

Ваганова Людмила Борисовна

**КАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ
В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научные руководители:

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
кандидат химических наук, доцент

Гришин Дмитрий Федорович
Колякина Елена Валерьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент
доктор химических наук

Зайцев Сергей Дмитриевич
Трифонов Александр Анатольевич

Ведущая организация:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Ульяновский государственный технический университет»

Защита состоится «__» _____ 2009 г. в _____ час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
(г. Н.Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «__» _____ 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Хиноны с их уникальными окислительно-восстановительными свойствами являются объектами исследования химии высокомолекулярных соединений уже много десятилетий. При этом установлено, что хиноны и их производные, а также бинарные системы на их основе способны оказывать существенное влияние на кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров. Введение в полимеризационную систему хинонов или их производных позволяет при определенных условиях воздействовать на элементарные стадии роста цепи и осуществлять не только ингибирование полимеризации, но и в ряде случаев проводить регулируемый синтез макромолекул.

Среди множества производных хинонов особое место занимают элементоорганические соединения с пространственно-экранированными хиноновыми лигандами. Интерес к данным комплексам обусловлен особыми свойствами хинонового лиганда, одной из характерных особенностей которого является возможность существования в нескольких формах (хинон – *o*-семихинон – дианион пирокатехина), которые легко переходят одна в другую. Это позволяет проводить широкий спектр реакций с их участием без значительных изменений строения и состава самого комплекса.

К настоящему времени подробно изучены пути синтеза, состав и строение ряда хиноновых комплексов переходных и непереходных металлов. Однако, несмотря на достаточно большой объем информации о строении и свойствах подобных металлокомплексов, примеров их использования в полимерной химии очень немного.

Вместе с тем именно полимеризация с применением металлоорганических соединений в качестве регуляторов роста цепи в последние годы является одним из наиболее интересных и перспективных направлений синтетической химии полимеров. Использование комплексов *переходных* металлов позволяет значительно изменять как кинетические

закономерности полимеризации, так и молекулярно-массовые характеристики получаемых материалов. Ключевую роль при этом играет способность атома переходного металла легко и обратимо изменять степень окисления при взаимодействии с растущими радикалами.

Влияние соединений *непереходных* элементов, их роль и возможности применения в качестве контролирующих агентов радикальной полимеризации практически не исследованы. В то же время логично предположить, что пространственное окружение центрального атома металла (элемента) в комплексе, например, наличие редокс-активных лигандов, позволит и соединениям *непереходных* металлов обратимо взаимодействовать с полимерными радикалами и тем самым участвовать в стадии роста полимерной цепи.

В свете вышеизложенного **цель настоящей работы** заключалась в изучении реакционной способности ряда катехолатных комплексов элементов IV группы в синтезе макромолекул, а также разработке новых регуляторов роста цепи для процессов радикальной гомо- и сополимеризации.

В соответствии с указанной целью представлялось необходимым решить следующие **задачи**:

1. Изучить акцептирующую способность моно- и бискатехолатных комплексов олова и германия по отношению к углеродцентрированным радикалам в процессе радикальной полимеризации виниловых мономеров.

2. Оценить влияние особенностей строения катехолатных комплексов и условий проведения процесса полимеризации на кинетические закономерности синтеза макромолекул с их участием и молекулярно-массовые характеристики полимеров.

3. Проанализировать влияние природы винилового мономера и соответствующего макрорадикала на закономерности роста цепи в условиях радикального инициирования в присутствии указанных элементорганических соединений.

4. Определить строение получаемых *in situ* промежуточных реакционных частиц (центров), образующихся из исходных катехолатных комплексов в процессе синтеза полимеров.

Объекты исследования. В качестве добавок, потенциально способных контролировать рост полимерной цепи, исследованы комплексы элементов IV группы на основе 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехинов: диэтил- $(Et_2SnCat \cdot TGF)$ и дифенилкатехолаты олова(IV) $(Ph_2SnCat \cdot TGF)$, бискатехолаты олова(IV) с различным лигандным окружением $(Cat_2Sn \cdot 2TGF)$ и $(MeOCat)_2Sn \cdot 2TGF$, а также бискатехолат германия(IV) $(Cat_2Ge \cdot 2TGF)$. Полимеризацию виниловых мономеров в присутствии указанных металлокомплексов изучали на примере метилметакрилата (ММА) и стирола (СТ). Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Методы исследования. Радикальную полимеризацию виниловых мономеров проводили в массе в температурном интервале 50-110°C, варьируя концентрации инициатора и используемого комплекса. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим методом. С помощью вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии исследовали молекулярно-массовые характеристики полимеров. В работе также использованы ЭПР- и ИК-спектроскопия.

Научная новизна и практическая значимость. Для регулирования кинетических параметров полимеризации виниловых мономеров и молекулярно-массовых характеристик соответствующих полимеров впервые предложено использовать моно- и бискатехолатные комплексы элементов IV группы (германия и олова). С помощью современных физико-химических методов проведены всесторонние исследования акцептирующей способности указанных комплексов по отношению к радикалам роста в мономерных средах, а также изучены элементарные стадии полимеризации в их присутствии. Исследовано влияние строения образующихся промежуточных реакционных частиц на возможность осуществления контролируемого

синтеза полимеров. Разработан метод синтеза блок-сополимеров с использованием катехолатных комплексов олова и германия.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и более 10 тезисов докладов.

Результаты работы были представлены на ряде научных конференций, в том числе International Conference “From molecules towards materials” (2005г.), International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry (2008г.), European Polymer Congress (2009г.), Четвертой всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (2007г.), II, III и V Санкт-Петербургских конференциях «Современные проблемы науки о полимерах» (2006, 2007, 2009г.), XIV-XVI Международных молодежных форумах «Ломоносов» (2007-2009г.), а также региональных сессиях молодых ученых (2006-2009г.).

Указанные исследования были поддержаны грантами РФФИ (проекты № 05-03-32688 и № 08-03-00100а), а также Аналитической целевой программой Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы».

По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации, автору была присуждена стипендия имени Академика Г.А.Разуваева (2007г.).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (136 наименований). Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, включая 14 таблиц, 46 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрены закономерности протекания процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров с участием хинонов и их производных, а также систем на их основе. Особое внимание уделяется непосредственно механизму взаимодействия указанных соединений с макрорадикалами, позволяющему в ряде случаев осуществлять

регулируемый синтез полимеров. Приводятся данные о специфических свойствах элементоорганических соединений с хиноновыми лигандами.

I. Радикальная полимеризация стирола с участием катехолатных комплексов элементов IV группы

Катехолатные комплексы олова и германия способны акцептировать радикальные частицы в *немономерных* средах по общей схеме ¹:



где R – O-, C-, S-центрированный радикал, M – атом металла, **Cat** – дианион 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина, катехолатный лиганд; **SQ** – соответствующий семихиноновый фрагмент; Z – катехолатный, алкильный или арильный лиганд, x = 1, 2, y = 1, 2; L – сольватирующий лиганд, n, m = 1, 2.

При определенных условиях образующиеся *o*-семихиноляты способны к реакциям деалкилирования ². Возможность обратимого акцептирования радикалов используемыми комплексами в условиях радикальной полимеризации нами исследована впервые.

I.1. Влияние моно- и бискатехолатных комплексов элементов IV группы на процесс полимеризации стирола

В результате проведенных исследований установлено, что введение моно- и бискатехолатных комплексов олова и бискатехолата германия приводит к снижению общей скорости полимеризации СТ, инициируемой ДАК, пропорционально увеличению их концентрации в интервале 50-90°C. Выход полистирола (ПС) и его молекулярно-массовые характеристики зависят от условий проведения синтеза и состава используемого комплекса.

Подробное изучение влияния катехолатов на молекулярную массу (ММ) и коэффициенты полидисперсности (M_w/M_n) ПС, получаемого в присутствии моно- и бискатехолатных комплексов, проводилось в температурном интервале 70-90°C при оптимальном с кинетической точки зрения соотношении [металлокомплекс] : [инициатор] = 1 : 1.

¹ Ладо А.В., Пискунов А.В., Фукин Г.К., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Коорд. хим. - 2006. - Т.32. - №3. - С.1-7.

² Разуваев Г.А., Абакумов Г.А., Баюшкин П.Я., Царяпкин В.А., Черкасов В.К. // Известия АН. – Сер. хим. - 1984. - №9. - С.2098-2105.

Установлено, что при 70°C введение добавок в систему приводит к значительному снижению выхода полимера - предельная степень превращения СТ, в зависимости от используемого комплекса, составляет 40-60% (Рис. 1а). При этом катехолаты олова только замедляют полимеризацию, а в случае $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$ наблюдается период индукции (~7 часов).

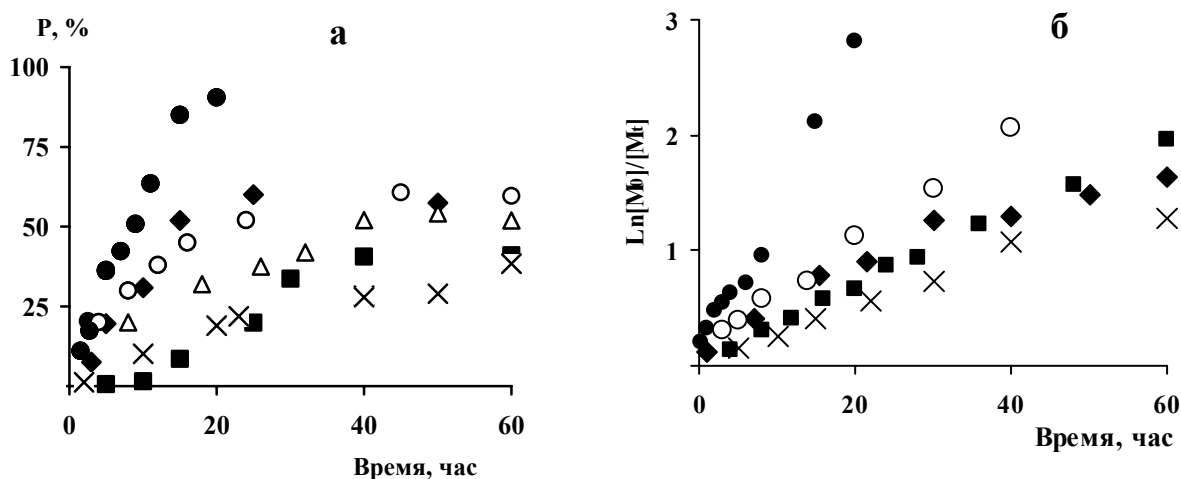


Рис. 1. Зависимость конверсии СТ (P) и от времени полимеризации. T , °C: *a* - 70, *б* - 90. Инициатор ДАК (0.1 мол.%). Концентрация комплексов 0.1 мол.%. «б» - в полулогарифмических координатах.

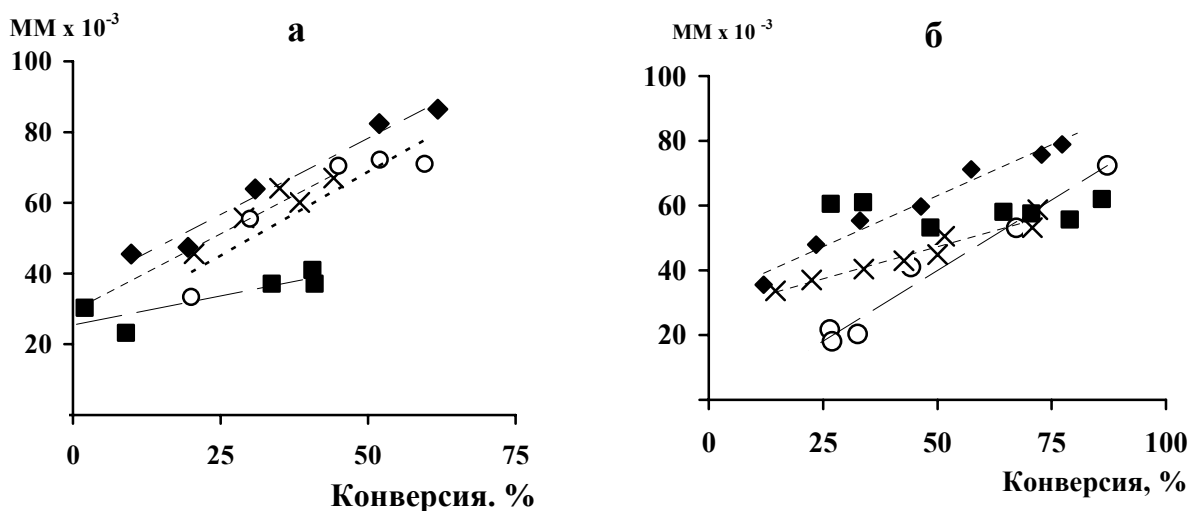


Рис. 2. Зависимости среднечисленной ММ ПС от конверсии. T , °C: *a* - 70, *б* - 90. Инициатор ДАК (0.1 мол.%). Концентрация комплексов 0.1 мол.%.

Условные обозначения: ● – без добавок металлокомплексов, ○ - $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$, Δ - $\text{Et}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$, ◆ - $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$, × - $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$, ■ - $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$.

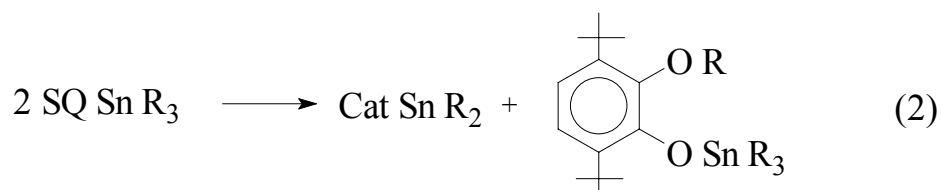
Снижение выхода ПС свидетельствует о частичном акцептировании иницирующих (или олигомерных) радикалов металлокомплексами практически без последующего элиминирования.

Среднечисленная ММ ПС, синтезированного в присутствии металлокомплексов при 70°C, пропорционально возрастает с конверсией (Рис. 2, а). Однако влияния на M_w/M_n не наблюдается – значения соответствуют аналогичным величинам для ПС, получаемого только в присутствии инициатора ($M_w/M_n = 2.0 - 2.4$). При 90°C введение каждого из используемых катехолатов в систему приводит к снятию гель-эффекта и увеличению степени превращения СТ до ~ 90% (Рис. 1, б). Исключение составляет синтез ПС с использованием $Et_2SnCat \cdot TGF$, в случае которого предельная конверсия СТ не превышает 70%.

Графики зависимости ММ ПС, полученного в присутствии катехолатов олова и германия, от конверсии существенно отличаются. Так, введение моно- и бискатехолатов олова при 90°C приводит к линейному росту среднечисленных ММ полимера с увеличением конверсии (Рис. 2, б). При использовании $Cat_2Ge \cdot 2TGF$ среднечисленная ММ ПС остается постоянной (~ 60 000), что характерно для полимеризации с агентами передачи цепи.

Коэффициенты полидисперсности ПС, полученного с участием катехолатов олова и германия на высоких степенях превращения СТ (2.2–2.6, кроме $Ph_2SnCat \cdot TGF \sim 2.5-3.8$) ниже M_w/M_n образцов, синтезированных в аналогичных условиях без участия металлокомплексов (3.0-3.9), но превышают значения M_w/M_n , характерные для идеальных контролируемых процессов (1.1-1.3). Это связано как с постепенным распадом ДАК в системе, т.е. неодновременным зарождением растущих радикалов, так и с возможными побочными реакциями *o*-семихинолятных комплексов.

В частности, помимо деалкилирования (реакции, обратной схеме 1), обеспечивающей регулирование роста макромолекул, алкильные *o*-семихиноляты могут вступать в реакции диспропорционирования:



Соотношение реакций dealкилирования и диспропорционирования зависит от температуры проведения процесса и длины радикалов в *o*-семихиноновом комплексе: с увеличением температуры и размера радикала повышается вероятность реакции элиминирования. Низкий выход ПС при полимеризации с участием $\text{Et}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$ является следствием преобладания реакций диспропорционирования образующихся в системе *o*-семихинолятов, что и приводит к затуханию полимеризации.

Кроме того, от образующихся в системе *o*-семихиноновых комплексов олова при полимеризации с участием монокатехолатов, каждый из трех алкильных радикалов потенциально способен элиминироваться. Таким образом, увеличение M_w/M_n ПС в случае использования $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$ может быть связано и с неравномерным ростом радикалов.

Из используемых комплексов наибольший ингибирующий эффект на полимеризацию СТ оказывает $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$. Очевидно, наличие заместителя в катехолатном лиганде способствует образованию более устойчивых *o*-семихинолятов, что позволяет несколько расширить температурный интервал применения $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$.

Действительно, при 110°C введение $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ (Рис. 3) приводит к снижению скорости как иницируемой, так и автополимеризации СТ. При этом наличие $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ как в присутствии, так и в отсутствии инициатора (Рис. 4), способствует линейному росту среднечисленной ММ ПС с увеличением степени превращения СТ в отличие, например, от ПС, полученного за счет термического иницирования, ММ которого остается постоянной.

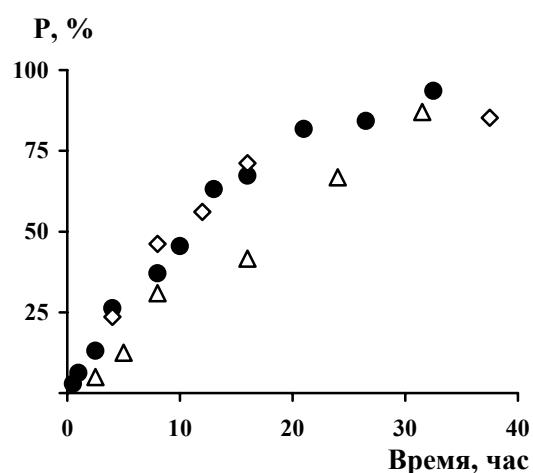


Рис. 3. Зависимость конверсии СТ от времени: ● – автополимеризация СТ; ◇ – 0.1 мол.% $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ + 0.1 мол.% ДАК; △ – 0.1 мол.% $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$. $T = 110^\circ\text{C}$.

Коэффициенты полидисперсности образцов ПС, синтезированного с участием $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$, как при инициировании ДАК, так и в его отсутствии, достаточно высоки, однако с ростом конверсии СТ понижаются (Рис. 5).

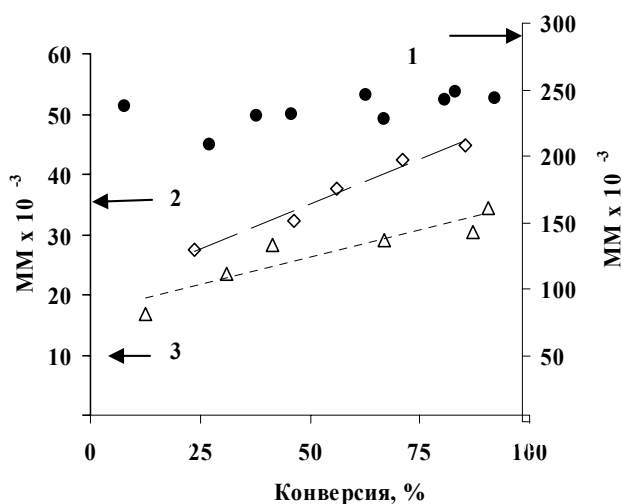


Рис. 4. Зависимости среднечисленной ММ ПС от конверсии: 1 – автополимеризация СТ, 2 - 0.1 мол.% $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ + 0.1 мол.% ДАК, 3 - 0.1 мол.% $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$. $T = 110^\circ\text{C}$.

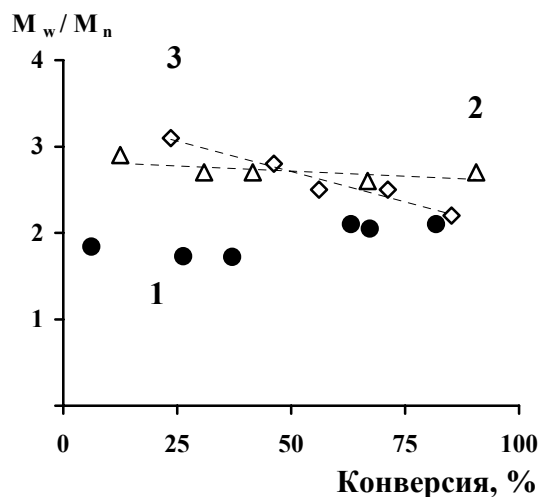


Рис. 5. Коэффициенты полидисперсности ПС: 1 – автополимеризация СТ, 2 - 0.1 мол.% $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ + 0.1 мол.% ДАК, 3 - 0.1 мол.% $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$. $T = 110^\circ\text{C}$.

Таким образом, метоксизамещенный комплекс олова непосредственно участвует в стадии роста цепи при 110°C , позволяя осуществлять регулируемый синтез ПС.

1.2. Определение строения *o*-семихиноновых производных германия и олова, образующихся *in situ* при полимеризации стирола, методом ЭПР³

Установлено, что на начальном этапе полимеризации $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$ акцептирует радикалы с образованием *o*-семихинолятных производных различного состава. Спектр ЭПР, фиксируемый как при 70°C , так и при 90°C (Рис. 6), представляет собой суперпозицию 2х сигналов от комплексов с симметричным и несимметричным расположением хинонового лиганда. При этом с ростом температуры соотношение комплексов смещается в сторону симметричного.

³ Автор выражает признательность к.х.н., с.н.с. ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева Пискунову А.В. за помощь в проведении данных экспериментов и обсуждение полученных результатов

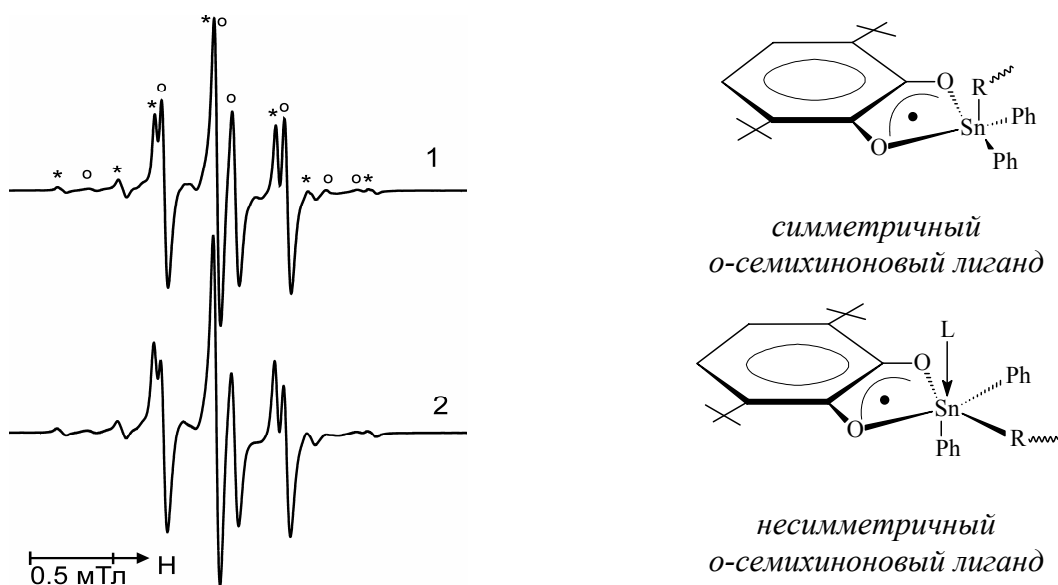


Рис. 6. Спектры ЭПР: СТ + Ph₂SnCat·ТГФ + ДАК. Т, °С: 1 - 70, 2 - 90. Время реакции 20 мин. Параметры СТВ: $a_i(2H) = 0.37$ мТл, $a_i(^{117,119}\text{Sn}) = 1.16$ мТл, $g_i = 2.0035$; $a_i(H) = 0.32$ мТл, $a_i(H) = 0.43$ мТл, $a_i(^{117,119}\text{Sn}) = 0.8$ мТл, $g_i = 2.0032$.

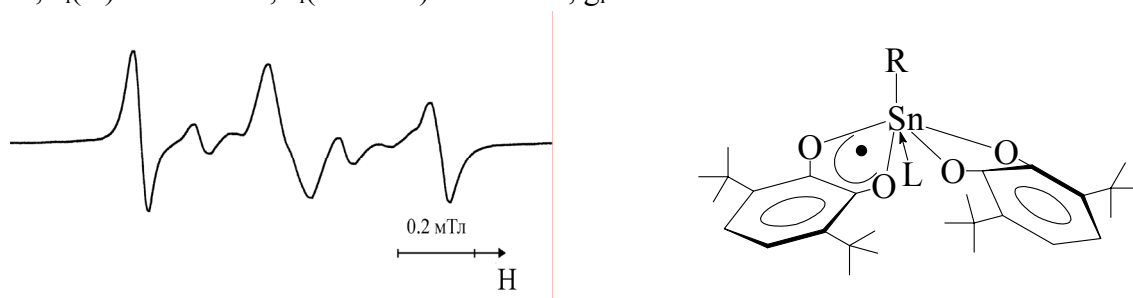


Рис. 7. Спектр ЭПР: СТ + Cat₂Sn·2ТГФ + ДАК. Т = 70°С. Время реакции 20 мин. Параметры СТВ: $a_i(H) = 0.36$ мТл, $a_i(H) = 0.44$ мТл, $g_i = 2.0032$.

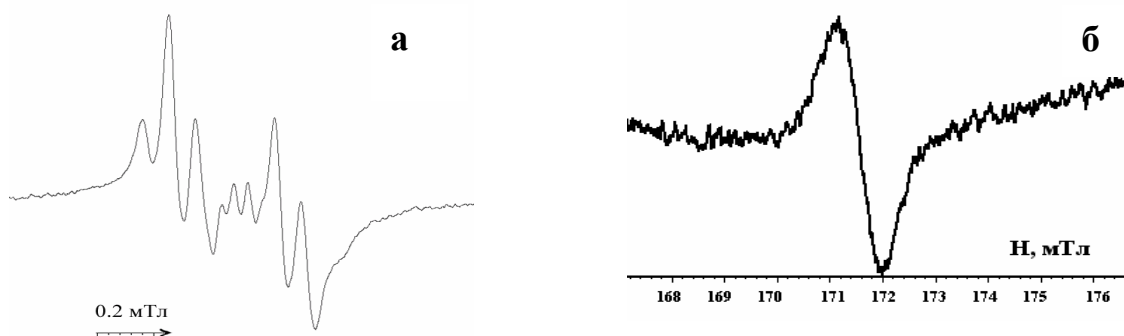
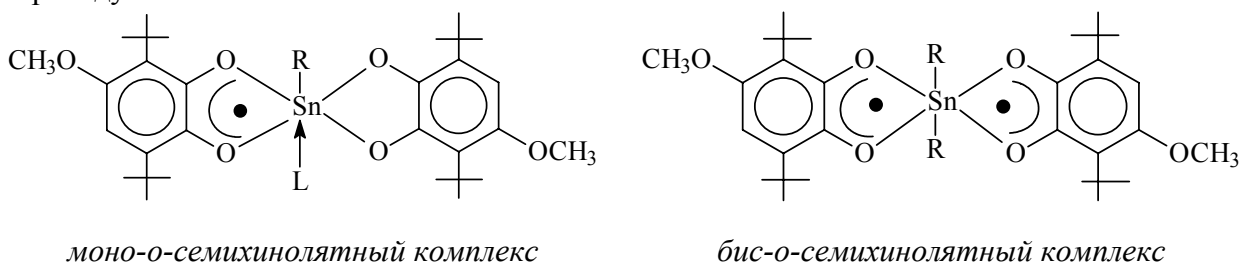


Рис. 8. Спектры ЭПР системы СТ + (MeOCat)₂Sn·2ТГФ + ДАК. Т = 90°С. Время реакции 10 мин. а) изотропный спектр; б) сигнал анизотропного спектра, соответствующий $\Delta m=2$ переходу.



В отличие от $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$, $\text{Et}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$ образует, преимущественно, *o*-семихиноляты с несимметричным расположением хинонового лиганда, однако интенсивность сигнала с течением времени быстро уменьшается.

Основной сигнал спектра ЭПР для реакционной системы СТ + 0.1 мол.% ДАК + 0.1 мол.% $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ (Рис. 7) при 70°C представляет собой дублет дублетов, что указывает на образование моносемихинолятного производного олова с несимметричным хиноновым лигандом. Вероятно, некоторое искажение пространственного строения комплекса связано с наличием в координационной сфере металла достаточно объемного акцептированного радикала. С увеличением температуры вид спектра не изменяется, что свидетельствует об аналогичном строении образующихся в данной системе *o*-семихинолятов олова.

В случае $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ как при 70, так и при 90°C наряду с моносемихиноновыми производными олова (Рис. 8, а) фиксируется сигнал от бис-*o*-семихиноновых комплексов (Рис. 8, б). При этом с ростом температуры интенсивность сигнала бис-*o*-семихинолятного производного снижается.

ЭПР-спектр, зафиксированный при 70°C для системы ДАК + $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$, представляет собой суперпозицию нескольких сигналов (Рис. 9, а). Согласно ранее проведенным исследованиям ⁴, эти спектры можно отнести к образованию в реакционной смеси моносемихинолятных комплексов германия с несимметричным и симметричным расположением *o*-хинонового лиганда. При 90°C спектр ЭПР представляет собой суперпозицию сигналов, как минимум, от 3х *o*-семихинолятных производных германия, однозначно идентифицировать которые не представляется возможным. Однако по истечении 6-ти часов как при 70, так и при 90°C сигнал ЭПР-спектра для данной системы представляет собой дублет (Рис. 9, б), что свидетельствует о появлении в реакционной среде с течением времени

⁴ Прокофьева Т.И., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Ершов В.В., Кабачник М.И. // Хим. физика. - 1984. - Т.3. - №1. - С.25-31.

o-семихинолятных комплексов германия с заместителем в катехолатном лиганде.

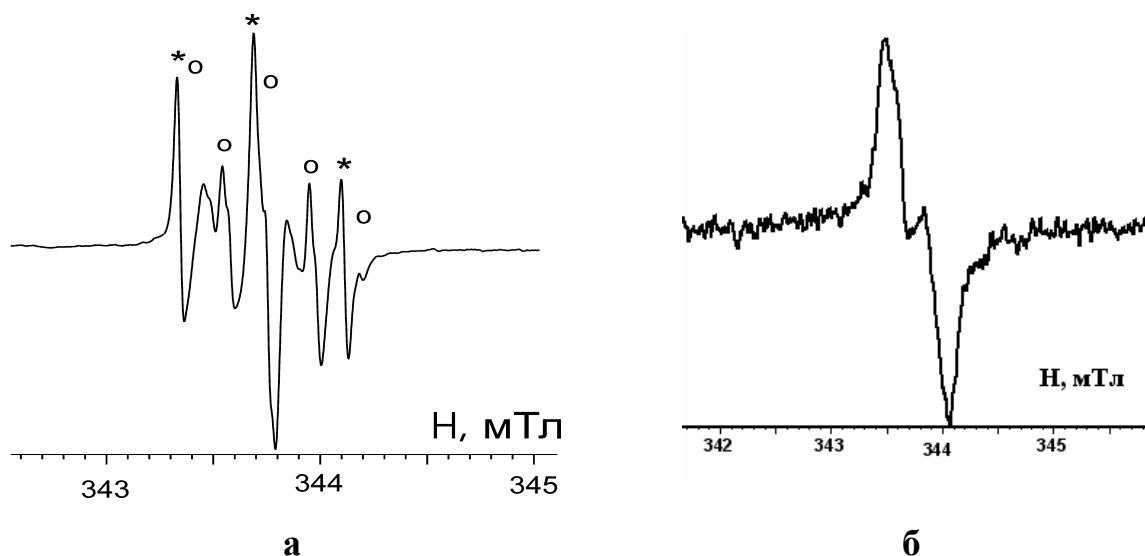
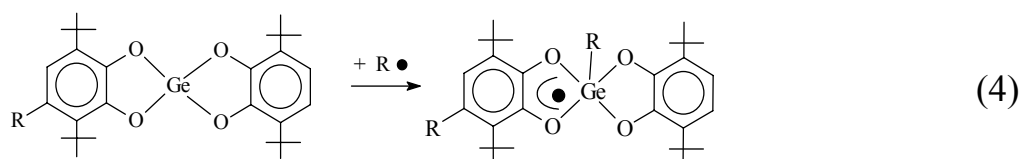
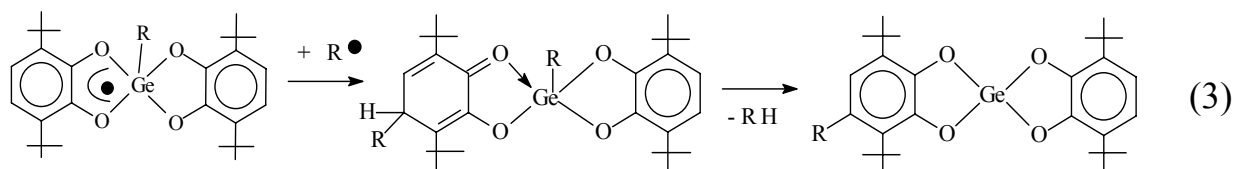


Рис. 9. Спектр ЭПР: СТ + Cat₂Ge·2ТГФ + ДАК. а) T = 70°C. Время реакции 20 мин. Параметры СТВ: a_i(H) = 0.37 мТл, a_i(H) = 0.41 мТл, g_i = 2.0045; a_i(4H) = 0.17 мТл, g_i = 2.0043. б) T = 90°C. Время реакции 6 час. Параметры СТВ: a_i(H) = 0.39 мТл, g_i = 2.0042.

Общая схема образование такого производного, вероятно, включает реакцию *o*-семихинолятного комплекса германия с алкильным радикалом, приводящую к образованию «мертвой» макромолекулы и замещенного катехолатного комплекса германия (схема 3).



где R, R' и R'' - иницирующие либо олигомерные радикалы.

Полученное соединение способно к реакции с радикалами аналогично изначальному незамещенному катехолатному комплексу (схема 4).

Данные о составе и строении промежуточных реакционных частиц, полученные методом ЭПР, позволяют логично объяснить закономерности полимеризации СТ, наблюдаемые в присутствии катехолатных комплексов. Так, образование менее стабильных производных и постепенное

исчезновение сигнала от *o*-семихинолятов, фиксируемых для системы ДАК + Et₂SnCat·ТГФ, подтверждает преобладание реакций диспропорционирования промежуточных интермедиатов. Большой ингибирующий эффект (MeOCat)₂Sn·2ТГФ по сравнению с Cat₂Sn·2ТГФ при 70°C является следствием образования бис-*o*-семихинолятных производных наряду с моносемихинолятными. Высокая реакционная способность *o*-семихинолятов германия по отношению к иницирующим радикалам приводит к появлению периода индукции при 70°C, а возможность участия в своеобразных реакциях передачи цепи – к постоянному значению ММ получаемого ПС при 90°C.

Образование *o*-семихинолятных производных указывает на непосредственное участие используемых моно- и бискатехолатных комплексов олова и германия в реакциях с активными иницирующими и/или полимерными радикалами, что в конечном итоге оказывает влияние на кинетические закономерности полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПС.

II. Радикальная полимеризация метилметакрилата с участием катехолатных комплексов элементов IV группы

Для проведения радикальной полимеризации ММА нами были использованы катехолатные комплексы, показавшие наилучшую эффективность в качестве регуляторов роста цепи при полимеризации СТ: Ph₂SnCat·ТГФ, Cat₂Sn·2ТГФ, (MeOCat)₂Sn·2ТГФ и Cat₂Ge·2ТГФ.

II.1. Влияние моно- и бискатехолатных комплексов элементов IV группы на процесс полимеризации метилметакрилата

В результате проведенных исследований установлено, что влияние используемых катехолатных комплексов на процессы полимеризации СТ и ММА, иницируемые ДАК (0.1 мол.%), значительно отличаются. Так, введение Ph₂SnCat·ТГФ даже в избытке по отношению к инициатору (до 0.4 мол.%) в интервале 50-70°C не приводит к изменению скорости протекания процесса и молекулярно-массовых характеристик получаемого полиметилметакрилата (ПММА). Зависимости конверсии ММА от времени

(Рис. 10, кривые 1-2) и ММ ПММА от конверсии совпадают с аналогичными зависимостями, получаемыми для процессов только с участием инициатора.

Наиболее интересные результаты получены при изучении полимеризации ММА в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$. Установлено, что роль $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ в полимеризации ММА зависит от условий процесса. Так, введение комплекса приводит к снижению общей скорости полимеризации ММА в интервале $50\text{-}100^\circ\text{C}$ пропорционально его концентрации. Соответственно, ММ и M_w/M_n ПММА при введении $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ также несколько уменьшаются. Для более подробного изучения влияния комплекса на молекулярно-массовые характеристики ПММА были выбраны те же условия, что и для полимеризации СТ: температурный интервал $70\text{-}90^\circ\text{C}$ и соотношение [металлокомплекс] : [инициатор] = 1 : 1.

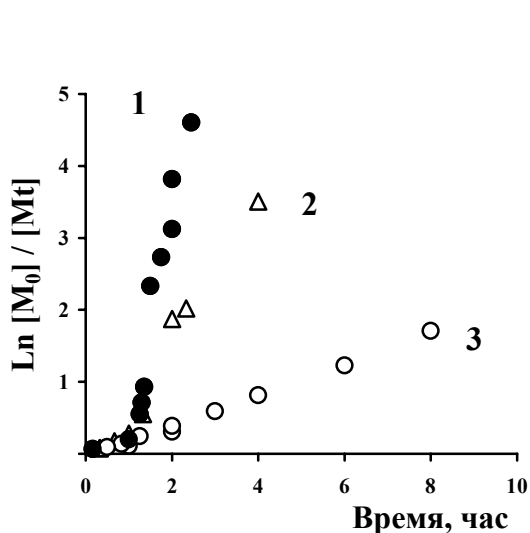


Рис. 10. Зависимость конверсии ММА от времени. $T = 70^\circ\text{C}$. ДАК (0.1 мол.%). Комплекс, 0.1 мол.%: 1 - без добавок, 2 - $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$, 3 - $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$.

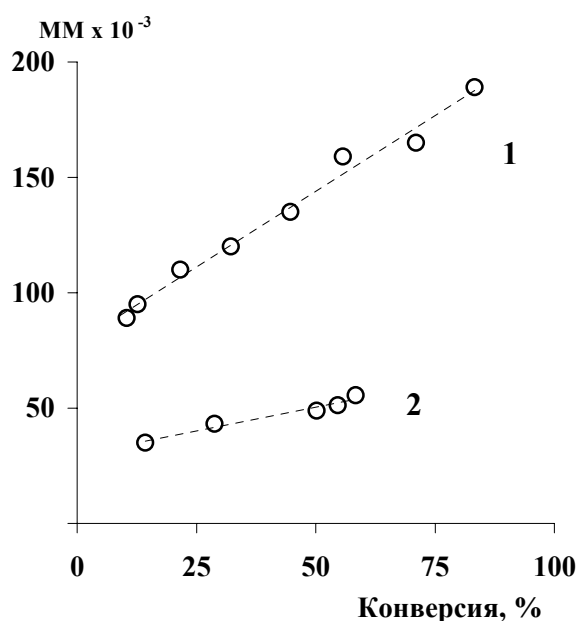


Рис. 11. Зависимость среднечисленной ММ ПММА от конверсии. Инициатор ДАК (0.1 мол.%), $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ (0.1 мол.%). $T, ^\circ\text{C}$: 1 - 70, 2 - 90.

Установлено, что при 70°C наличие в системе $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ приводит к снятию гель-эффекта и некоторому снижению предельной степени превращения мономера. Зависимость конверсии ММА от времени полимеризации в полулогарифмических координатах (Рис. 10, кривая 3) линейна, что косвенно свидетельствует о постоянной концентрации

растущих радикалов в течение всего времени полимеризации и прохождении процесса в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TGF}$ в регулируемом режиме. В отличие от полимеризации СТ, при 90°C в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TGF}$ наблюдается не только замедление полимеризации ММА, но и снижение выхода получаемого полимера – предельная конверсия не превышает 60%.

Среднечисленная ММ полимера как при 70 , так и при 90°C линейно возрастает с увеличением степени превращения мономера (Рис. 11), что может свидетельствовать о пофрагментарном росте макромолекул в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TGF}$. Однако M_w/M_n с ростом конверсии изменяются в пределах 2.1-2.8, что несколько ниже аналогичных величин, получаемых для ПММА, синтезируемого без участия металлокомплекса ($M_w/M_n \sim 3.0$), но не соответствуют значениям, характерным для идеальных контролируемых процессов ($M_w/M_n = 1.1-1.3$). Тем не менее, отсутствие гель-эффекта и линейная зависимость среднечисленной ММ ПММА от конверсии позволяют предположить непосредственное участие $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TGF}$ в реакции роста цепи при полимеризации ММА.

Полимеризация ММА в случае использования $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TGF}$ и $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TGF}$ ингибируется: предельная конверсия при введении металлокомплексов в концентрации 0.1 мол.% не превышает $\sim 30\%$ для $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TGF}$ в температурном интервале $70-110^\circ\text{C}$ и составляет $\sim 40\%$ для $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TGF}$ при $70-90^\circ\text{C}$. Такой эффект $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TGF}$ и $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TGF}$, очевидно, связан с высокой стабильностью образующихся в реакционной системе интермедиатов даже при повышенных температурах.

II.2. Определение строения *o*-семихинолятных производных германия и олова, образующихся *in situ* при полимеризации метилметакрилата, методом ЭПР

Методом ЭПР установлено, что $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot \text{TGF}$ в среде ММА в интервале $50-70^\circ\text{C}$ практически не акцептирует иницирующие или олигомерные радикалы. Сигнал от образующихся *o*-семихинолятов очень слабый и в течение нескольких минут исчезает. Таким образом,

монокатехолатные комплексы олова не участвуют в стадии роста цепи при полимеризации MMA.

В случае $Cat_2Sn \cdot 2TGF$ строение образующихся в реакционной смеси интермедиатов зависит от температуры. Так, при $70^\circ C$ после прогрева системы фиксируется сигнал от моно-*o*-семихинолятного производного олова (Рис. 12, а). Различие параметров СТВ спектров, фиксируемых в среде MMA (параметры см. Рис.12) и этилацетата (параметры СТВ при $70^\circ C$ $a_i(2H) = 0.37$ мТл, $a_i(^{117,119}Sn) = 0.49$ мТл, g_i -фактор = 2.0037), донорная способность которого сопоставима с MMA, свидетельствует об акцептировании в мономерной среде олигомерных радикалов.

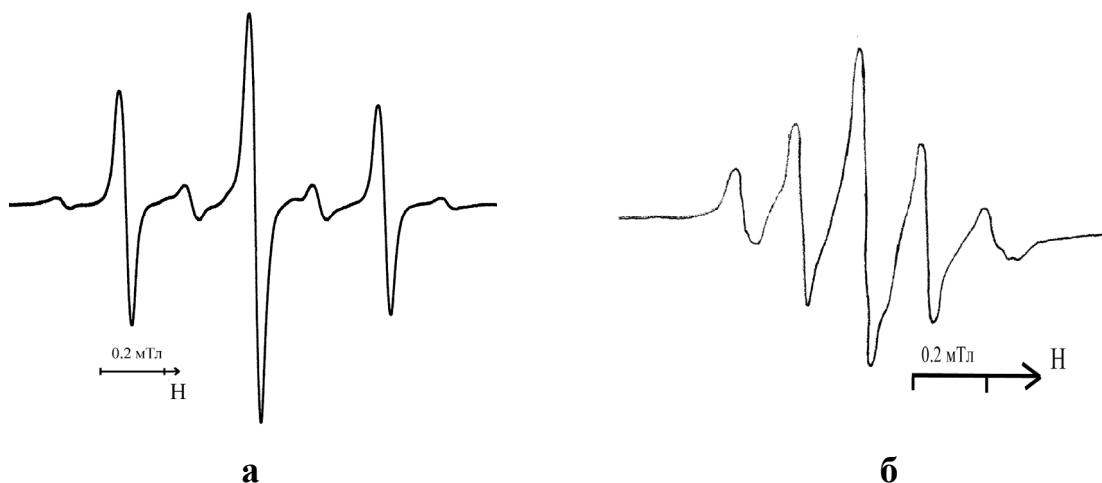


Рис. 12. Спектры ЭПР: MMA + $Cat_2Sn \cdot 2TGF$ + ДАК. Время реакции 10 минут.
 а) $T = 70^\circ C$. Параметры СТВ: $a_i(2H) = 0.40$ мТл, $a_i(^{117,119}Sn) = 0.40$ мТл, $g_i = 2.0032$.
 б) $T = 90^\circ C$. Параметры СТВ: $a_i(4H) = 0.19$ мТл, $a_i(^{117,119}Sn) = 0.51$ мТл, $g_i = 2.0035$.

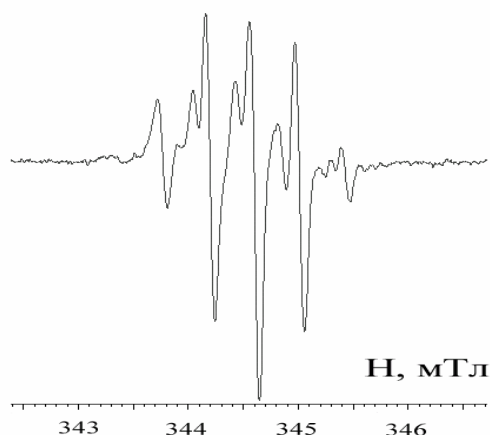
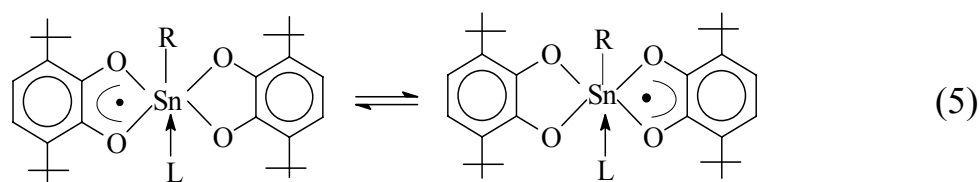


Рис. 13. Спектр ЭПР: MMA + $Cat_2Ge \cdot 2TGF$ + ДАК. $T = 70^\circ C$. Параметры СТВ: $a_i(4H) = 0.21$ мТл, $g_i = 2.0036$; $a_i(4H) = 0.19$ мТл, $g_i = 2.0038$. Время реакции 20 минут.

Вид спектра, фиксируемого при $90^\circ C$ (квинтет с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1), указывает на образование производного олова с быстрым во временной шкале ЭПР переносом неспаренного электрона между двумя *o*-хиноновыми лигандами:



Таким образом, различие в устойчивости *o*-семихинолятов олова, получаемых на начальном этапе полимеризации с участием $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ при 70 и 90°C, объясняет снижение выхода ПММА при повышении температуры.

Спектр ЭПР, фиксируемый при 70°C для системы ДАК + $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$ (Рис. 13), представляет собой суперпозицию двух сигналов от моно-*o*-семихинолятных комплексов германия с делокализацией неспаренного электрона между двумя *o*-хиноновыми лигандами (аналогично схеме 5), отличающихся по составу. Сравнение параметров СТВ спектров для данной системы в среде ММА и этилацетата (параметры СТВ: $a_i(4\text{H}) = 0.2$ мТл, $g_i = 2.0042$) показало, что один из комплексов содержит в своем составе иницирующий радикал.

Метоксикатехолатный комплекс олова в среде ММА образует бис-*o*-семихинолятные производные (спектры аналогичны зафиксированным в среде СТ для той же системы). С течением времени даже при увеличении температуры общая интенсивность сигналов от *o*-семихинолятных комплексов, получаемых на начальном этапе полимеризации ММА в присутствии $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$ и $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$, увеличивается, что свидетельствует об акцептировании иницирующих (олигомерных) радикалов практически без элиминирования, что и приводит к затуханию полимеризации.

III. Постполимеризация и блок-сополимеризация на макроинициаторах, полученных с участием катехолатных комплексов элементов IV группы

Механизм роста цепи по схеме обратимого ингибирования, в частности, с участием металлоорганических соединений, предполагает, что выделенный на любой стадии полимер может быть инициатором полимеризации новой порции данного или другого мономера.

В нашем случае макроинициаторы (МИ) – *o*-семихинолятные производные элементов IV группы, содержащие полимерный радикал – получали полимеризацией мономеров с участием катехолатных комплексов (0.1 мол.%) и ДАК (0.1 мол.%).

III.1. Постполимеризация стирола

Результаты постполимеризации СТ на макроинициаторах, полученных в присутствии катехолатных комплексов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты постполимеризации СТ

	Полимер	T, °C	Время, час	C _{ми} , масс. %	Прививка СТ, масс. %	M _n x 10 ⁻³	M _w /M _n
Ph ₂ SnCat·ГГФ	ПС-инициатор	70	60		60*	71	2.9
	Постполимер		50	37	12	77	3.5
	ПС-инициатор	90	8		44*	40	3.5
	Постполимер		15		7	45	3.7
			30	31	46	69	4.2
			50		57	90	4.7
(MeOCat) ₂ Sn·2ГГФ	ПС-инициатор	70	60		38*	60	2.1
	Постполимер		30	28	9	67	2.9
	ПС-инициатор	90	22		43*	43	2.7
	Постполимер		30	30	59	57	2.5
	ПС-инициатор	110	8		46*	38	2.8
	Постполимер		7	32	24	42	3.9
			15		43	68	3.4
Cat ₂ Ge·2ГГФ	ПС-инициатор	70	60		41*	37	2.8
	Постполимер		30	29	5	42	3.1
			60		33	50	3.6
	ПС-инициатор	90	12		34*	62	2.7
	Постполимер		15		30	59	3.5
			30	25	59	66	3.1
			55		98	67	2.8

* Конверсия ПС, используемого в качестве макроинициатора, %.

С увеличением времени процесса растет среднечисленная ММ синтезируемых постполимеров во всем исследуемом интервале температур,

что свидетельствует о возрастании ММ изначального ПС-инициатора в ходе дальнейшей полимеризации.

Однако в ряде случаев M_w/M_n получаемых постполимеров несколько выше аналогичных величин для изначального ПС, что может быть связано с образованием «мертвого» полимера на стадии получения макроинициатора.

Действительно, кривые ММР постполимеров, например, полученных в присутствии $Ph_2SnCat \cdot TGF$ при $90^\circ C$, являются бимодальными (Рис. 14); с увеличением времени полимеризации только одна из мод (высокомолекулярная) смещается в область больших ММ. Низкомолекулярная мода соответствует ММ изначального ПС-инициатора.

Исключение составляют лишь постполимеры, синтезированные с участием $Cat_2Ge \cdot 2TGF$ при $90^\circ C$ (Рис. 15), среднечисленные ММ которых практически не изменяются, несмотря на высокую долю привитого СТ. Очевидно, при постполимеризации СТ в присутствии $Cat_2Ge \cdot 2TGF$ имеют место те же побочные реакции, что и при гомополимеризации СТ (см. I.1).

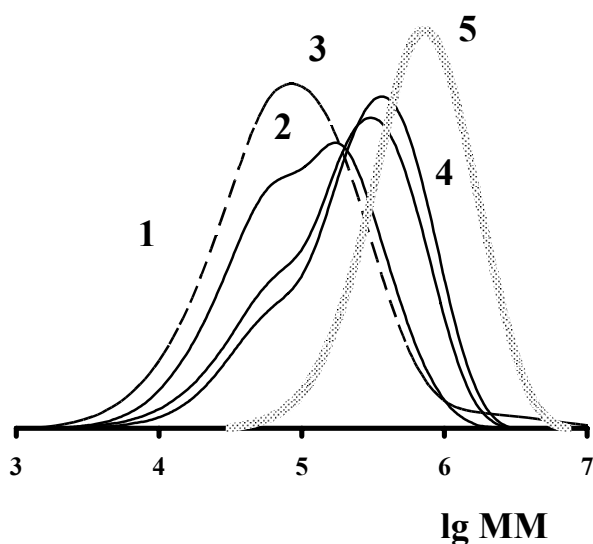


Рис. 14. Кривые ММР полимеров, синтезируемых с участием $Ph_2SnCat \cdot TGF$: 1 - ПС-инициатор, 2-4 - постполимеры. $T = 90^\circ C$. Прививка ПС: 2 - 7, 3 - 46, 4 - 57 мас.%; 5 - автополимеризация СТ (50 часов).

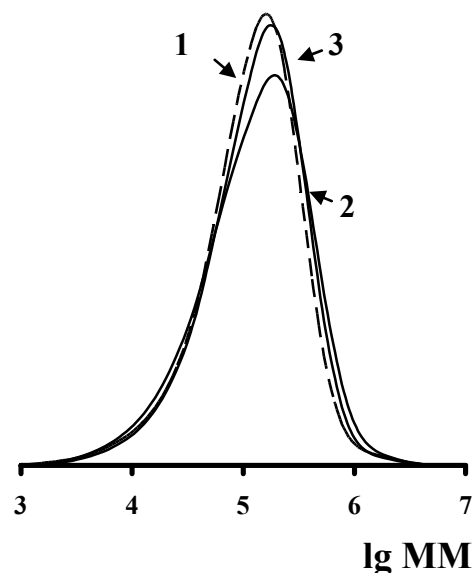


Рис. 15. Кривые ММР полимеров, синтезируемых с участием $Cat_2Ge \cdot 2TGF$: 1 - ПС-инициатор, 2, 3 - постполимеры. $T = 90^\circ C$. Прививка ПС: 2 - 30, 3 - 98%.

Отметим, что прирост ММ не может быть объяснен прохождением автополимеризации СТ в данных условиях. Среднечисленная ММ ПС, получаемого за счет термического инициирования при 90°C, например, составляет около 465000 (конверсия за 50 часов 96%), что существенно выше ММ полимера, синтезированного на используемых ПС-инициаторах.

Оценить долю полимера, получаемого в присутствии катехолатных комплексов, способного к реинициированию полимеризации, позволяет проведение блок-сополимеризации.

III.2. Блок-сополимеризация стирола и метилметакрилата

Как можно видеть из представленных данных, количество прививаемого мономера (Табл. 2) зависит от природы первоначального МИ и условий синтеза блок-сополимера (БСП).

Таблица 2

Результаты блок-сополимеризации на макроинициаторах, полученных в присутствии катехолатных комплексов

	Полимер	T, °C	Время, час	C _{ми} , масс%	P, %	M _n x 10 ⁻³ **	M _w /M _n **
Ph ₂ SnCat· ТГФ	ПС–инициатор	70	60		60*	71	2.9
	ПС–б-ПММА		30	36	12	84	3.5
	ПС–инициатор	90	8		44*	40	3.5
	ПС–б-ПММА		15	30	59	150	6.1
Cat ₂ Sn·2ТГФ	ПММА–инициатор	70	54		82*	125	3.0
	ПММА–б-ПС		7	22	11	245	3.7
	ПММА–инициатор	90	5.5		53*	38	2.4
	ПММА–б-ПС		57	36	63	100	2.6
	ПС–инициатор	70	52		60*	64	2.3
	ПС–б-ПММА		53	22	32	148	4.1
	ПС–инициатор	90	8		36*	44	2.5
	ПС–б-ПММА		52	26	51	98	3.6
(MeOCat) ₂ Sn· 2ТГФ	ПС–инициатор	90	22		43*	43	2.7
	ПС–б-ПММА		20	21	35	169	3.8
	ПС–инициатор	110	8		46*	39	3.4
	ПС–б-ПММА		8	31	39	145	5.0

* конверсия полимера, используемого в качестве МИ.

** молекулярно-массовые характеристики приведены для образцов выделенных БСП, рассчитаны по стандартам ПС.

С ростом температуры увеличивается доля прививаемого мономера как для ПММА-, так и ПС-инициаторов.

Анализ получаемых продуктов блок-сополимеризации представлен в таблице 3. Образование сополимеров ПС-*б*-ПММА и ПММА-*б*-ПС свидетельствуют о непосредственном участии используемых катехолатных комплексов в реакциях акцептирования и элиминирования полимерных радикалов при полимеризации СТ и ММА.

Таблица 3

Анализ продуктов блок-сополимеризации на макроинициаторах, полученных в присутствии катехолатных комплексов

	БСП	Т, °С	Состав продукта блок-сополимеризации			Доля звеньев СТ в БСП*, масс. %	Доля МИ в БСП, масс. %
			Гомо-ПС, масс. %	Гомо-ПММА, масс. %	БСП, масс. %		
Ph ₂ SnCat·ТГФ	ПС- <i>б</i> -ПММА	70	71	2	27	42	14
		90	29	4	67	27	41
Cat ₂ Sn·2ТГФ	ПММА- <i>б</i> -ПС	70	12	55	33	67	24
		90	7	38	55	87	15
	ПС- <i>б</i> -ПММА	70	58	7	35	23	18
		90	36	7	57	28	40
(MeOCat) ₂ Sn·2ТГФ	ПС- <i>б</i> -ПММА	90	32	следы	67	18	27
		110	17	2	81	45	68

* рассчитано по данным ИК-спектроскопии.

Однако наличие гомополимеров указывает на то, что не весь изначальный МИ способен к продолжению полимеризации. При этом с увеличением температуры наблюдается повышение количества активного ПС-инициатора, входящего в БСП.

Во всех случаях наблюдается смещение кривых ММР выделенных БСП (Рис. 16-17) в область больших ММ по сравнению с изначальными ПС- и

ПММА-инициаторами, что свидетельствует о возрастании ММ макромолекул в ходе дальнейшей полимеризации.

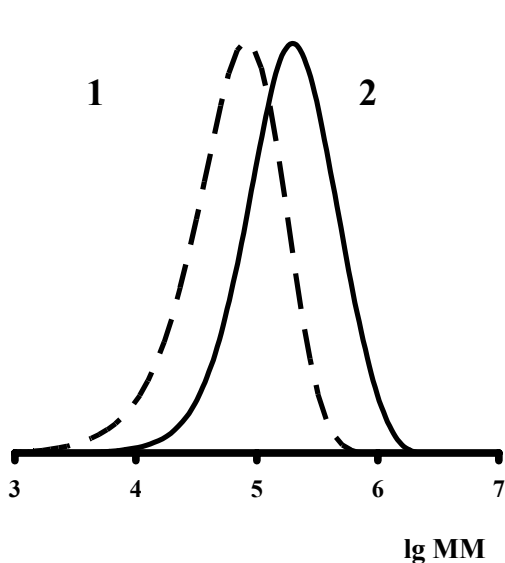


Рис. 16. Кривые ММР полимеров, полученных с участием $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$: 1 – ПММА-инициатор, 2 – ПММА- δ -ПС. $T = 90^\circ\text{C}$.

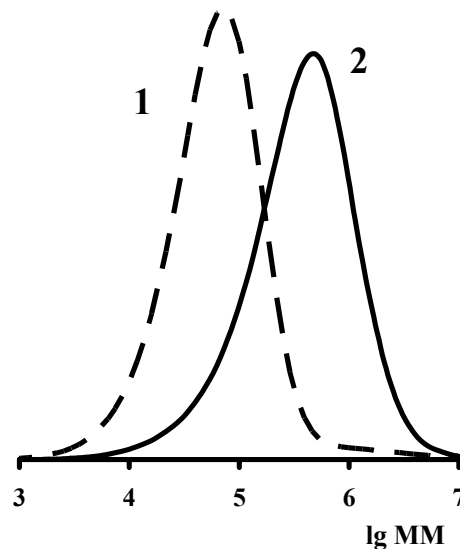


Рис. 17. Кривые ММР полимеров, полученных с участием $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$: 1 – ПС-инициатор, 2 – ПС- δ -ПММА. $T = 90^\circ\text{C}$.

Таким образом полимеры, синтезируемые в присутствии катехолатных комплексов олова и германия, способны выступать в качестве макроинициаторов, что свидетельствует о непосредственном участии металлокомплексов в стадии роста цепи при синтезе ПММА и ПС за счет последовательных актов акцептирования и элиминирования полимерных радикалов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована акцептирующая способность моно- и бискатехолатных комплексов олова и германия ($\text{Et}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$, $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot\text{TГФ}$, $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$, $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ и $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$) по отношению к радикалам роста в мономерных средах, а также установлено влияние указанных комплексов на закономерности полимеризации виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров;

2. Проведена экспериментальная оценка влияния условий протекания реакций на формирование *o*-семихинолятных комплексов олова и германия в среде метилметакрилата и стирола. Установлена взаимосвязь между строением и составом катехолатных комплексов, а также соответствующих интермедиатов, и их способностью вступать в реакции акцептирования и элиминирования радикалов в мономерных средах. Выявлено, что данные факторы играют ключевую роль в реализации регулируемого синтеза полимеров с участием исследованных комплексов;

3. Показано, что вышеперечисленные комплексы позволяют целенаправленно изменять скорость полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики полистирола. Среди изученных катехолатных комплексов регулируемая полимеризация метилметакрилата осуществляется только в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ в температурном интервале 70-90°C. Монокатехолаты не оказывают существенного влияния, а $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ и $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$ ингибируют процесс полимеризации метилметакрилата;

4. Выявлена возможность осуществления постполимеризации стирола, а также блок-сополимеризации стирола и метилметакрилата на основе макроинициаторов, полученных полимеризацией указанных мономеров в присутствии $\text{Ph}_2\text{SnCat}\cdot \text{TГФ}$, $\text{Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$, $(\text{MeOCat})_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ и $\text{Cat}_2\text{Ge}\cdot 2\text{TГФ}$;

5. Установлено, что используемые катехолатные комплексы олова и германия способны участвовать в стадии роста цепи за счет акцептирования иницирующих или растущих радикалов и/или их элиминирования.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Колякина Е.В., Ваганова Л.Б., Ладос А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф. Дитетрагидрофуранат бис(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолат)олова(IV) в радикальной полимеризации метилметакрилата // **Известия АН. Серия химическая.** – 2007. - Т.49. - №7. - С.1314-1320.

2. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Ладос А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф. Синтез гомополимеров и блок-сополимеров метилметакрилата и стирола в присутствии бис(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолат)олово(IV) дитетрагидрофураната // **Высокомолекулярные соединения.** – Серия А. – 2008. - Т.50. - №2. - С.260-267.

3. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Ладое А.В., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. Радиальная полимеризация стирола с участием катехолатных комплексов олова(IV) // **Высокомолекулярные соединения**. – Серия Б. – 2009. – Т.51. – №3. – С.530-536.
4. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Ладое А.В., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. Бискатехолатный комплекс германия(IV) в радикальной полимеризации стирола // **Вестник Башкирского университета**. – Серия «Химия». – 2009. – Т.14. – №2. – С.369-372.
5. Kolyakina E.V., Vaganova L.B., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Grishin D.F. The catecholate tin complex in the radical polymerization of methyl methacrylate // **International Conference “From molecules towards materials”**. – N.Novgorod, Russia. – 2005. – Book of abstracts. – P.46.
6. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф. Синтез блок-сополимеров стирола с метилметакрилатом в присутствии бис(3,6-ди-трет-бутилкатехолато)олово(IV) дитетрагидрофурана та // **Четвертая Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку»**. – Москва, МГУ. – 2007. – Тез. докл. – Том 2. – С.73.
7. Kolyakina E.V., Vaganova L.B., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Grishin D.F. Sterically hindered catecholate complexes of IV group metals in the controlled radical polymerization of the styrene and methyl methacrylate // **International Conference on Organometallic and Coordination chemistry**. – N.Novgorod, Russia. – 2008. – Book of abstracts. – P.57.
8. Kolyakina E.V., Vaganova L.B., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Grishin D.F. The Controlled Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in the presence of Catecholate Complexes of IV Group Metals // **European Polymer Congress**. – Graz, Austria. – 2009. – Book of abstracts. – P.151.
9. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В. Влияние катехолатных комплексов олова(IV) на процессы радикальной полимеризации виниловых мономеров // **III конференция «Современные проблемы науки о полимерах»**. – Санкт-Петербург. – 2007. – Тез. докл. – С.140.
10. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В. Бискатехолатные комплексы олова(IV) различного состава в радикальной полимеризации стирола // **XV Международный молодежный форум «Ломоносов-2008»**. – Москва, МГУ. 2008. – Тез. докл. – С.115.
11. Ваганова Л.Б. Синтез полистирола и полиметилметакрилата с участием катехолатных комплексов олова(IV) // XIII Нижегородская сессия молодых ученых. – Н.Новгород. – 2008. – Тез. докл. – С.144-145.
12. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Пискунов А.В. Катехолатные комплексы олова в радикальной полимеризации стирола // **Девятая конференция молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода**. – Н.Новгород. – 2006. – Тез. докл. – С.15-16.