

УДК 541.64:542.952.6

О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, И. С. Волошановский
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул.Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
e-mail: volis15@ukr.net

СИНТЕЗ МАКРОХЕЛАТОВ С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Методом комплексообразования полимерного лиганда с солью металла получены макрохелаты, содержащие в цепи фрагменты 5-метил-5-гексен-2,4-дионата меди (II). Найдены оптимальные условия получения таких макрохелатов. Показана возможность использования этих соединений как макроинициаторов радикальной полимеризации для процессов синтеза привитых сополимеров.

Ключевые слова: винил- β -дикетонаты, макрохелаты, комплексообразование, макроинициаторы, радикальная полимеризация.

Ранее нами были получены полимеры, содержащие в цепи β -дикетонатные фрагменты, которые затем использовали в качестве макроинициаторов (МИ) для получения привитых сополимеров [1,2]. Такой тип МИ нами был получен впервые и в литературе не описан. МИ были синтезированы методом сополимеризации винил- β -дикетонатов металлов со стиролом или метилметакрилатом (ММА), при этом винил- β -дикетонаты одновременно выступали и инициаторами полимеризации. При получении МИ были отмечены некоторые особенности процесса, приводящие к снижению их эффективности. Использование больших концентраций металлосодержащего мономера приводит к возникновению ингибирующего эффекта [3], что не позволяет получать полимеры с высоким содержанием β -дикетонатных групп в цепи. Кроме того, во вторичных процессах прививки невозможно точно установить количество активных центров, т.к. часть из них может прореагировать на стадии синтеза и впоследствии не участвовать в прививке боковых цепей. В связи с этим возникла необходимость поиска альтернативного метода синтеза МИ, который позволил бы получать МИ с большим числом β -дикетонатных фрагментов, и при этом все группы сохраняли бы свою активность. Задачей настоящей работы явилась разработка методики синтеза макрохелатов β -дикетонатного типа с использованием реакции комплексообразования полимерного лиганда с солью металла.

Материалы и методы исследования

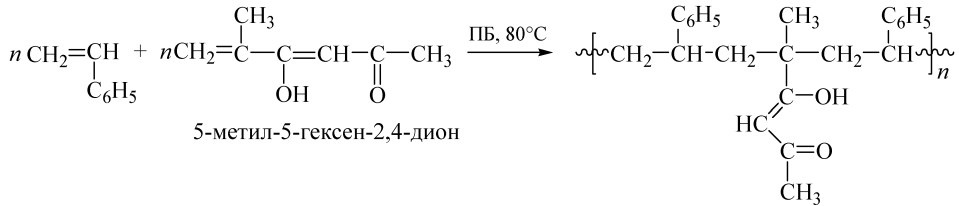
В качестве объекта исследования использовали винил- β -дикетон 5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД), синтезированный по методике [4]. ИК спектры сополимеров (полимерная пленка) сняты на спектрометре «Specord IR-75»

в диапазоне 600-4000 см⁻¹. Спектры ¹H ЯМР сополимеров были сняты на спектрометре «Bruker WM-400», растворитель CDCl₃. Скорость полимеризации изучали методом дилатометрии. Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли вискозиметрически при 25°С. Содержание металла в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн».

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для получения макрохелатов реакцией комплексообразования необходимо получить полимерный лиганд с фрагментами МГД в цепи. Для этого провели сополимеризацию МГД со стиролом при 80°С и инициировании ПБ с концентрацией 1·10⁻² моль/л. При этом тенденция к замедлению процесса наблюдается в случае, когда концентрация МГД в 5 раз превышает концентрацию стирола (рис. 1). При меньших концентрациях МГД зависимость носит прямолинейный характер, что говорит об отсутствии ингибирования.

Схему сополимеризации можно представить следующим образом:



Известно, что для максимальной эффективности комплексообразования необходимо, чтобы комплексообразующие группы были удалены друг от друга на 5-10 метиленовых фрагментов [5]. Добиться такого расположения групп

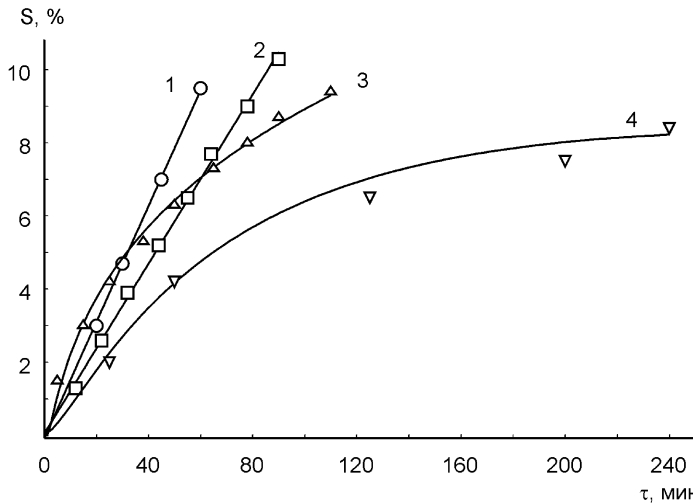


Рис. 1. Зависимость глубины сополимеризации стирола с МГД от времени.

T = 80°С, C_{ПБ} = 1·10⁻² моль/л. Соотношение МГД:стирол:

1 — 1:10; 2 — 1:5; 3 — 1:1; 4 — 5:1

можно, изменяя состав мономерной смеси с учетом констант сополимеризации. Используя значения констант сополимеризации из работы [6] ($r_{\text{стирола}} = 0,09$; $r_{\text{МГД}} = 1,70$) было рассчитано, что таким оптимальным соотношением МГД:стирол будет 1:30. Была проведена сополимеризация стирола с МГД при этом соотношении мономеров. Инициатор полимеризации ПБ, скорость полимеризации составила $17,1 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Полученный сополимерный макролиганд был выделен на глубине 10% и подвергнут двукратному пересажению в этаноле.

Вхождение МГД в полимерную цепь было подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией. На рис. 2 приведен ИК спектр сополимера МГД:стирол. В спектре сополимера присутствует интенсивная полоса в области 1728 см^{-1} , которая соответствует дикарбонильной форме МГД. Полоса енольной формы, находящаяся в области $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ маскируется полистирольными полосами. Наличие енольной формы в сополимере подтверждается методом ЯМР-спектроскопии.

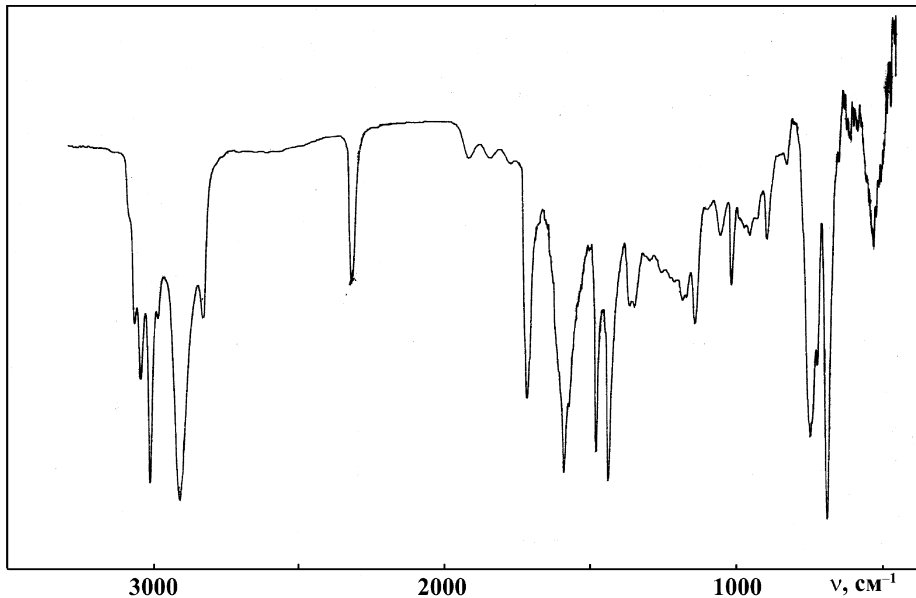


Рис. 2 ИК-спектр сополимера МГД со стиролом при соотношении мономеров 1:30

На рис. 3 приведен ЯМР-спектр сополимера МГД:стирол, в котором положение енольного протона находится в области 15,4–15,8 м.д., что соответствует литературным данным [7]. Степень енолизации при этом составляет 60%, что значительно больше, чем для гомополимера МГД (30%). Это связано с тем, что в гомополимере МГД существует сильное взаимодействие между соседними хелатными группами, которое оказывает существенное влияние на степень енолизации [8]. Наличие двух типов енольных прото-

нов (два максимума на рис.3) говорит о присутствии еноль-енольной таутомерии, что подтверждается результатами работы [9]. Необходимо отметить, что для сополимера МГД:стирол 5:1 степень енолизации равна всего лишь 13%. Это также подтверждает то, что основным фактором, определяющим степень енолизации является взаимодействие близкорасположенных β -дикарбонильных фрагментов.

Таким образом, используя данные значений констант сополимеризации и результаты ЯМР спектроскопии, было показано, что для получения макрохелатов необходимо использовать сополимерный лиганд, полученный при оптимальном соотношении сомономеров МГД:стирол, которым является 1:30. Такое соотношение обеспечивает высокие скорости полимеризации, а выделенный макролиганд имеет высокое содержание енольной формы, что играет ключевую роль в синтезе полимерных β -дикетонатов.

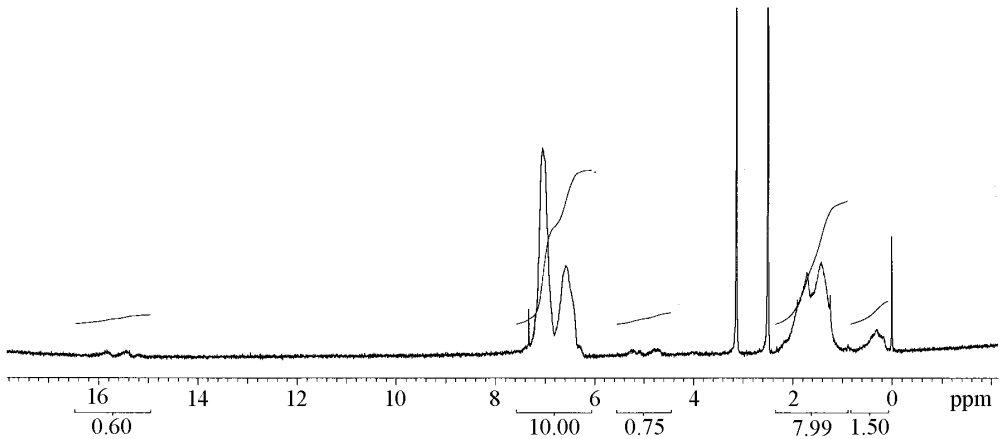


Рис 3. Спектр ^1H ЯМР сополимера МГД со стиролом при соотношении мономеров 1:30

Реакция комплексообразования мономерных β -дикетонатов лучше всего проходит с ионами Cu^{2+} , Она не требует специальных условий, дает хелаты с хорошими выходами и используется для выделения β -дикетонатов из реакционной среды в процессе синтеза [4]. Исходя из этого, отработку методики синтеза полимерных β -дикетонатов также осуществляли на реакции с Cu^{2+} .

За основу была взята методика синтеза полимерных металлокомплексов из работы [5]. Готовили 1% раствор полимера в диоксане (0,2 г сополимера в 20 мл диоксана) и при сильном перемешивании добавляли по каплям водный раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 30 мин и выливали в 200 мл этанола. Макрохелаты отфильтровывали через фильтр Шотта, сушили на воздухе. Перед использованием в процессах полимеризации переосаждали из бензольно-диоксанового (1:2) раствора в этанол.

Расчет количества ацетата меди проводили следующим образом. Исходя из констант сополимеризации стирола и МГД, было рассчитано, что 0,2 г сополимера содержат ~0,04 г лигандных групп. Поскольку на 1 моль металла приходится 2 моль лигандных групп, то 0,08 г соли меди будет обеспечивать соотношение 1:1. Обычно для синтеза мономерных β -дикетонатов берут двух- или трехкратный избыток соли металла. Поэтому ацетата взяли соответственно 0,16 г (1:2) и 0,24 г (1:3). Такие количества соли оказались растворимы в 3 мл воды. Также попробовали в эксперименте увеличить количество воды (6 мл + 0,16 г ацетата меди). Во всех случаях в выделенных хелатах было определено содержание меди. Результаты представлены в табл.1. В процессе синтеза образуется значительное количество гель-фракции, что приводит к снижению выхода макрохелатов после двукратного переосаждения. Кроме того, было замечено, что увеличение количества воды в системе повышает гетерофазность.

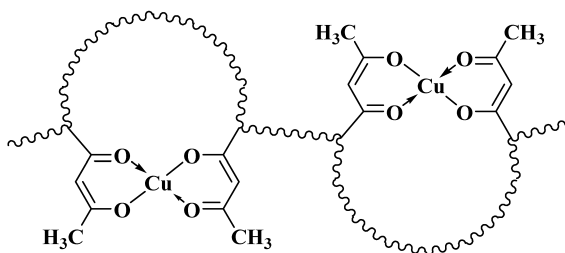
Таблица 1

Условия синтеза макрохелатов Cu (II), полученных методом комплексообразования и их некоторые характеристики. $m_{\text{сопол.}} = 0,2$ г; $[\eta]_{\text{сопол.}} = 0,51$ дл/г; $V_{\text{диокс}} = 20$ мл

Усл. обозн.	$m_{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$, г	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, г	$w_{\text{H}_2\text{O}}$, мас. %	Выход макрохелата после двукратного переосаждения		$w_{\text{Cu}}^{\text{MX}}$, мас. %	$[\eta]$, дл/г
				г	%		
Cu-1	0,240	3,0	13,0	0,1314	65,0	2,7	0,37
Cu-2	0,160	3,0	13,0	0,1114	56,0	2,4	0,22
Cu-3	0,160	6,0	23,0	0,1090	55,0	1,9	0,30
Cu-4	0,025	1,0	5,0	0,1478	74,0	1,9	0,41

$w_{\text{Cu}}^{\text{MX}}$ — массовая доля меди в макрохелате.

Были определены значения характеристической вязкости как для безметалльного лиганда ($[\eta]=0,51$ дл/г) так и для полученных макрохелатов (табл.1). Величины характеристической вязкости макрохелатов более низкие, чем для исходного безметалльного сополимера, что позволяет предположить образование комплексов с участием хелатных групп одной и той же макромолекулы. В результате могут образовываться структуры типа:



которые будут сильно клубконизированы и пространственно затруднены. Это, уменьшает размеры полимерной молекулы в растворе и, следовательно, приводит к уменьшению вязкости. Поэтому, очевидно, что вязкость раствора металлохелатов не будет отражать их истинную молекулярную массу. С другой стороны, хелатные группы, которые оказались внутри клубка, будут стерически недоступны комплексообразованию, что приводит к уменьшению содержания металла в полимере. При взаимодействии хелатных групп разных макромолекул могут образовываться сшитые полимеры. Вероятно, в процессе синтеза реализуются оба варианта: как межмолекулярное, так и внутримолекулярное взаимодействие. Значения характеристической вязкости характеризуют растворимую часть макрохелата (с преобладающей внутримолекулярной координацией), нерастворимая часть (гель-фракция с межмолекулярной координацией) отделяется при переосаждении.

Один из образцов синтезированных макрохелатов (Cu-1), который содержит наибольшее количество металла, был использован в качестве МИ для полимеризации стирола и ММА. Образец растворили в стироле или ММА с концентрацией 0,2 вес.% и полимеризовали при температуре 85°C. Такие низкие концентрации макрохелата использовали потому, что их растворимость в мономере была низкой, а вязкость этих растворов высокой. Последнее, возможно, связано с тем, что наличие клубков приводит к проникновению в них мономеров, при этом образуется гель. Необходимо подчеркнуть, что во всех случаях инициирования МИ, независимо от их типа существенную роль будут играть стерический и диффузионный факторы. Результаты полимеризации, инициированной макрохелатом Cu-1 приведены на рис. 4. из которого видно, что полимеризация стирола идет с достаточно высокой скоростью ($V_{пол} = 7,9 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)), однако при глубине ~8% процесс резко замедляется и практически останавливается. Для ММА зависимость имеет другой вид. Наблюдается значительный индукционный период, затем полимеризация идет с высокой скоростью до больших глубин.

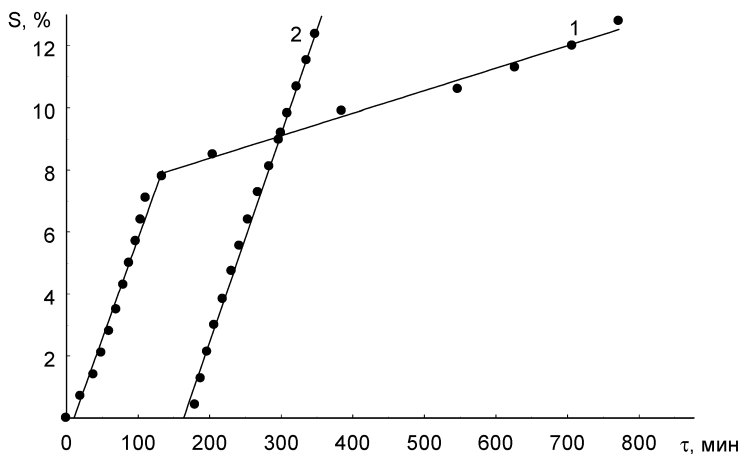


Рис. 4. Зависимость глубины полимеризации от времени при иницировании макроинициатором Cu-1. Мономер: 1 — стирол; 2 — ММА. T = 85°C

В работе [10] нами была исследована полимеризация стирола и метил-метакрилата, инициированная мономерным 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом меди (II) (МГД-Cu). Было показано, что особенностью полимеризации, инициированной МГД-Cu, является то, что при глубине ~4% происходит выпадение осадка, после чего полимеризация практически прекращается. Причем это явление наблюдается как при полимеризации стирола, так и при полимеризации ММА. Попытка возобновить процесс полимеризации, после выпадения осадка, добавлением новой порции хелата или бензоилпероксида не дает положительных результатов, что свидетельствует об образовании соединений, ингибирующих радикальный процесс. Использование МГД-Cu, иммобилизованного на полимерной матрице, как видно из рис. 4, приводит к тому, что для стирола увеличивается значение конверсии (до ~8%), при которой происходит замедление процесса, а для ММА остановки полимеризации вообще не происходит. Этот факт говорит о том, что ингибирующее воздействие β-дикетонатов, закрепленных на полимерной цепи, значительно меньше, чем их мономерных аналогов.

Таким образом, в ходе проведенных исследований был разработан метод синтеза макрохелатов с помощью комплексообразования полимерного лиганда, содержащего в цепи β-дикетонатные фрагменты, с солью металла. Оптимизированы условия получения как самого лиганда, так и металлокомплексов и показано, что такие полимерные хелаты являются эффективными МИ радикальной полимеризации. Использование таких МИ открывает широкие перспективы для модификации полимерных материалов методом прививочной полимеризации.

Литература

1. 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.
2. Шевченко О. В., Буренкова Е. В., Волошановский И. С. Новые макроинициаторы с β-дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомол. соединения. Сер.А. — 2006. — Т. 48, № 9, — С. 1573–1578.
3. Шевченко О. В., Бербат Т. И., Буренкова Е. В., Захария А. Н. β-Дикетоны и их металлокомплексы в реакциях ингибирования радикальных процессов // Вісник ОНУ. Хімія. — Т. 11, вип. 1–2. — 2006. — С. 106–111.
4. Teyssie Ph., Smets S. Synthesis and polymerization of methacroylacetone // Makromol. Chem. — 1958. — V. 26, N 3. — P. 245–251.
5. Давыдова С. Л., Барабанов В. А., Платэ Н. А. Комплексы 3d-переходных металлов с макромолекулярными лигандами β-дикарбонильного типа // Ж. неорганической химии. — 1975. — Т. 20, № 7. — С. 1867–1871.
6. В. В. Копейкин, Е. Ф. Пакарин, И. С. Милевская Таутомерное равновесие и полимеризационная активность метакрилоилацетона // Высокомол. соед. — 1977. — Т. 19А, № 4. — С.861–866.
7. Волошановский И. С. Функциональные полимеры на основе β-дикетонов и порфиринов: Дис... докт. хим. наук: 02.00.06/ОНУ. — Одесса, 2001. — 300 с.
8. Строение и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений. — Рига: Зинатне, 1977. — 448 с.

9. А. И. Кольцов, Ю. А. Игнатъев, В. В. Копейкин, Е. Ф. Панарин О внутривеличелатной енол-енольной таутомерии β -дикетоноров // Журн. орг. химии. — 1976. — Т. 12, вып. 9. — С. 2036–2037.
10. Бербат Т. И., Шевченко О. В., Волошановский И. С. Медные комплексы винил- β -дикетоноров в процессах радикальной полимеризации // Вісник ОНУ. Хімія. — Т. 10, вип. 1. — 2005. — С. 64–71.

О. В. Шевченко, К. В. Буренкова, И. С. Волошановский

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
email: volis15@ukr.net

СИНТЕЗ МАКРОХЕЛАТОВ С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Резюме

Комплексообразованьям полимерного лиганда с иллию металла одержаны макрохелаты, яки мистять у ланцюгу фрагменти 5-метил-5-гексен-2,4-дионату купруму (II). Знайдены оптимальные условия синтеза макрохелатов. Показана возможность использования этих соединений как макроинициаторов радикальной полимеризации для процессов синтеза привешенных кополимеров.

Ключові слова: винил- β -дикетонаты, макрохелаты, комплексообразования, макроинициаторы, радикальная полимеризация.

O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova, I. S. Voloshanovsky

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Organic Chemistry Department,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine
email: volis15@ukr.net

SYNTHESIS OF MACROCHELATES CONTAINING β -DIKETONATE FRAGMENTS

Summary

Macrochelates containing in the chain fragments of copper (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionates were obtained by complex formation of copolymer ligand with the metal salt. The optimum conditions of such macrochelates preparation were found. The possibility of using of these polymers as macroinitiators for obtaining of the grafting copolymers is shown.

Key words: vinyl- β -diketonates, macrochelates, formation of complex, macroinitiators, radical polymerization.