

УДК 541.64:547.39

А. С. Счастливцев, О. В. Шевченко, А. Н. Захария, И. С. Волошановский
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра органической химии
ул.Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: volis15@ukr.net

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАКРОКОМПЛЕКСА С ФРАГМЕНТАМИ β -ДИКЕТОНАТОВ $Mn(II)$ И $Cu(II)$

Методом тройной сополимеризации стирола с полифункциональными компонентами радикальной полимеризации 5-метил-5-гексен-2,4-дионатами $Mn(II)$ и $Cu(II)$ синтезированы биметаллические полимерные металлокомплексы. Проведена оптимизация процесса синтеза, позволяющая получать продукты с приемлемыми скоростями, регулируемым содержанием металлов и молекулярных масс.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, радикальная сополимеризация, гетерометаллические полимерные комплексы.

В последние несколько десятилетий успешно развиваются научные исследования по синтезу иммобилизованных на полимерных носителях металлокомплексов. Существует несколько способов получения таких соединений. Наиболее простой из них основывается на синтезе металлосодержащих мономеров, которые в результате гомо- или сополимеризации образуют полимерные металлокомплексы. Основным достоинством этого метода является сохранение металлоцентра в процессе полимеризации [1]. Применение таких соединений разнообразно, но прежде всего это катализаторы различных органических реакций [2] и бактерицидные материалы [3,4].

Особое место среди иммобилизованных металлокомплексов занимают соединения, которые содержат в макромолекуле два и более различных металлов. Синтез таких соединений очень мало изучен [5]. Решением вопроса синтеза таких гетерометаллических макрокомплексов может служить метод последовательной достройки на селективные для каждого металла центры бифункциональных лигандов двух металлов. Кроме того, такие соединения должны содержать реакционноспособную двойную связь. Можно также синтезировать мономерный биметаллический металлокомплекс, который в процессе гомо- или сополимеризации приводит к получению целевых продуктов [6].

Недавно нами был предложен метод получения биметаллических полимерных комплексов, содержащих β -дикетонатные фрагменты $Mn(II)$ и $Zn(II)$ путем тройной сополимеризации стирола с винил- β -дикетонатами этих металлов [7]. Наличие в полимеризующейся системе винил- β -дикетоната цинка приводит к ингибированию радикального процесса и значительно уменьшает скорость полимеризации.

Целью настоящего исследования является синтез биметаллического полимерного макрокомплекса методом тройной сополимеризации стирола с 5-метил-5-гексен-2,4-дионатами $Mn(II)$ и $Cu(II)$ (МГД- Mn) и (МГД- Cu), изучение кинетических закономерностей синтеза, определение молекулярных масс и содержание металлов в полимерах с целью оптимизации процесса.

Материалы и методы исследования

5-Метил-5-гексен-2,4-дион (МГД) синтезировали конденсацией метилметакрилата с ацетоном в присутствии метилата натрия [8]. Из реакционной смеси экстракцией диэтиловым эфиром выделяют продукты реакции. Вакуумной перегонкой их разделяют на две фракции. Из одной из фракций при добавлении ацетата меди выпадает осадок 5-метил-5-гексен-2,4-дионата меди. Затем медный комплекс перекристаллизовывали из метанола и разлагали при охлаждении 10% H_2SO_4 . Вакуумная перегонка продукта дает МГД с $T_{кип} = 70-72^\circ C / 17$ мм.рт.ст и $n_D^{20} = 0,9562$. Выход МГД составляет 5-10%. Синтез металлокомплексов МГД-Mn и МГД-Zn проводили при взаимодействии МГД с ацетатами Mn и Zn аналогично [9].

Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим и гравиметрическим методами. Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрическим методом в вискозиметре Убеллоде [10].

Содержание металлов в полимере определяли на атомно-адсорбционном спектрометре «Сатурн». Источником первичного излучения служила спектральная лампа с полым катодом ЛСП-1; аналитическая линия кобальта – 240,7 нм; аналитическая линия марганца – 279,5 нм; ширина щели монохроматора – 0,1 мм. Исследуемые растворы распыляли в пламя щелевой горелки ацетилен-воздух при расходе горючего газа (C_2H_2) – 2,17 л/мин, а окислителя (воздуха) – 11,33 л/мин. Высота фотометрируемой зоны пламени над щелью горелки – 1,5-2,0 мм. В приведенных условиях интервал определяемых концентраций металла составляет 0,25-10 мкг/мл при величине стандартного относительного отклонения (S_r) $\leq 0,075$.

Навеску полимера (0,05-0,10г) 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. Стандартные растворы, содержащие 0,5; 1; 2; 5; 10; 25; 50 мкг/мл металла готовили последовательным разбавлением в 2-10 раз исходного стандартного образца (ГСОРМ – Cu, Mn производства СКТБ Физико-химического института НАН Украины (г. Одесса) с концентрацией металла – 1 мкг/мл. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для оценки кинетических закономерностей тройной сополимеризации стирола с двумя хелатными сомономерами была изучена бинарная сополимеризация с участием каждого из них. Процесс сополимеризации проводили до конверсии 10–11 %, как это обычно делают при изучении кинетических характеристик полимеризации. Далее полученные образцы дважды переосаждают из раствора в бензоле в спирт, сушат до постоянного веса и используют для определения содержания металла и молекулярных масс. Кинетические и молекулярно-массовые характеристики процесса инициирования МГД-Mn представлены в табл. 1.

В таблице приведены начальные (V_n) и средние скорости полимеризации (V_{cp}). Как видно из таблицы V_n значительно выше чем V_{cp} . В случае классических представлений радикальной полимеризации при конверсии $\sim 10\%$ эти величины должны быть равны. В нашем случае хелатные мономеры являются одновременно

сомономерами, инициаторами и ингибиторами и поэтому, уже при конверсиях в несколько процентов, кинетические кривые отклоняются от линейной зависимости. Таким образом, различие в величинах V_n и V_{cp} могут быть качественной оценкой процесса ингибирования. Кроме того в табл. 1 приведены величины конверсии определенной методом дилатометрии ($S_{дил}$) и гравиметрии ($S_{грав}$). Метод дилатометрии оценивает величину конверсии исходя из убыли количества двойных связей в полимеризующихся мономере, а метод гравиметрии на основании сопоставления взятого в полимеризацию мономера и выделенного при переосаждении полимера. В классическом случае эти две величины должны быть близкими. Но всегда $S_{дил}$ должна быть немного больше чем $S_{грав}$, за счет потери части продуктов при выделении из дилатометра и при двукратном переосаждении. Но в нашем случае различие $S_{дил}$ и $S_{грав}$ очень велико. Это связано с тем, что в процессе ингибирования идет обрыв растущих радикалов на металлоцентре хелатов. При этом могут образовываться продукты с низким молекулярным весом, которые растворяются в спирте при переосаждении. Очевидно, это является основной причиной различия $S_{дил}$ и $S_{грав}$. Чем меньше различие этих величин, тем меньшую роль играет ингибирование.

Таблица 1

Зависимость кинетических и молекулярно-массовых параметров полимеризации стирола, инициированной МГД-Мп, от концентрации хелата. T=85°C

$C_{ин} \cdot 10^2$, моль/л	$V_n \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{дил}$, %	$S_{грав}$, %	w_{Mn} , мас.%	$[\eta]$, дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$
3,00	16,9	9,7	9,9	8,0	0,42	0,98	2,63
2,00	20,4	10,1	10,5	8,2	0,46	0,95	2,52
1,00	18,8	8,0	10,2	9,7	0,20	1,10	3,07
0,50	19,5	8,0	10,3	6,4	0,15	0,97	2,58
0,25	9,5	5,3	9,9	8,7	0,04	0,55	1,17
0,10	6,1	4,5	10,5	9,0	0,01	0,73	1,76
0,05	3,4	3,3	9,9	9,6	0,01	2,31	8,65
термо	2,2	2,2	10,2	10,0	-	-	-

Как видно из табл. 1, начальные скорости полимеризации (V_n) в диапазоне концентраций хелата $0,50 - 3,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л изменяются мало, что говорит о меньшем ингибирующем действии МГД-Мп по сравнению с 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом Со(II) [11]. В случае хелата кобальта при концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация стирола не идет. Кроме того, для этого хелата наблюдался четкий максимум на зависимости $V_{пол} - \sqrt{C_{хел}}$. Для МГД-Мп такой максимум отсутствует. О меньшем ингибирующем действии МГД-Мп говорят и молекулярные массы полученных полимеров. В диапазоне концентраций этого хелата $0,50 - 3,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л они изменяются мало. Необходимо отметить, что величина молекулярных масс при иницировании винил- β -дикетонатами существенно зависит от участия вошедших в полимер хелатных групп в процессе прививки боковых цепей, а также от обрыва

растущих цепей на металлохелатном цикле. При концентрациях МГД-Mn $0,10-0,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л количество хелатных групп в полимерной цепи будет мало, что определяется содержанием металла, вошедшего в полимер. Следовательно, процесс прививки будет практически отсутствовать, а ингибирующее действие хелата сохраняется. Поэтому суммарное действие прививки боковых цепей и обрыва растущих цепей будет сдвинуто в сторону обрыва. Молекулярные массы при этих концентрациях МГД-Mn резко уменьшились. Дальнейшее уменьшение концентрации хелата приводит к уменьшению V_n практически до скорости термополимеризации. Но при этом и ингибирующее действие также становится минимальным, о чем свидетельствует практически полное совпадение V_n и средней скорости полимеризации (V_{cp}). Это приводит к резкому росту молекулярной массы. Таким образом, можно утверждать, что МГД-Mn является активным инициатором полимеризации стирола, но V_{cp} при этом значительно меньше V_n , что говорит о существенном ингибирующем действии этого хелата.

Исучена иницирующая активность МГД-Cu при полимеризации стирола. Результаты представлены в таблице 2. Как следует из таблицы, при концентрациях хелата выше $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация проходит при V_n меньшей, чем скорость термополимеризации при этой температуре. И только при концентрации $0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость полимеризации существенно возрастает. В отличие от других винил- β -дикетонатов, в случае медных хелатов полимеризация идет до небольших конверсий, а затем из системы выпадает осадок. При этом конверсия, при которой выпадает осадок обратно пропорциональна концентрации МГД-Cu (II). После выпадения осадка скорость полимеризации значительно меньше, чем при термополимеризации.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола, иницированной МГД-Cu (II). T=85°

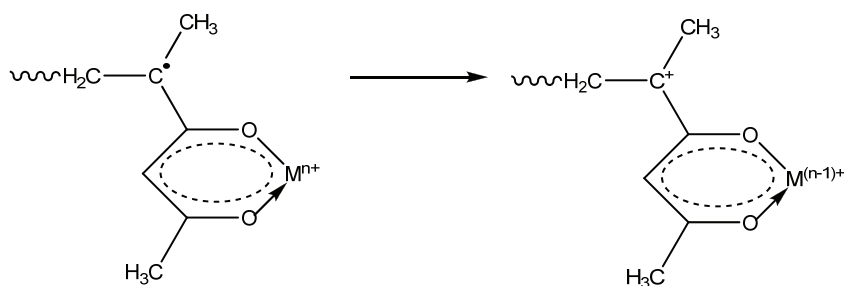
Инициатор	$C_{ин} \cdot 10^2$, моль/л	$V_n \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S, \%$	$V_{ост} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{об}, \%$	ω_{Cu} , вес. %
МГД-Cu	3,00	1,4	1,1	0,5	2,2	1,10
	1,00	1,6	2,2	0,7	5,0	0,10
	0,50	2,2	2,8	1,4	7,6	0,09
	0,25	5,0	4,4	0,7	6,6	0,13
	0,10	9,5	8,2	0,5	8,2	0,03
	0,05	8,1	12,3	0,2	12,7	0,01

$S, \%$ – конверсия, при которой выпадает осадок;

$V_{ост}$ – средняя скорость полимеризации после выпадения осадка;

$S_{об}$ – конечная глубина полимеризации.

В работе [12] исследована радикальная полимеризация МГД-Cu в растворе абсолютного этанола при концентрации хелатмономера 0,9 моль/л, иницированная азоизобутиронитрилом с концентрацией $1,0 - 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом полимеры практически не образовывались, хотя комплексы МГД с Co (II), Mn (II), Ni (II), Cr (II) полимеризовались с достаточно высокой скоростью. Этот факт можно объяснить реакцией внутримолекулярного переноса электрона с растущего радикала на ион металла [6].



При этом происходит восстановление металла и обрыв радикала. Причем, вероятно, для этого процесса необходимы низкие значения потенциалов редокс-перехода $M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+}$, что выполняется в случае меди. Факт частичного восстановления металла при полимеризации МГД-Сu подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [12]. Сопоставление спектров МГД-Сu и полимера МГД-Сu показало, что при полимеризации максимум основного пика смещается в сторону более низких энергий связи, что согласуется с предположением о частичном восстановлении меди в процессе полимеризации. Ранее подобный эффект наблюдали при полимеризации акрилатных комплексов меди [13]. Но в нашем случае концентрация медных металлоцентров на 3 порядка меньше, и поэтому полимеризация при концентрации МГД-Сu равной $0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л проходит, но только до конверсии 8,2%. Таким образом, можно утверждать, что МГД-Сu будет выполнять при тройной сополимеризации функцию ингибитора.

Проведена тройная сополимеризация стирола с участием двух хелатных сомономеров-инициаторов МГД-Мn и МГД-Сu. Полученные результаты представлены на рис. 1 и в табл. 3.

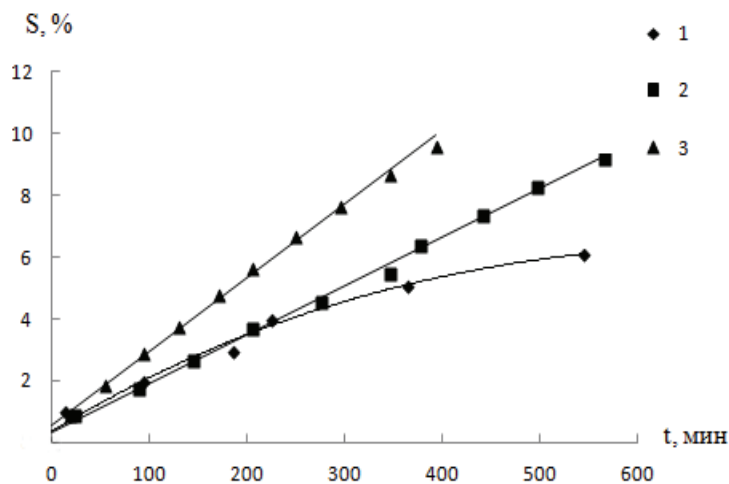


Рис. 1. Зависимость конверсии сополимеризации стирола от времени при иницировании системой МГД-Мn (I)+МГД-Сu (II). $T=85^{\circ}\text{C}$.

Концентрации: 1- $C_I=C_{II}=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2- $C_I=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3- $C_I=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

При концентрациях МГД-Mn=МГД-Cu равной $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация не идет в связи с сильным ингибирующим действием МГД-Cu. Причина подобного ингибирующего действия указана ранее.

Таблица 3

Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации стирола, инициированной системой МГД-Mn + МГД-Cu, от концентрации хелатов. T=85°C

Иниц-ры $C_{ин} \cdot 10^2$, моль/л		$V_n \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{ср} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$S_{днл}^*$ %	$S_{гран}^*$ %	$w_{мс}$, мас.%		$[\eta]$ дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$
МГД- Mn	МГД- Cu					Mn	Cu		
3,0	3,0	Не идет							
2,0	2,0	Не идет							
1,0	1,0	3,4	1,26	6,1	3,6	0,60	0,55	1,71	5,70
1,0	0,5	4,1	2,26	9,2	5,1	0,36	0,18		
0,5	1,0	Не идет							
2,0	0,5	4,9	3,3	9,6	6,0	0,56	0,15	2,62	10,20

При концентрациях МГД-Mn = МГД-Cu равных $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация идет со скоростью близкой к скорости термополимеризации. При этом образуются высокомолекулярные полимерные биметаллические комплексы, с содержанием металлов пропорциональным их содержанию в мономерной смеси. Максимальное содержание Mn и Cu в полимере составило ~0,6 мас %. При уменьшении содержания МГД-Cu (концентрация МГД-Cu = $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а МГД-Mn = $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) кинетическая зависимость почти прямолинейна (рис 1). Это говорит о том, что несмотря на малую скорость процесса полимеризации, при этих концентрациях можно получать полимерные металлокомплексы с удовлетворительным выходом. Содержание металла здесь также пропорционально их содержанию в мономерной смеси, скорость полимеризации возросла, а молекулярные массы также возросли примерно в 2 раза и составили более 1 млн.

Таким образом, следует отметить, что основным недостатком получения Mn-Cu содержащих полимерных комплексов являются низкие скорости сополимеризации. Поэтому целесообразно было использовать в процессе сополимеризации дополнительный инициатор-пероксид бензоила (ПБ). Нами ранее было показано, что ПБ является не только дополнительным инициатором. В случае использования инициирующей смеси β-дикетонат-ПБ он образует с металлохелатами комплекс, который обеспечивает ускоренный распад обоих компонентов системы [14]. В случае систем ацетилацетонат Mn(III)-ПБ и ацетилацетонат Fe(III)-ПБ скорость разложения компонентов системы увеличивается в 5-10 раз в зависимости от соотношения компонентов, а для трифторацетилацетоната Fe(III)-ПБ ускорение распада многократно больше. Аналогично термораспаду, скорости полимеризации виниловых мономеров, инициированной такими системами, также значительно выше, чем при аддитивном действии компонентов [15]. Было показано, что

эффективность таких систем существенно зависит от природы металла, наличия заместителей в лиганде и природы растворителя.

Была изучена полимеризация стирола в присутствии сомономеров-инициаторов МГД-Mn и МГД-Cu и дополнительного инициатора ПБ. На рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации при эквимолекулярных концентрациях хелатных мономеров. Увеличение концентрации этих соединений приводит к уменьшению скорости полимеризации (кривые 1, 2, 3) по сравнению со скоростью полимеризации, инициированной только ПБ (кривая 5). Основной вклад в процесс ингибирования вносит МГД-Cu. Об этом говорит кривая 4, где инициирование проходит при эквимолекулярных концентрациях МГД-Cu и ПБ.

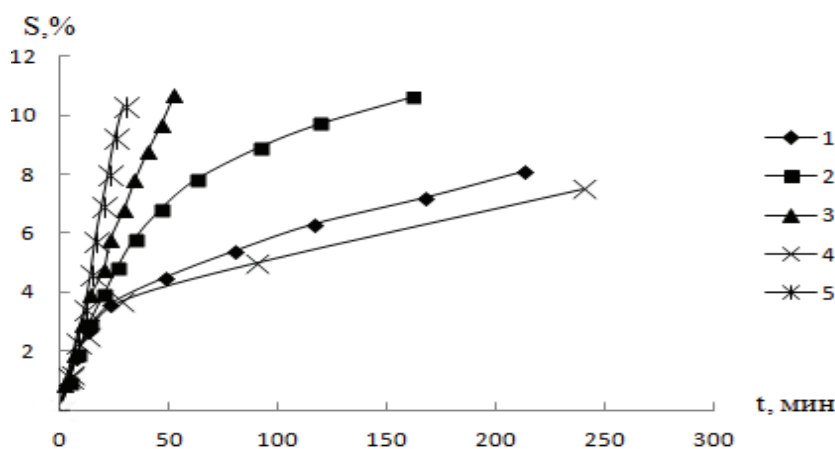


Рис. 2. Зависимость конверсии сополимеризации стирола от времени, при инициировании системой МГД-Mn (I)+МГД-Cu (II) и ПБ (III) T=85°C.

Концентрации: 1- $C_I=C_{II}=3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2- $C_I=C_{II}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3- $C_I=C_{II}=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4- $C_I=C_{III}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5- $C_{III}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

На рис. 3 представлены кинетические кривые полимеризации при различных соотношениях хелатных мономеров. Здесь также, чем больше МГД-Cu содержится в полимеризующейся системе, тем меньше скорости полимеризации. Наличие в системе сильного инициатора ПБ в определенной степени нивелирует ингибирующее действие медного хелата. Для концентраций, описанных кривыми 1, 2, 3, скорости полимеризации близки и только при концентрациях МГД-Cu равной $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдалось уменьшение скорости при конверсиях больше 5%.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны величины V_n и V_{cp} , содержание металлов в полимерах и их молекулярные массы (табл. 4). Из таблицы 4 следует, что при концентрациях МГД-Cu $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше V_{cp} сильно уменьшается, хотя V_n при этом имеет достаточно высокое значение по сравнению с инициированием только ПБ (кривая 5, рис.2). Но для синтеза гетерометаллического макрокомплекса с фрагментами МГД-Mn и МГД-Cu, имеющие высокие выходы, решающее значение имеет V_{cp} . Содержание металлов в полимерах при эквимолекулярных концентрациях хелатных сомономеров примерно одинаковые, кроме концентрации $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

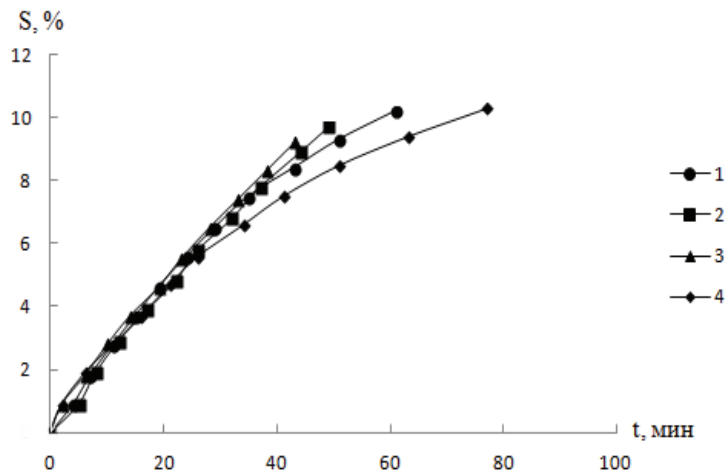


Рис.3. Зависимость конверсии сополимеризации стирола от времени, при иницировании системой МГД-Mn (I)+МГД-Cu (II) + ПБ.
 $C_{ПБ}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T=85^{\circ}C$.

Концентрации: 1- $C_I=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2- $C_I=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3- $C_I=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4- $C_I=0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{II}=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

Интересной является зависимость содержания металлов в полимерах от концентрации хелатов в полимеризующейся системе. Если эта концентрация, для обоих хелатов $1,0 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, то содержание металлов в полимерах резко падает, причем содержание меди всегда больше. Так при концентрации МГД-Mn равного $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а МГД-Cu $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л содержание обоих металлов равно 0,34 мас. %. Точно также при эквимолекулярных концентрациях хелатных сомономеров, равных $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, содержание Cu в полимерах в три раза выше, чем Mn. Трудно выделить конкретную причину этого факта, но можно утверждать, что количество металла будет зависеть от констант сополимеризации хелатных сомономеров и обрыва растущих радикалов на металлоцентрах. В случае МГД-Cu обрыв радикалов будет значительно большим, чем для МГД-Mn, что подтверждено кинетическими характеристиками полимеризации. Зависимость молекулярных масс полученных продуктов от исходной концентрации хелатных сомономеров неоднозначна. При их эквимолекулярных концентрациях молекулярные массы высоки и практически равны. Для различных соотношений хелатных сомономеров молекулярные массы резко падают, также как падает и содержание металлов в полимерах. Частично это можно объяснить тем, что фрагменты β -дикетонатов обоих металлов, вошедшие в макромолекулу будут иницировать прививку боковых цепей, что обеспечивает рост молекулярной массы, и чем больше этих фрагментов, тем больше молекулярная масса.

Таким образом, можно утверждать что иницирование полимеризации стирола, одновременно винил- β -дикетонатами МГД-Mn + МГД-Cu приводит к образованию полимеров, содержащих в макромолекуле β -дикетонаты двух металлов. В этом процессе использованные хелаты выполняли функции сомономеров, инициаторов и ингибиторов.

Таблица 4

Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации стирола, инициированной системой МГД-Мn + МГД-Сu, от концентрации хелатов. Т=85°С. Концентрация ПБ = 2·10², моль/л.

Иниц-ры С _{ин} · 10 ² , моль/л		V _н · 10 ⁵ моль/ (л·с)	V _{ср} · 10 ⁵ моль/(л·с)	S _{дин} ['] %	S _{ср} ['] %	w _{Me} , мас. %		[η] дл/г	M _n · 10 ⁵
МГД- Mn	МГД- Cu					Mn	Cu		
3,0	3,0	21,7	5,1	8,1	7,5	0,54	1,60	1,13	3,19
2,0	2,0	26,2	8,9	10,6	8,9	0,42	0,66	1,09	3,05
1,0	1,0	34,4	28,0	10,7	7,5	0,59	0,53	1,07	2,90
1,0	0,5	33,5	22,7	10,2	8,5	0,07	0,15	0,22	0,32
0,5	1,0	31,7	26,7	9,7	8,5	0,06	0,25	0,57	1,20
2,0	0,5	34,4	28,9	9,2	7,3	0,34	0,34	0,14	0,17
0,5	2,0	29,4	18,1	10,3	8,3	0,03	0,50	0,29	0,48
-	2,0	25,3	5,6	7,5	3,6	--	0,72	0,52	1,11
ПБ 2,0*		50,2	48,2	10,3	10,2	--	--	0,72	1,73

*- гомополимеризация стирола при инициировании ПБ с концентрацией 2·10⁻² моль/л

Процесс проводили в отсутствии и присутствии дополнительного инициатора – пероксида бензоила. Варьируя концентрации винил-β-дикетонатов и используя дополнительный инициатор, можно изменять соотношение металлов в полимере, скорости сополимеризации и молекулярные массы продуктов. Оптимальными условиями для получения гетерометаллических полимерных комплексов с фрагментами β-дикетонатов Mn(II) и Cu(II), имеющих приемлемые характеристики по всем параметрам следующие:

Mn – Cu содержащие макрокомплексы

Без применения ПБ

Эквимолекулярные концентрации хелатных мономеров, равные 1·10⁻² моль/л, содержание металлов ~0,5 мас%, молекулярные массы ~5,7·10⁵, V_{ср} очень мало.

С применением ПБ

Эквимолекулярные концентрации хелатных мономеров 1·10⁻² моль/л, содержание металлов в полимере ~0,5 мас%, молекулярные массы ~2,9·10⁵, V_{ср} высокое.

Полученные продукты могут быть использованы в качестве катализаторов органических реакций и бактерицидных материалов. Для монометаллических полимерных металлокомплексов это показано в работах [3,4,16].

Литература

1. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука – 1988.– 303 с.
2. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами М.: Наука – 1991.–448 с.
3. Бактерицидные свойства полимерных пленок с β-дикетонатными группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам / И.С. Волошановский, О.Ю. Зинченко, О.В. Шевченко, Е.В. Буренкова.// Вісник Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.- 2011. – Т.16., вип.4. –С.50-56.

4. *Effect of some metal β -diketonates on the bactericidal activity of polymer films against gram-positive microorganisms* /O.V. Shevchenko, O. Yu. Zinchenko, I.S. Voloshanovsky, K.V. Burenkova // Вісник Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.- 2012. – Т.17., вип.4. –С.42-48.
5. *Пасынский А.А.*, Еременко И.Я. Химическое конструирование гетерометаллических магнитноактивных кластеров //Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева – 1987.–Т.32, № 1–С.88-95
6. *Помогайло А.Д.*, Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия.–1988.–384 с.
7. *Счастливец А.С.*, Шевченко О.В., Волошановський І.С. Синтез біметалічних полімерних комплексів які містять фрагменти β -дикетонатів мангану (II) та цинку (II) //Тези доповіді XIII Укр. конференції з високомолекулярних сполук. Київ. – 2013 – с.345
8. *Teysse Ph.*, S. Smets. Synthesis and polymerization of methacryloylacetone //Makromol.Chem.-1958.- Bd. 26, № 3 – P.245-251.
9. *Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непредельными β -дикетонами* / Волошановський І.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А.// Укр. хим. журн.– 2001.- Т.67, №5.- С.5-10.
10. *Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования*/ Анисимов Ю., Галибей В., Иванченко П., Кириченко И. и др.// Київ. Вища школа. 1987.–159 с.
11. *И.С. Волошановский*, О.В.Шевченко, Е.В. Буренкова. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, №1. – С.76-81.
12. *Мовчан Т.И.*, Волошановський І.С., Помогайло А.Д. Радикальная полимеризация метакрилоилацетонатов некоторых переходных металлов.//Известия РАН, серия: Химия.–1993.–№ 12.–С.2060-2064.
13. *Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров.* Сообщение 7. Полимеризация акрилатов переходных металлов/ Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Известия РАН, серия:Химия.–1988.–№ 7–С.1531-1536.
14. *Волошановский И.С.* Термическая устойчивость систем пентадионат 2,4-металл-бензоилпероксид // Укр. хим.журнал. – 1998, – Т.64, № 2.- С.92-98.
15. *Волошановский И.С.* Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной системами β -дикетонат-бензоилпероксид //Укр.хим.журнал. – 2000, – Т.66, № 2.- С.44-48.
16. *Волошановский И.С.*, ШевченкоО.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента в процессе – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полімерний журнал – 2011-Т.33, №7.- С.76-81.

Стаття надійшла до редакції 24.02.14

А. С. Счастливец, О. В. Шевченко, О. М. Захария, И. С. Волошановський
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра органічної хімії
вул.Дворянська,2, Одеса, 65082, Україна
E-mail: volis15@ukr.net

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДА ОТРИМАННЯ БІМЕТАЛІЧНОГО МАКРОКОМПЛЕКСУ З ФРАГМЕНТАМИ β -ДИКЕТОНАТІВ Mn(II) ТА Cu(II)

Резюме

Методом потрібної кополімеризації стиролу з поліфункціональними компонентами радикальної полімеризації 5-метил-5-гексен-2,4-діонатами Mn(II) та Cu(II) синтезовані біметалічні полімерні металокомплекси. Проведена оптимізація процесу синтезу, яка дозволяє отримувати продукти з задовільними швидкостями, регульованим вмістом металів та молекулярних мас.

Ключові слова: вініл- β -дикетонати, радикальна кополімеризація, гетерометалічні полімерні комплекси.

A. S. Schastlyvets, O. V. Shevchenko, A. N. Zahariia, I. S. Voloshanovsky
Odessa I.I. Mechnikov National University,
Organic Chemistry Department,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**OPTIMIZATION OF METHOD OF RECEIPT BIMETALLIC
MACROCOMPLEX WITH β -DIKETONATES FRAGMENTS
Mn(II) AND Cu(II)**

Summary

Bimetallic polymeric complexes were synthesized by the method of ternary copolymerization of styrene with polyfunctional radical polymerization components Mn (II) and Cu (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionates. The optimization of the synthesis process is carried out, which allows to obtain products with the reasonable rate, regulated metal content and molecular weight.

Keywords: vinyl- β -diketonates, radical copolymerization, heterometallic polymeric complexes.