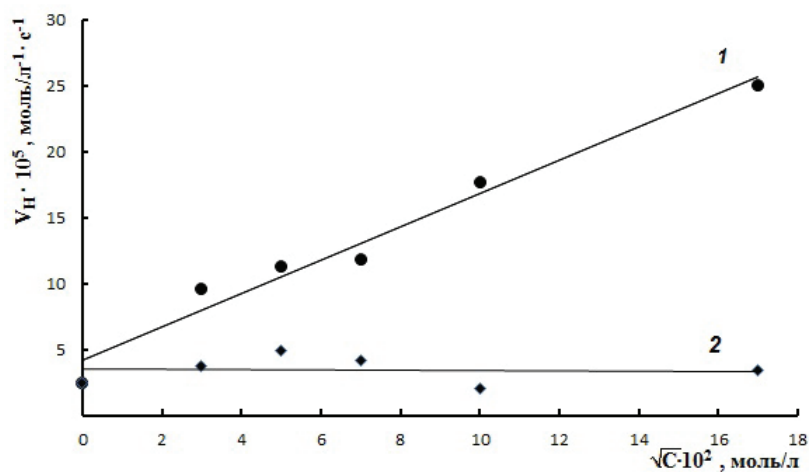
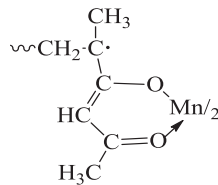


Рис.1 Зависимость скорости полимеризации MMA от концентрации хелата: 1 – $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$; 2 – $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$. T= 70°C.

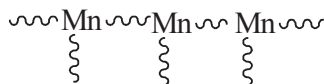
Кроме того, радикал, образующийся при сополимеризации, является очень устойчивым, в следствие делокализации неспаренного электрона по металлохелатному циклу. Такая стабильность будет приводить к участию этого радикала в ингибирующих процессах при взаимодействии с растущими полиметилметакрилатными радикалами. Аномально низкие скорости полимеризации MMA наблюдались нами и в случае его сополимеризации с исходным ненасыщенным лигандом – МГД, а также при полимеризации под влиянием 5-метил-5-гексен-2,4-дионата Со(II) [10]. Эти особенности были объяснены в работе [11] низкой активностью радикала МГД и его полярным фактором, который либо способствует (в случае стирола) либо препятствует (в случае MMA) процессу сополимеризации.



Следует отметить, что для полимеризации с участием MMA характерен индукционный период, который увеличивается с уменьшением концентрации инициатора. На протяжении индукционного периода происходит изменение окраски раствора от светло-желтого до темно-коричневого, что связано с переходом $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$, под действием образующихся радикалов. Аналогичные закономерности наблюдались в работе [12] для ацетилацетоната кобальта ($Co(acac)_2$). Было показано, что в течение индукционного периода, происходило изменение окраски от розового до зеленого, что связано с образованием комплекса между $Co(acac)_2$ и MMA, который, распадаясь, приводил к окислению металла до III-х валентного состояния и появлению иницирующих радикалов. Процесс полимеризации начинался после перехода 66% $Co(II)$ в трехвалентное состояние. Для двух исследуемых инициаторов индукционные периоды близки, следовательно, они зависят только от концентрации исходного металла и не зависят от природы лиганда. Это косвенно подтверждает, что индукционные периоды связаны с образованием комплексов «хелат-мономер».

В табл. 1 приведены величины конверсии, определенные методом дилатометрии ($S_{дил.}$) и гравиметрии ($S_{грав.}$). Несовпадение этих величин связано с обрывом растущих цепей на хелате. При этом образуются низкомолекулярные продукты, растворимые в спирте при переосаждении. При низких концентрациях инициатора эти величины близки. В случае использования больших концентраций ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) видно, что ингибирующее действие $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$ гораздо больше, чем для $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$. Это подтверждает тот факт, что весомый вклад в процесс ингибирования вносит не только атом металла, но и ненасыщенный фрагмент в составе лиганда.

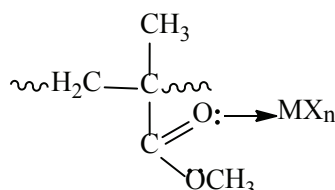
Для образцов полимеров, полученных при концентрациях $(3,0 - 0,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л, методом вискозиметрии определены молекулярные массы. Для $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$ молекулярные массы полимеров увеличиваются с уменьшением скорости полимеризации, что обычно наблюдается для радикальных инициаторов. В случае $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$ мы наблюдали совершенно иную картину. С увеличением скорости полимеризации увеличиваются и молекулярные массы продуктов. Это, вероятно, связано с участием $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$ в сополимеризации с MMA, которое приводит к тому, что β -дикетонатные группы, войдя в состав полимера, иницируют рост макромолекулы с нескольких сторон одновременно. Таким образом, полимеры, полученные в ходе такой сополимеризации, по всей видимости, должны иметь разветвленную структуру. Схематически это можно изобразить следующим образом:



Аналогичные результаты наблюдались при полимеризации виниловых мономеров под действием винил- β -дикетонатов кобальта (II) [13].

Из данных таблицы 1 видно, что величина содержания металла в полимерах, полученных под действием $\text{Mn}(\text{MГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ прямо-пропорциональна концентрации металлокомплекса в исходной смеси. Она значительно превышает аналогичную величину для $\text{Mn}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это косвенно подтверждает вхождение неопределенного металлокомплекса в цепь, в качестве сомономера, тогда как участие предельного хелата марганца ограничено иницирующей или ингибирующей функцией, и его наличие в полимере осуществляется путем вхождения в виде концевых групп. В таком случае количество хелатных групп в одной макромолекуле должно быть не больше двух.

Используя значения M_n и ω_{Mn} можно рассчитать количество металлохелатных групп в одной макромолекуле. Здесь наблюдается интересная зависимость. Для $\text{Mn}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ количество атомов марганца в макромолекуле увеличивается с уменьшением его концентрации в исходной смеси, а его значение гораздо больше двух. Этот факт можно объяснить следующим образом. Известно, что ПММА образует комплексы с солями металлов [14], с участием электронов $-\text{COOCH}_3$ групп и вакантных орбиталей атома металла:



Такие же комплексы способны образовывать и β -дикетонаты. Чем выше молекулярная масса ПММА, тем больше $-\text{COOCH}_3$ групп войдет в состав одной макромолекулы и тем больше вероятность образования таких комплексов.

Эти рассуждения подтверждаются данными табл. 2, в которой на основании измерений веса компонентов в мономерной смеси, веса полимера и содержания марганца в полимере было рассчитано количество марганца в мономерной смеси и в полимере. Это позволило оценить процент вхождения металла в полимер по отношению к его количеству, взятому для полимеризации.

Оказалось, что с уменьшением концентрации $\text{Mn}(\text{асас})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ процент вхождения марганца в полимер действительно увеличивается от 5,5 до 41%. В случае неопределенного хелата количество Mn в одной макромолекуле практически не зависит от концентрации инициатора и составляет ~ 15 ат. на одну макромолекулу. Это указывает на то, что в этом случае основная часть металлохелатных групп связывается с макромолекулой ковалентными связями в результате сополимеризации.

С целью подтвердить вхождение $\text{Mn}(\text{MГД})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в полимерную цепь, были получены ИК спектры продуктов, содержащих, наибольшее количество металла

(рис.2). В спектре ПММА, синтезированного в присутствии ненасыщенного металлохелата, наблюдается широкая полоса в области 1535-1635 см⁻¹ с максимумом поглощения при 1585 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связей С=C и С=О в хелатном цикле [16]. Остальные полосы маскируются полосами ПММА.

Таблица 2

Гравиметрические характеристики полимеризации ММА, инициированной хелатами марганца. Т = 70°C.

<i>Mn(acac)₂·2H₂O</i>						
$C_{\text{ин}} \cdot 10^2$ моль/л	$m_{\text{м}}, \text{ г}$	$m_{\text{хел.}}, \text{ г}$	$m_{\text{п}}, \text{ г}$	$m_{\text{Mn}}^o \cdot 10^3, \text{ г}$	$m_{\text{Mn}}^n \cdot 10^3, \text{ г}$	$\frac{m_{\text{Mn}}^n}{m_{\text{Mn}}^o}, \%$
3,00	2,50	0,0224	0,211	4,13	0,23	5,5
1,00	2,50	0,0075	0,174	1,38	0,19	14,0
0,50	2,50	0,0037	0,135	0,68	0,15	22,0
0,25	4,50	0,0034	0,285	0,63	0,26	41,0
<i>Mn(MГД)₂·2H₂O</i>						
3,00	2,37	0,0256	0,069	4,09	0,80	19,5
1,00	3,31	0,0119	0,211	1,91	0,70	36,6
0,50	2,03	0,0034	0,093	0,55	0,29	41,8
0,25	2,18	0,0017	0,161	0,27	0,13	48,1

$m_{\text{м}}$ и $m_{\text{хел.}}$ – массы мономера и хелата в полимеризующейся системе, соответственно;
 $m_{\text{п}}$ – масса полученного полимера;
 m_{Mn}^o и m_{Mn}^n – масса марганца в исходной мономерной смеси и полимере, соответственно.

Из данных табл. 2 видно, что при равных исходных концентрациях, насыщенных и ненасыщенных хелатов, процент вхождения β-дикетонатных групп в случае Mn(MГД)₂·2H₂O гораздо больше. В работе [15] показано, что вхождение ненасыщенного хелата, как мономера, происходит при конверсиях до 5% и составляет ~ 50% от взятого в исходном растворе. В нашем случае мы наблюдаем аналогичную картину, количество марганца, входящего в полимер, составляет в среднем ~40%. Остальная часть молекул хелата, связываясь с растущими радикалами, теряется в виде низкомолекулярных продуктов, которые остаются в спиртовом растворе при выделении и пересадке полимера. Таким образом, расчет количества металла, вошедшего в полимер, показал, что основной вклад в ингибирующее действие металлокомплексов вносит реакция обрыва растущих радикалов на металлохелатном цикле.

Таким образом, в ходе проведенного исследования было изучено поведение ненасыщенного β-дикетоната Mn(MГД)₂·2H₂O при радикальной полимеризации ММА. Показано, что исследуемый металлокомплекс активно сополимеризуется с ММА, что обеспечивает его вхождение в полимерную цепь.

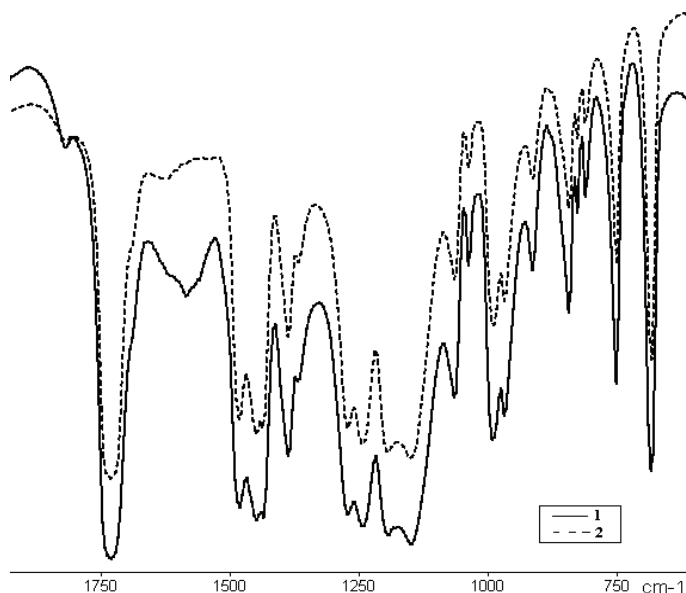


Рис 2. ИК спектры ПММА, полученных в присутствии металлокомплексов, $C_{ин} = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1- $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$; 2 – $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$.

Иммобилизация $Mn(MGD)_2 \cdot 2H_2O$ препятствует его комплексообразованию с мономером, что приводит к значительному снижению скорости полимеризации по сравнению с $Mn(acac)_2 \cdot 2H_2O$. Еще одной причиной пониженной иницирующей активности является аддитивное ингибирующее действие, вызванное обрывом растущих макрорадикалов, как на металлохелатном цикле, так и на стабильном радикале, образующимся из МГД лиганда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бемфорд К. Металлоорганические производные переходных металлов как инициаторы радикальной полимеризации. В сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. Под ред. Дженкинс А. и Ледвис А. – М.: Мир, 1977. – 645с.
2. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. – К: Наукова думка, 1983. – 127с.
3. Волощановский И.С., Шевченко О.В. Особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной непредельными β -дикетонатами переходных металлов // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – Т. 22, № 2. – С.108-113.
4. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Бербат Т.И., Волощановский И.С. Зависимость реакционной способности винил- β -дикетонатов от строения металла и природы лиганда в радикальной полимеризации // Вопросы хим. и хим. технологии. – 2007. – № 1. – С.89-92.
5. Teyssie Ph, Smets S. Synthesis and polymerization of methacryloylacetone. // Makromol. Chem. – 1958. – Vol. 26, N 3. – P.245-251.
6. Мовчан Т.И., Старикова А.Г., Ивлева И.Н. Комплексные соединения переходных металлов на основе метакроиацетона // Изв. РАН. Сер. Хим. – 1992. – № 3. – С. 694-699.
7. Органикум. Практикум по органической химии. Ч.П. – М.: Мир, 1979. – С. 442.
8. Анисимов Ю.Н., Галибей В.И., Иванченко Ю.Н. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. – К.: Вища школа, – 1987. – 159 с.

9. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полимерный журнал. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 76-81.
10. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, иницированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, № 2. – С.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972)
11. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, иницированной метакрилоилацетонатом кобальта (II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367)
12. Шевченко О.В., Цымбалюк К.К., Петрова Е.В., Волошановский И.С. Влияние валентного состояния кобальта на иницирующую активность ацетилацетонатов при полимеризации стирола и метилметакрилата // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 7. – С.182-191
13. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И., Захария А.Н. Винил-β-дикетонаты кобальта (II) – полифункциональные компоненты радикальной полимеризации // Вопросы хим. и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С.111-115.
14. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука. – 1988. – 303с.
15. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. Влияние конверсии на иницирующую активность и молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов на основе 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II) // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 2. – С. 303-307.
16. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. – 1966. – 411с.

Стаття надійшла до редакції 27.03.2017

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, А. О. Горохова
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
e-mail:ovchev@ukr.net

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ В ПРИСУТНОСТІ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДІОНАТУ МАРГАНЦЮ (II)

Резюме

Дослідженні кінетичні особливості радикальної полімеризації метилметакрилату у присутності ненасиченого β-дикетоната – 5-метил-5-гексен-2,4-діоната марганцю (II). Показано, що наявність вільного фрагменту у складі ліганду приводить до суттєвого зниженню ініціюючої активності в порівнянні з ацетилацетонатом марганцю (II). Вказані причини цього явища. Одержані полімери містять значну кількість металу та мають розгалужену будову.

Ключові слова: вініл-β-дикетонати, ініціатор, радикальна полімеризація, метилметакрилат, інгібування.

O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova, A.A. Gorohova

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Organic Chemistry Department,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: ovchev@ukr.net

THE RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF MANGANESE (II) 5-METHYL-5-HEXEN-2,4- DIONATE

Summary

The kinetic characteristics of the radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of unsaturated β -diketonate - manganese (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate ($\text{Mn(m-d)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were investigated. It is shown that the presence of vinyl fragments in ligand structure leads to a significant decrease in the initiating activity in comparison with the saturated manganese (II) acetylacetonate ($\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In contrast to $\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the rate of radical polymerization is an order of magnitude lower than in the case of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In this case, large induction periods are observed during which the transition $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ occurs. Varying the concentration of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ results in an insignificant change in the rate of the process. The content of manganese in polymers obtained under the action of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ increases directly proportional to the chelate concentration in the initial polymerizable mixture and is 0.02-1.20% by weight. In the case of using the limiting analogue, the amount of metal in the polymers does not depend on the initial concentration of $\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and is 0.11 wt. %. Polymethyl methacrylates obtained with $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have $[\eta]$ values 2-3 times lower than polymeric products isolated from the system with $\text{Mn(acac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Such features of the unsaturated chelate behavior are related to its simultaneous participation in the radical polymerization of MMA as an initiator, monomer and inhibitor. The inhibitory effect of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is associated with formation of stable tertiary radicals in which the unpaired electron is delocalized in a chelate cycle. In addition, growing MMA radicals can form stable complexes with manganese atom, which leads to its oxidation to the trivalent state and chain termination. The monomer function facilitates the copolymerization of $\text{Mn(mgd)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with MMA, insertion of β -diketonate fragments into the polymer chain and formation of branched polymethyl methacrylates. The inhibiting function makes it possible to regulate the molecular masses of the products. The resulting metal polymers based on MMA and manganese (II) vinyl- β -diketonate may be of potential interest as catalysts or initiators of various reactions.

Keywords: vinyl- β -diketonates, initiators, radical polymerization, methyl methacrylate, inhibition.

REFERENCES

1. Bemford K. *Metalloorganicheskie proizvodnyye perehodnykh metallov kak initsiatoryi radikalnoy polimerizatsii*. V sb.: Reaktsionnaya sposobnost, mehanizmyi reaktsiy i struktura v himii polimerov. Pod red. Dzhenskina A. i Ledvisa A., Moskow, Mir, 1977, 645 p. (in Russian)
2. Nizelskiy Yu.N. *Kataliticheskie svoystva β -diketonatov metallov*. Kiev, Naukova dumka, 1983, 127 p. (in Russian)
3. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V. *Osobennosti polimerizatsii vinilovykh monomerov, initsirovannoy nepredelnyimi β -diketonatami perehodnykh metallov*. Kompozitsiyeni polimerni materialy. 2000, vol. 22, no. 2, pp. 108-113. (in Russian)
4. Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Berbat T.I., Voloshanovskiy I.S. *Zavisimost reaktsionnoy sposobnosti vinil- β -diketonatov ot stroeniya metalla i prirodyi liganda v radikalnoy polimerizatsii*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2007, no. 1, pp. 89-92. (in Russian)

5. Teysse Ph., Smets S. *Synthesis and polymerization of methacrylacetone*. Makromol. Chem., 1958, vol. 26, no 3, pp. 245-251.
6. Movchan T.I., Starikova A.G., Ivleva I.N. *Kompleksnyie soedineniya pe-rehodnyih metallov na osnove metakroiatssetona*. Izv. RAN. Ser. Him., 1992, no 3, pp. 694-699. (in Russian)
7. Organikum. Praktikum po organicheskoy himii. Ch.II., Moskow, Mir, 1979, 442 p. (in Russian)
8. Anisimov Yu.N., Galibey V.I., Ivanchenko Yu.N. *Protsessyi polimerizatsii i fiziko-himicheskie metody issledovaniya*. Kiev, Vischa shkola, 1987, 159 p. (in Russian)
9. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikalnoy polimerizatsii stirola v prisutstvii polifunktsionalnogo komponenta protsessa – metakriloilatsetonata kobalta (II)*. Polimernyy zhurnal. 2011, vol. 33, no 1, pp. 76-81. (in Russian)
10. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikalnoy polimerizatsii metilmetakrilata, initsiirovannoy 5-metil-5-geksen-2,4-dionatom kobalta (II)*. Visn. Odes. nac. univ. Him, 2012, vol. 17, no 2, pp.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972) (in Russian)
11. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Burenkova E.V. *Prichiny kineticheskikh i strukturnykh osobennostey polimerizatsii metilmetakrilata, initsiirovannoy metakriloilatsetonatom kobalta (II)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no. 2, pp. 49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367) (in Russian)
12. Shevchenko O.V., Tsyimbalyuk K.K., Petrova E.V., Voloshanovskiy I.S. *Vliyanie valentnogo sostoyaniya kobalta na initsiirovuyushchuyu aktivnost atsetilatsetonotov pri polimerizatsii stirola i metilmetakrilata*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no 7, pp. 182-191. (in Russian)
13. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Berbat T.I., Zahariya A.N., *Vinil-β-diketonaty kobalta (II) – polifunktsionalnyie komponentyi radikalnoy polimerizatsii*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2003, vol. 6, pp. 111-115. (in Russian)
14. Pomogaylo A.D. *Polimernyye immobilizovannyye metallokompleksnyie katalizatoryi*. Moskow, Nauka, 1988, 303 p. (in Russian)
15. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Burenkova E.V. Influence of Conversion on the Initiating Activity and Molecular-Weight Characteristics of Macroinitiators Based on Cobalt (II) 5-Methyl-5-hexen-2,4-dionate. Russ. J. Appl. Chem., 2010, vol. 83, no. 2, pp. 302-306. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427210020229>
16. Nakamoto K. *Infrakrasnyie spektryi neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy*. Moskow, Mir, 1966, 411 p. (in Russian)