

ХИМИЯ

УДК 547.1'178: [678.744.335+678.746.222]

ОЛОВСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА И ХРОМА
В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА

© 2010 г.

Е.С. Тюрмина, М.В. Павловская, Д.Ф. Гришин

НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского

pavlovskaya@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 05.07.2010

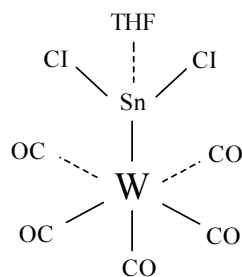
Исследованы особенности полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии иницирующих систем на основе четыреххлористого углерода и тетрагидрофуранатов пентакарбонилвольфрамоксида и пентакарбонилхромоксида при 80°C. Изучено влияние металлокомплексов на молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров, а также на скорость полимеризации и конверсию.

Ключевые слова: иницирующие системы, оловосодержащие комплексы вольфрама и хрома, полимеризация метилметакрилата и стирола.

В исследуемых соединениях хлористое олово выступает в роли монодентантного лиганда, и аналогично другим станнилам, содержит несвязывающую пару $5s^2$ -электронов (с примесью p -электронов) и вакантную $5p$ -орбиталь, то есть имеет в своем составе орбитали, за счет которых возможно образование координационной связи с атомом металла. Данные соединения широко используются в органическом синтезе, однако сведения о полимеризации виниловых мономеров в присутствии подобных комплексов в литературе практически отсутствуют.

Экспериментальная часть

Комплексы **1** и **2** получали в инертной атмосфере по известным методикам [1, 2]. Физико-химические константы соответствовали литературным данным.

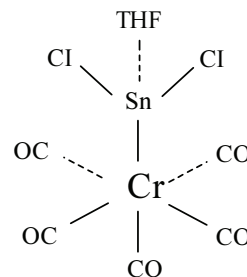


Комплекс **1**: тетрагидрофуранат пентакарбонилвольфрамоксида

Этилацетат, гексан, толуол и другие органические растворители, использованные при проведении экспериментов, очищали общепринятыми методами [3]. Мономеры – ММА и СТ предварительно освобождали от ингибитора многократным промыванием 10%-ным раствором щелочи (едкого натра) до обесцвечивания водной фазы, а затем водой до нейтральной среды, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при пониженном давлении [4]. Физико-химические характеристики растворителей и мономеров соответствовали литературным данным [3].

При использовании в качестве соинициатора четыреххлористого углерода (CCl_4) применяли его свежеприготовленный раствор (0.1M) в толуоле.

Полимеризацию ММА и СТ в присутствии комплексов вольфрама или хрома, а также CCl_4



Комплекс **2**: тетрагидрофуранат пентакарбонилхромоксида

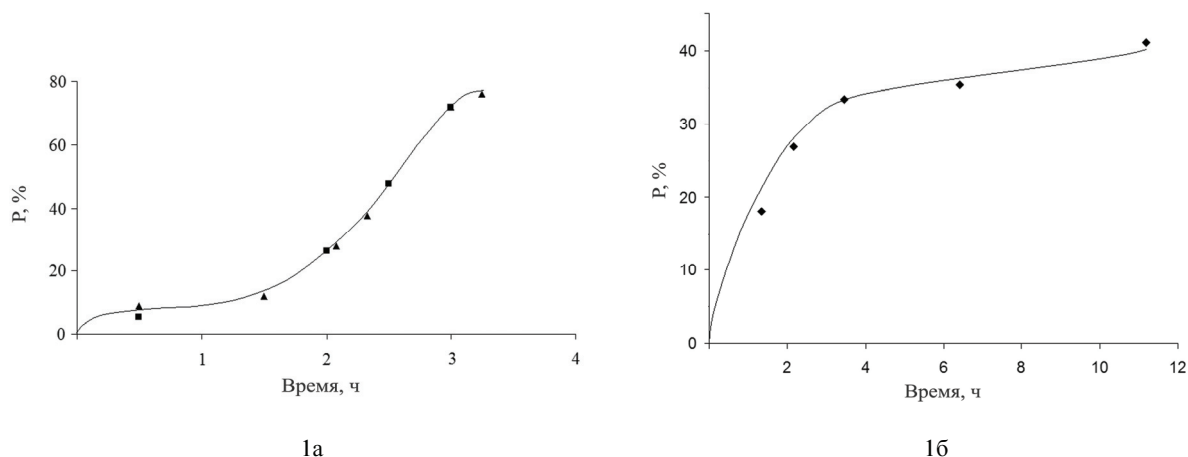


Рис. 1. Зависимость конверсии ПММА, синтезируемого в присутствии $W(CO)_5SnCl_2 \cdot THF$ (1а) и $Cr(CO)_5SnCl_2 \cdot THF$ (1б) в сочетании с CCl_4 (0.25 мол.%) при $80^\circ C$, от времени. Концентрация $W(CO)_5SnCl_2 \cdot THF$ и $Cr(CO)_5SnCl_2 \cdot THF$ – 0.125 мол.%

как соинициатора проводили в отсутствие кислорода воздуха. При этом точные количества комплекса, мономера и соинициатора в инертной атмосфере помещали в стеклянные ампулы, затем с целью освобождения от кислорода трижды дегазировали замороженную в жидком азоте полимеризационную смесь до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст., термостатировали до соответствующей температуры и проводили синтез полимеров в течение определенного времени. По окончании синтеза ампулу вынимали из термостата и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученный полиметилметакрилат (ПММА) высаживали в гексан, а полистирол (ПСТ) – в изопропиловый спирт. Образцы очищали от остаточного мономера многократным переосаждением и сушили при пониженном давлении до постоянной массы при температуре $40-45^\circ C$.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом гелепроникающей хроматографии и вискозиметрическим методом [5]. Молекулярно-массовое распределение полимеров исследовали на жидкостном хроматографе KNAUER, снабженном гелепроникающей колонкой *Phenomenex, Nucleogel GPCM-10*, США. Элюентом служил тетрагидрофуран, температура колонки $25.0 \pm 0.1^\circ C$. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе ПММА и ПСТ. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы *ChomGate*.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре “КФК-3”. О протекании реакции судили по изменению спектров в диапазоне поглощения $300-900$ нм.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что оловосодержащие карбонильные комплексы вольфрама и хрома (**1** и **2**) при $80^\circ C$ в присутствии CCl_4 способны инициировать полимеризацию MMA (рис. 1а и 1б).

Показано, что эффективность инициирующей системы на основе CCl_4 и комплекса вольфрама в полимеризации MMA существенно выше, чем в случае его хромсодержащего аналога. При использовании последнего максимальная конверсия не превышает 40%, тогда как в случае комплекса **1** и CCl_4 процесс протекает до относительно глубокой конверсии (~80%) за относительно короткий промежуток времени (менее 4-х часов). Вероятно, установленное различие в поведении металлокомплексов обусловлено, прежде всего, природой атома металла, а также особенностями протекания процессов, связанными с образованием промежуточных соединений, непосредственно участвующих в полимеризации [6].

Молекулярно-массовые характеристики полученных образцов ПММА, приведенные в табл. 1, в частности значения ММ и коэффициентов полидисперсности (> 2.6), свидетельствуют о протекании процесса полимеризации в неконтролируемом режиме. Таким образом, исследуемые металлокомплексы в сочетании с CCl_4 являются инициаторами полимеризации MMA, но не способны контролировать рост и обрыв полимерной цепи. Кривые молекулярно-массового распределения полимеров, синтезированных в присутствии комплекса **1** (рис. 2а), являются уширенными и имеют плечи в высокомолекулярной области. В то же время при использовании комплекса **2** (рис. 2б) на вы-

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ (0.125 мол.%) и CCl_4 при $80^\circ C$

№ п/п	Комплекс	Концентрация комплекса (мол.%)	CCl_4 (0.25 мол.%)	Время, ч	P , %	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$
1	$W(CO)_5SnCl_2 \times THF$	0.125		0.5	13.0	3.8	39.0	93.4
2				28.0	4.5	45.2	118.8	
3				38.0	4.9	77.0	191.9	
4				72.0	4.9	66.4	185.4	
5				76.0	5.3	123.2	346.0	
6			–	3.0	3.0	6.9	31.9	–
7	$Cr(CO)_5SnCl_2 \times THF$	0.125		1.3	18.0	4.8	79.4	386.9
8				35.0	5.5	102.5	–	
9				41.0	6.9	107.7	720.1	
10			–	23.0	6.0	–	–	–

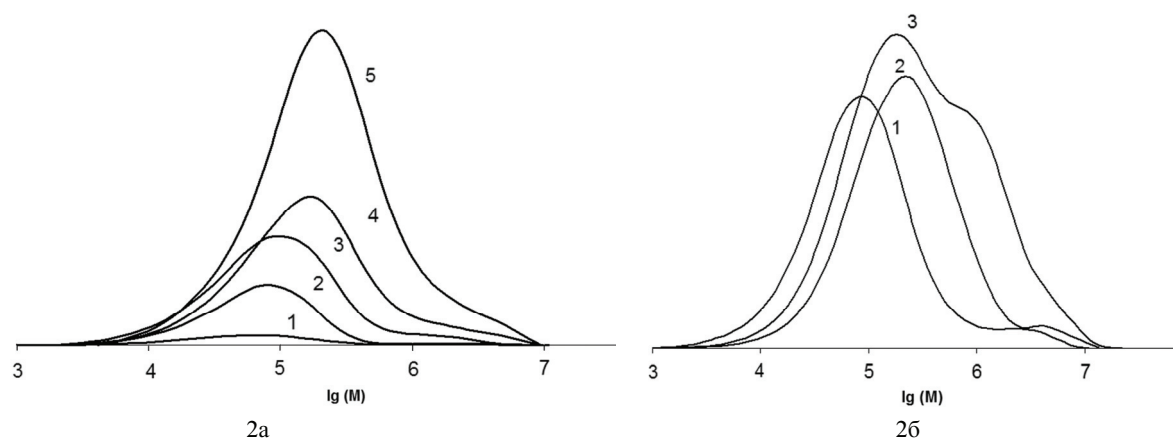


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения ПММА, синтезированного в присутствии $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ (0.125 мол.%) (2а) и $Cr(CO)_5SnCl_2 \times THF$ (0.125 мол.%) (2б) в сочетании с CCl_4 (0.25 мол.%) при $80^\circ C$. Конверсия, %: 1 – 2.7; 2 – 12; 3 – 28; 4 – 37.5; 5 – 77.0 (2а) и 1 – 24.1; 2 – 26.9; 3 – 41.2 (2б)

соких степенях превращения наблюдается бимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР).

Как следует из полученных данных (табл. 1), в отсутствие CCl_4 комплексы **1** и **2** практически не способны инициировать процесс полимеризации ММА: наблюдаемые конверсии (строки 6, 10) соответствуют вкладу термической составляющей полимеризации ММА при указанной температуре. Невозможность протекания полимеризации ММА под действием одних лишь металлокомплексов без четыреххлористого углерода свидетельствует о том, что генерирование радикалов, инициирующих полимеризацию, происходит именно в результате взаимодействия металлокомплексов и четыреххлористого углерода. При этом отсутствие линейного роста ММ с увеличением конверсии и наличие гелевого эффекта (рис. 1, 3) указывают на то, что процесс полимеризации протекает в неконтролируемом режиме.

Уширенное молекулярно-массовое распределение образцов ПММА, полученных с использованием соединения **1**, а также бимодальность кривых ММР полимеров, синтезированных в присутствии комплекса **2**, косвенно свидетельствует о протекании в системах нескольких конкурирующих процессов. В частности, радикальной и координационно-радикальной полимеризации, приводящих к образованию продуктов с разными значениями молекулярных масс. На возможный вклад координационной полимеризации указывают известные литературные сведения о реакционной способности карбониллов марганца, молибдена и хрома [$Mn_2(CO)_{10}$, $Mo(CO)_6$ и $Cr(CO)_6$], которые могут участвовать в образовании π -комплексов с мономерами и вследствие этого изменять свою активность в инициировании [7].

Для выяснения природы протекающих в системе процессов и идентификации образую-

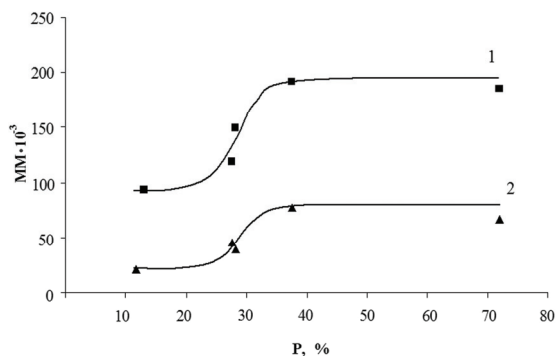


Рис. 3. Зависимость средневязкостной (1) и среднечисленной (2) молекулярных масс ПММА, синтезируемого в присутствии $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ (0.125 мол.%) при $80^\circ C$, от конверсии. Инициатор – CCl_4 (0.25 мол.%)

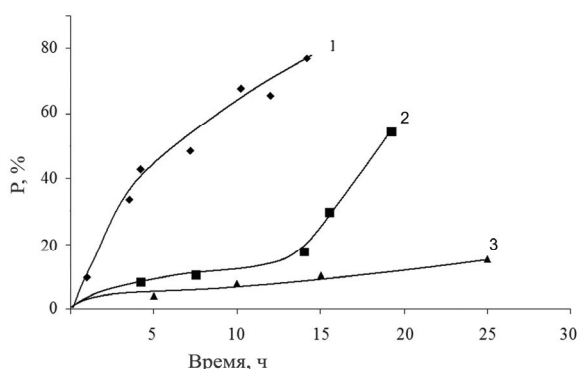


Рис. 4. Полимеризация ПСТ в присутствии 1 – $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ и CCl_4 (0.25 мол.%), 2 – $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ (0.125 мол.%), 3 – автополимеризация СТ, при $80^\circ C$

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики ПСТ, синтезированного в присутствии $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ (0.125 мол.%) и CCl_4 при $80^\circ C$

№	CCl_4 , мол.%	P , %	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n		
			мода 1	мода 2	образец в целом	мода 1	мода 2	образец в целом
1	0.25	9.6	2.6	30.2	5.3	1.5	1.4	5.0
2		65.6	5.0	42.0	8.5	1.5	1.4	3.6
3		77.0	3.7	44.1	7.5	1.5	1.5	5.1
4	0	8.3	6.3	141.1	14.9	1.3	1.8	10.3
5		17.6	5.0	120.0	10.4	1.7	1.6	10.4

щихся *in situ* металлокомплексных соединений, ответственных за протекание полимеризации, нами были проведены модельные эксперименты. Учитывая то, что в процессе полимеризации MMA под действием $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ и CCl_4 наблюдалось изменение окраски реакционной смеси (с желтой на синюю), для анализа протекающих процессов использовали метод электронной спектроскопии.

Результаты фотометрических измерений свидетельствуют о том, что при протекании полимеризации на системе $[MMA + W(CO)_5 \times SnCl_2 \times THF + CCl_4]$ в спектре наблюдается появление максимума поглощения в области 850–900 нм, что свидетельствует об образовании в реакционной среде нового соединения. Данное соединение является продуктом взаимодействия комплекса $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ с CCl_4 , так как в электронных спектрах поглощения для системы $MMA + W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ появление максимума в указанной области не наблюдается. Учитывая полученные результаты по полимеризации MMA в присутствии систем на основе комплексов вольфрама, позволяющие предполагать параллельную реализацию в системе двух различных механизмов, представилось интересным изучить особенности полимеризации

под действием указанных комплексов другого мономера винилового ряда – стирола, характеризующегося склонностью к комплексообразованию с атомами переходных металлов.

Установлено, что комплекс **1** способен инициировать полимеризацию стирола без добавок CCl_4 , причем процесс синтеза полимера протекает с ярко выраженным гелевым эффектом (рис. 4). При использовании для инициирования бинарной системы на основе $W(CO)_5SnCl_2 \times THF$ и CCl_4 происходит «сглаживание» «гелевого эффекта» (рис. 4). Одновременно наблюдается увеличение скорости полимеризации, что может быть объяснено дополнительным генерированием радикальных центров в системе и свидетельствует о том, что четыреххлористый углерод, как и в случае полимеризации MMA в присутствии комплекса **1**, принимает участие в стадии инициирования полимеризации.

При исследовании молекулярно-массовых характеристик ПСТ (табл. 2) установлено, что среднечисленная ММ ПСТ, синтезированного с участием CCl_4 , ниже, чем среднечисленная ММ образцов, полученных только на комплексе вольфрама без CCl_4 . Данный факт хорошо согласуется с рассмотренным выше

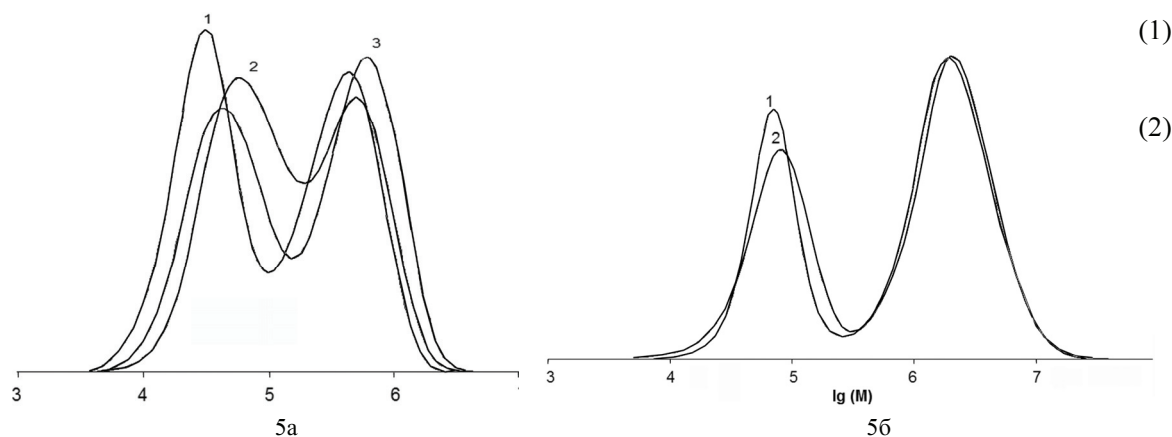
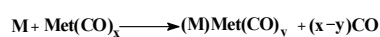


Рис. 5. Кривые молекулярно-массового распределения ПСТ, синтезированного в присутствии $W(CO)_5SnCl_2 \cdot THF$ (0.125%) и CCl_4 (0.25%) (5a) и $W(CO)_5SnCl_2 \cdot THF$ (0.125%) (5б) при 80°C. Конверсии, %: 1 – 9.6; 2 – 33.5; 3 – 77 (5a) и 1 – 8.3; 2 – 17.6 (5б)

предположением об участии четыреххлористого углерода в иницировании процесса, поскольку, в соответствии с классическими закономерностями радикальной полимеризации, величина ММ полимера уменьшается с ростом концентрации инициатора. Кроме того, необходимо учитывать влияние CCl_4 как переносчика цепи [8].

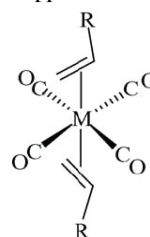
Приведенные на рис. 5 кривые ММР синтезированного ПСТ носят ярко выраженный бимодальный характер. Формально рассчитанные значения коэффициентов полидисперсности полученных полимеров, изменяющиеся в пределах 3.6–10.4, а также суммарные значения молекулярных масс полимеров являются малоинформативными. В этой связи нами были оценены значения молекулярных масс макромолекул полимера, отвечающих каждой из двух мод на кривой ММР (табл. 2).

Бимодальность кривых ММР свидетельствует о реализации в системе ряда конкурирующих процессов – радикальной и координационной (координационно-радикальной) полимеризации, приводящих к образованию продуктов с разными значениями молекулярных масс. При этом высокомолекулярная мода, по-видимому, относится к полимеру, образуемому по радикальному механизму, о чем свидетельствует высокое значение молекулярной массы полимера, а также ее уменьшение при введении в систему четыреххлористого углерода (табл. 2), известного своей способностью выступать в роли переносчика цепи. Низкомолекулярная мода соответствует полимеру, образуемому по координационному или координационно-радикальному механизму. Полученные экспериментальные результаты в совокупности с литературными данными позволяют предположить следующую схему процесса:



где Met = W, Cr; M – мономер.

Некоторое различие в характере полимеризации исследуемых мономеров (ММА и СТ) обусловлено их строением и реакционной способностью, включая координационную способность по отношению к атомам переходных металлов [7, 9]. В случае полимеризации ММА в присутствии станиленового комплекса вольфрама согласно электронным спектрам поглощения наблюдается изменение окраски системы, что может быть обусловлено образованием хлорсодержащего соединения согласно схеме 1. Кроме того, согласно литературным данным [10, 11], возможна и координация самого мономера на атоме вольфрама:



В случае полимеризации СТ, помимо образования соединения за счет η^2 -координации стирола на вольфрам [7, 9], возможно и координационное взаимодействие полистирольного фрагмента с атомом металла за счет ароматического кольца полимерной цепи [10].

Не случайно, в отличие от полимеризации ММА, иницирование полимеризации СТ наблюдается при использовании комплекса **1** и без CCl_4 . Вместе с тем и в случае стирола при введении в систему CCl_4 процесс полимериза-

ции протекает с большей скоростью, поскольку в результате взаимодействия галогенпроизводного с металлокомплексом в системе происходит дополнительное радикалообразование (реакция 1).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в случае полимеризации ММА на комплексе вольфрама преимущественно реализуется радикальный механизм полимеризации согласно схеме 1. Для стирола доля координационной или координационно-радикальной составляющей является более значительной, чем в случае ММА.

Из сравнения молекулярно-массовых характеристик ПСТ, полученного в присутствии четыреххлористого углерода и без него (табл. 2), видно, что введение указанного галогенорганического соединения оказывает влияние на значение ММ полимера, соответствующего высокомолекулярной моде. Величина ММ низкомолекулярной фракции остается постоянной в пределах ошибки эксперимента.

При этом вид кривых молекулярно-массового распределения образцов ПСТ, полученных в присутствии комплекса вольфрама (рис. 5), говорит о том, что с ростом степени превращения наблюдается изменение соотношения между количествами полимера, соответствующими двум фракциям, которым отвечают моды на кривых ММР. В частности, наблюдается увеличение содержания макромолекул с высоким значением молекулярной массы.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложены новые иницирующие системы на основе оловосодержащих комплексов вольфрама и хрома для полимеризации виниловых мономеров. При этом показано, что процесс полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии указанных комплексов

протекает в неконтролируемом режиме параллельно по двум механизмам – радикальному и координационному. Причем вклад последнего в случае синтеза полистирола более значителен, чем при полимеризации ММА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Аналитической целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2010 гг.).

Список литературы

1. Магомедов Г.К.-И., Сыркин В.Г., Морозова Л.В. // Журн. органической химии. 1973. Т. 43. № 3. С. 445–446.
2. Магомедов Г.К.-И., Морозова Л.В., Дружкова Г.В. // Координационная химия. 1978. Т. 4. № 6. С. 1688–1689.
3. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностранная литература, 1958. С. 520.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. 932 с.
5. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова П.П. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-вещного распределения полимеров. Л.: Химия, 1964. С. 11–45.
6. Saragas N., Florosa G., Paraskevopoulou P., Psaroudakisa N. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. V. 303. P. 124–131.
7. Прудсков Б.М. Радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии карбонил переходных металлов и хлорсодержащих соединений: Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. Иваново, 2008. 31 с.
8. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.
9. Киреев В.В., Прудсков Б.М., Комарова М.Ю. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40А. № 5. С. 728–737.
10. Szumanska-Buzar T. // Journal Coordination Chemistry Reviews. 2006. V. 250. P. 976–990.
11. Jones R. // Chemical Reviews. 1968. № 9. P. 785–806.

TIN-CONTAINING COMPLEXES OF TUNGSTEN AND CHROMIUM IN POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE

E.S. Turmina, M.V. Pavlovskaya, D.F. Grishin

Features of methyl methacrylate and styrene polymerization in the presence of the initiating systems based on carbon tetrachloride and tetrahydrofuranates of pentacarbonyl tungsten-tin dichloride and pentacarbonyl chromium-tin dichloride at 80° C have been analyzed. The influence of the metal complexes on molecular-weight characteristics of synthesized polymers as well as on the rate of polymerization and conversion has been studied.

Keywords: initiating system, tin-containing complexes of tungsten and chromium, polymerization of methyl methacrylate and styrene.