

УДК 547.828.1:546.742:541.64:547.1'13

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА С ДИБРОМИДОМ НИКЕЛЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2012 г. М.А. Лазарев¹, Н.Н. Смирнова^{1,2}, А.В. Будруев², Е.В. Гераськина¹,
И.С. Ильичев², Д.Ф. Гришин^{1,2}

¹ НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

grishin@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 01.03.2011

Предложен метод синтеза металлокомплексов на основе поли-2-винилпиридина и дибромид никеля с различным содержанием последнего. Синтезированные комплексы изучены методами УФ-видимой спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также апробированы в полимеризации метилметакрилата.

Ключевые слова: полимер-иммобилизованные катализаторы, поливинилпиридин, комплексы никеля, виниловые мономеры, метилметакрилат.

Введение

Полимеры с внедренными (иммобилизованными) металлами вызывают повышенный интерес исследователей уже не первый десяток лет [1–3]. Это обусловлено тем, что в соединениях такого типа изменяются свойства как полимера, так и внедренного металла. Модифицированные данным образом полимеры приобретают комплекс специфических свойств и могут выступать в качестве композитных материалов, проявляют особые оптические или электрические свойства, а также активно применяются в последние годы в синтетической химии в качестве катализаторов [4–8].

Комплексы переходных металлов, координационно связанных с полимерным субстратом, в частности гомо- и сополимерами винилпиридина, используют при проведении различных органических реакций, например, олигомеризации и полимеризации олефинов [9–12], карбонилирования [13, 14], окисления замещенных аренов [13] и процессов сочетания арилгалогенидов с виниловыми соединениями (реакции Хека [14]). Так, каталитические системы на основе комплексов никеля и поли-2- или поли-4-винилпиридина применяют для проведения димеризации и олигомеризации олефинов [9, 10]. Процесс проводят в инертном углеводороде с участием сокатализаторов, в качестве которых используют алюминийорганические соединения.

Низкомолекулярные комплексы никеля применяются в контролируемой полимеризации как с использованием активаторов (кислот Льюиса) [15, 16], так и без них [17, 18]. Недавно появились сведения об использовании комплексов

меди(II) с поли-4-винилпиридиновыми лигандами в контролируемой полимеризации метилметакрилата [19]. Данные об активности иммобилизованных комплексов никеля в полимеризации виниловых мономеров в литературе отсутствуют. Вместе с тем известно [20, 21], что соединения никеля являются перспективными катализаторами контролируемого синтеза полиметилметакрилата, полистирола и ряда других полимеров.

В этой связи представлялось актуальным исследовать каталитическую активность иммобилизованного в поливинилпиридиновую матрицу никеля в реакции полимеризации метилметакрилата (ММА) как одного из наиболее важных в практическом плане виниловых мономеров. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы никеля с поли-2-винилпиридином (ПВП), проведено изучение их строения и некоторых физико-химических свойств и характеристик.

Экспериментальная часть

Органические растворители и метилметакрилат очищали в соответствии с литературными методиками [22]. Поли-2-винилпиридин (Aldrich), этил-2-бромизобутират (ЭБиБ, Aldrich) и безводный дибромид никеля («х. ч.») использовали без предварительной очистки.

Синтез комплексов поли-2-винилпиридина с дибромидом никеля проводили методом лигандного обмена. С этой целью растворяли каждый из компонентов в тетрагидрофуране (по отдельности) и затем растворы смешивали. После этого растворитель упаривали. Полученный

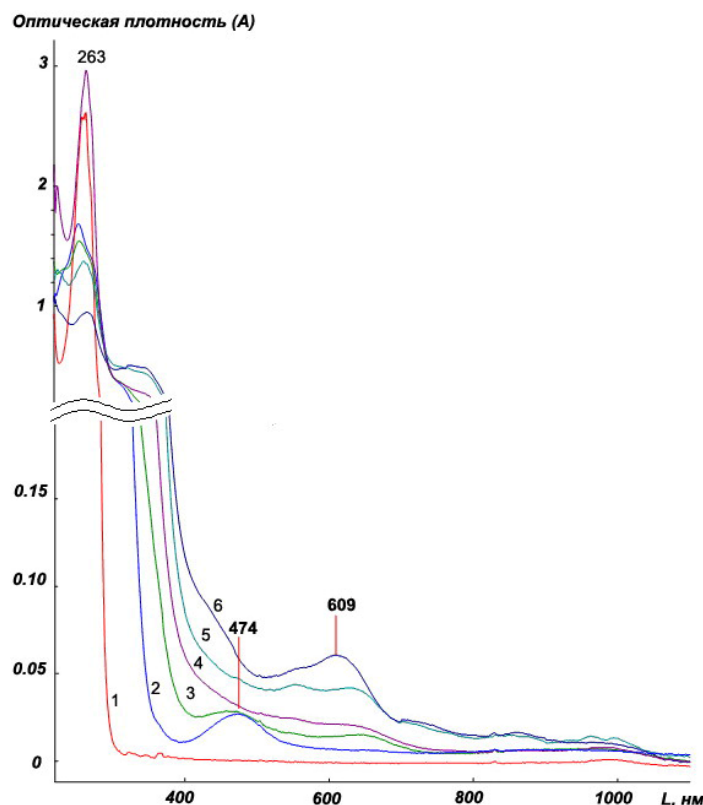


Рис. 1. УФ-спектры поглощения изомолярных серий растворов поли-2-винилпиридина (донора) и дибромид никеля (акцептора) при их разном соотношении, $C = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ (для поли-2-винилпиридина в пересчете на мономерное звено). Мольное соотношение $[NiBr_2]:[Mz] = 0:1$ (1), 1:0 (2), 1:5 (3), 1:2 (4), 2:1 (5), 1:1 (6)

комплекс (NiBr $_2$ -ПВП) – вещество голубого цвета – сушили в вакууме до постоянной массы.

Спектральные исследования выполняли на спектрометре Specord M41 в кварцевых кюветах (1 см) в диапазоне 200–1100 нм. Исследования проводили методом изомолярных серий и методом молярных отношений [23]. В первом случае готовились смесевые серии растворов обоих компонентов (дибромид никеля – акцептора и поли-2-винилпиридина – донора) с концентрацией 10^{-3} моль·л $^{-1}$ (для поли-2-винилпиридина в пересчете на мономерное звено). Во втором случае в раствор дибромид никеля ($C = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$) вводили малые по объему добавки раствора поли-2-винилпиридина ($C = 0.1$ моль·л $^{-1}$) так, чтобы общий объем раствора изменялся не более чем на 1%.

Термический анализ проводили на дифференциальных сканирующих калориметрах *Setaram DSC-131* и *Netzsch Gerätebau DSC204F1* в диапазоне температур от комнатной до 250°C. Скорость нагрева 15 К·мин $^{-1}$. Навеска образца – 10–20 мг.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, снабженных магнитной мешалкой. Каталитический комплекс NiBr $_2$ -ПВП загружали в ампулу, затем добавляли мономер и растворитель. Ампулу замораживали в жидком азоте и затем из микрошприца вводили инициа-

тор – этил-2-бромизобутират (ЭБиБ). Ампулу дегазировали в вакууме при замораживании жидким азотом до остаточного давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Цикл замораживание – размораживание повторяли трехкратно. Затем ампулу оттаивали и помещали в термостат. Через заданное время ампулу вскрывали, и полиметилметакрилат выделяли избирательным осаждением в метиловый спирт. При этом комплекс NiBr $_2$ -ПВП оставался в растворе. Осадок декантировали и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход полимера определяли весовым методом.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров изучали методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе *Knauer*, снабженном дифференциальным рефрактометром и набором колонок *Phenomenex Phenogel* с диаметром пор 10^3 и 10^5 Å (10 мкм, 300×7.8 мм). Калибровку проводили по узкодисперсным стандартам полиметилметакрилата *Waters* (2.6–981 кДа).

Результаты и их обсуждение

Комплексообразование в системе между катионом металла и ПВП изучали в растворе тетрагидрофурана (ТГФ). На спектре (рис. 1) присутствует интенсивное поглощение излучения при 263 нм пиридиновыми кольцами ПВП и

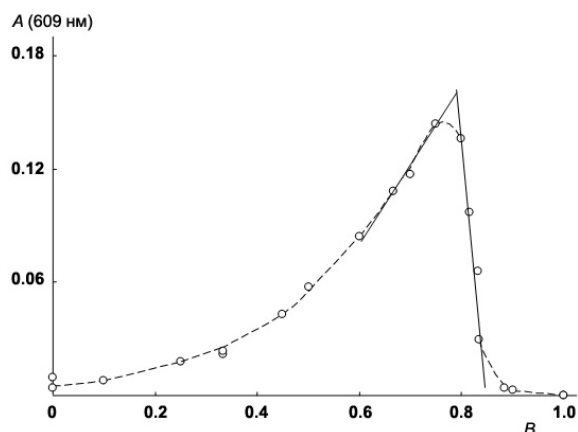


Рис. 2. График зависимости оптической плотности раствора при 609 нм (A) от мольного соотношения донора и акцептора (B)

поглощение при 474 нм, соответствующее комплексу дибромиды никеля с растворителем. При смешении растворов донора и акцептора наблюдается появление новой полосы при 609 нм, соответствующей переносу электронной плотности в комплексе от пиридиновых колец к дибромиду никеля, и ослабление полос при 263 и 474 нм, характерных для чистых растворов донора и акцептора.

На графике зависимости изомолярных серий (рис. 2) виден один максимум, однако вид кривой не характерен для подобных графиков [23]. В нашем случае наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения раствора при $B = 0.85$ (где B – мольное соотношение донора и акцептора). Кроме того, была замечена опалесценция раствора при большом содержании металла в комплексе. Это свидетельствует о том, что исследуемый раствор является не истинным, а коллоидным. Соответственно, в данном случае поглощение не будет подчиняться закону Бугера–Ламберта–Бера, и рассчитать константу комплексообразования не представляется возможным. Из полученных данных следует, что комплекс начинает выпадать в осадок из раствора тетрагидрофурана при соотношении никеля к мономерному звену поли-2-винилпиридина (Мз), равном 1 к 5 ($B = 0.83$). Комплексообразование происходит ступенчато, и максимальное количество лигандов – пиридиновых колец ПВП, координирующихся на атом никеля, равно четырем ($B = 0.8$), что соответствует максимуму на кривой изомолярных серий. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными о комплексообразовании поли-4-винилпиридина с дибромидом меди [24].

При изучении синтезированных комплексов методом дифференциальной сканирующей калориметрии было обнаружено возрастание значения температуры стеклования образцов при

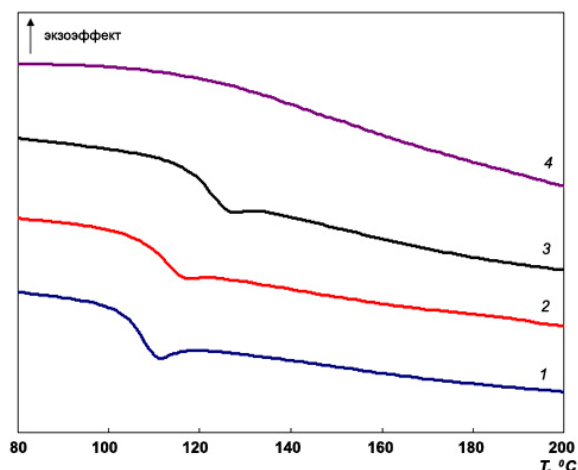


Рис. 3. Кривые термического анализа комплексов поли-2-винилпиридина с различным содержанием дибромиды никеля. $[\text{NiBr}_2]:[\text{Mz}] = 0$ (1); 1:20 (2); 1:10 (3); 1:3 (4)

увеличению в них содержания металла (рис. 3). Изменение температуры стеклования описывается линейным уравнением

$$T_c = 302.9 \frac{V_{\text{NiBr}_2}}{V_{\text{VP}}} + 108.9.$$

Это уравнение справедливо для полимерных комплексов с низким содержанием никеля. Стеклование полностью отсутствует при мольном соотношении никеля и Мз, равном 1 к 5–6, что совпадает с данными спектроскопических исследований. Такое же изменение температуры стеклования было обнаружено Л. Юдовиц с сотрудниками для сшитого полистирола при увеличении числа сшивок [25], что в соответствии с теорией Флори [26] говорит об уменьшении длины подвижного фрагмента макромолекул.

Как указывалось выше, в зависимости от количества введенного металла полимерные комплексы обладают различной растворимостью. В этой связи представлялось интересным изучить влияние фазового состояния комплексов на молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в их присутствии. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, существенного влияния агрегатного состояния на выход полимера не наблюдается. Это косвенно свидетельствует о том, что нерастворимый полимерный катализатор находится в набухшем состоянии – в виде геля, что не препятствует доступу к каталитическим центрам металла реагирующих субстратов. Однако при уменьшении содержания металла в катализаторе происходит снижение коэффициентов полидисперсности, а также некоторое увеличение молекулярной массы образцов. Поэтому дальнейшие исследования полимеризации ММА мы проводили при мольном соотношении никеля и Мз, равном 1:20, при котором обеспечивается растворение

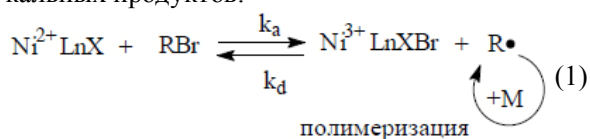
Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного в присутствии каталитической системы NiBr₂·ПВП при разном содержании металла в катализаторе ([MMA]:[ЭБиБ]:[NiBr₂] = 100:1:1, [MMA]₀ = 2.0 моль·л⁻¹, в растворе ТГФ, t = 20 ч)

Температура синтеза, °С	Соотношение [Ni]/[Mз]	Выход ПММА, %	M _n × 10 ⁻³	M _w /M _n
80	1/2	9	109.6	2.0
80	1/10	12	126.0	1.8
80	1/20	15	135.0	1.7
50	1/20	0	-	-
70	1/20	15	624.0	4.0
110	1/20	50	54.4	2.4

комплекса в большинстве выбранных нами растворителей с сохранением высокого содержания металла в комплексе.

Как известно [15–18], низкомолекулярные комплексы никеля позволяют осуществлять эффективный контроль полимеризации MMA и стирола в температурном интервале 80–85°C. Отталкиваясь от этих данных, мы провели предварительные эксперименты при температуре 80°C, которые показали, что система Ni(II)·ПВП/ЭБиБ позволяет проводить синтез ПММА по радикальному механизму. Фактически имеет место перенос атома галогена (см. схему 1) от инициатора к никелю, в результате чего генерируются радикалы, которые инициируют полимеризацию. Однако в нашем случае значения коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n) образцов синтезированного полимера далеки от параметров классической «псевдоживой» полимеризации и близки по признакам к обычной радикальной полимеризации MMA. Это свидетельствует о том, что реакция переноса атома галогена от алкилгалогенида к атому металла проходит необратимо. Вероятно, в данном случае вследствие стерических препятствий, создаваемых молекулами ПВП и растущим макрорадикалом, равновесие реакции обратимого переноса атома сдвинуто в сторону радикальных продуктов:



где RBr – галогенпроизводное алифатического углеводорода, R• – радикал, M – мономер, X – атом галогена, Ln – лиганд, k_a, k_d – константы скоростей реакций активации и дезактивации радикала соответственно.

С целью перевода реакции полимеризации в контролируемый режим было изучено влияние изменения температуры полимеризации на конверсию и полидисперсность синтезируемых образцов. Установлено, что при температурах ниже 50°C полимеризация не протекает (табл. 1). Это означает, что генерирования активных радикалов, способных инициировать полимеризацию,

при данной температуре не происходит. При температуре 70°C процесс полимеризации имеет место, однако полученные образцы полимеров характеризуются достаточно высокими значениями коэффициентов полидисперсности. Повышение температуры синтеза полимера до 110°C приводит к существенному повышению конверсии и одновременному снижению среднечисленной молекулярной массы образцов, а также к некоторому повышению коэффициентов полидисперсности по сравнению с образцами, полученными при 80°C. Таким образом, варьированием температуры не удалось полностью перевести реакцию полимеризации в контролируемый режим.

Как известно [27], полярность растворителя оказывает существенное влияние на протекание реакций в органических средах. В этой связи нами были исследованы особенности полимеризации MMA в ряде органических растворителей, в которых растворялся как иммобилизованный катализатор, так и ПММА. Выбранные растворители (табл. 2) обладают разными дипольным моментом, диэлектрической проницаемостью, донорным и акцепторным числами, что, в свою очередь, позволяет целенаправленно влиять на реакцию окисления никеля алкилгалогенидом, а, следовательно, и на реакцию обратимого переноса атома галогена (схема 1) и в конечном итоге на процесс полимеризации MMA. Как видно из представленных данных, в полярных растворителях (диметилсульфоксид – ДМСО и диметилформамид – ДМФА) выход ПММА выше, чем в неполярном бензоле. Это обусловлено тем, что окисление атома металла галогенорганическим соединением в данном случае происходит быстрее (схема 1). Однако коэффициенты полидисперсности полимеров при этом также остаются достаточно высокими (>2). Пиридин обладает не только высокой полярностью, но и сильной координирующей способностью. Поэтому ПММА, полученный в его присутствии, характеризуется достаточно низкими выходами, но вместе с тем и меньшими коэффициентами полидисперсности по сравнению с полимером, синтезированным в ДМСО и ДМФА.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного в присутствии каталитической системы $\text{NiBr}_2\cdot\text{ПВП}$ в различных растворителях ($[\text{ММА}]:[\text{ЭБиБ}]:[\text{NiBr}_2]:[\text{Mz}] = 100:1:1:20$, $[\text{ММА}]_0 = 2.0$ моль·л⁻¹, $t = 20$ ч, $T = 80^\circ\text{C}$)

Растворитель	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ТГФ	15,0	135.0	1.7
Бензол	16.2	107.8	1.7
ДМФА	35.5	223.1	3.8
ДМСО	38.9	251.0	2.8
Пиридин	10.9	192.8	2.5

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного в присутствии каталитической системы $\text{NiBr}_2\cdot\text{ПВП}$ и добавок (L) ($[\text{ММА}]:[\text{ЭБиБ}]:[\text{NiBr}_2]:[\text{Mz}]:[\text{L}] = 100:1:1:20:1$, $[\text{ММА}]_0 = 2.0$ моль·л⁻¹, $t = 20$ ч, в растворе ТГФ, $T = 80^\circ\text{C}$)

№ пп	Добавка	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	–	15	135.0	1.70
2	Диэтиламин	30	68.1	3.80
3	Пиридин	25	66.6	4.65
4	PPh_3	21	40.8	1.40
5*	PPh_3	25	17.1	1.14

* Исходный комплекс $\text{NiBr}_2\cdot\text{поли-4-винилпиридин}$.

Введение диэтиламина в полимеризующуюся систему заметно влияет на скорость полимеризации и молекулярную массу ПММА (табл. 3). При этом коэффициенты полидисперсности существенно выше, чем в случае опыта без добавок, что говорит о присутствии в системе нескольких каталитических комплексов разного состава, имеющих схожую активность. Таким образом, комплекс никеля с ПВП легко разрушается другими координирующими лигандами, например пиридином или диэтиламином:



где L – вводимая донорная добавка.

Однако это приводит к образованию полимера с достаточно широким молекулярно-массовым распределением.

Если комплекс состава $\text{NiBr}_2\cdot\text{ПВП}_{n-m}\cdot\text{L}_m$ (схема 2) будет иметь более высокую каталитическую активность в реакциях контролируемой полимеризации по сравнению с исходным иммобилизованным полимерным комплексом ($\text{NiBr}_2\cdot\text{ПВП}_n$), то полимеризация будет проходить в контролируемом режиме. Введение в исследуемую полимеризующуюся систему трифенилфосфина как координирующего агента приводит к образованию ПММА с полидисперсностью 1.4. Относительно низкая полидисперсность свидетельствует об образовании в системе нового комплекса, эффективность которого в процессах контролируемого синтеза макромолекул выше, чем у исходного. В этом случае удается синтезировать узкодисперсный

ПММА ($M_w/M_n = 1.14$), однако катализатором процесса в данном случае выступает не комплекс с поли-4-винилпиридином, а комплекс состава $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Заключение

Предложен метод синтеза металлокомплексов на основе поли-2-винилпиридина и дибромид никеля с различным содержанием атома металла. Синтезированные комплексы изучены методами УФ-видимой спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также апробированы в полимеризации метилметакрилата. При этом установлено, что физико-химические свойства комплексов существенно зависят от содержания введенного в них атома металла, который выступает сшивающим агентом для поливинилпиридина, а агрегатное состояние комплекса почти не влияет на его каталитическую активность в полимеризации. Изучено влияние температуры, природы растворителя и введения комплексообразующих добавок на особенности полимеризации ММА. Установлено, что для каталитической системы $\text{NiBr}_2\cdot\text{ПВП}\cdot\text{ЭБиБ}$ оптимальной температурой синтеза полиметилметакрилата, с точки зрения скорости процесса и молекулярно-массовых характеристик получаемых полимеров, является 80°C . Обнаружено, что растворитель с наименьшей полярностью (бензол) позволяет получать полиметилметакрилат с наиболее узким молекулярно-массовым распределением.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (грант НК-434П(2)).

Список литературы

1. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
2. Помогайло А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 12. С. 2090–2101.
3. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 270–315.
4. Kirschning A. Immobilized Catalysts. Solid Phases, Immobilization and Applications. Topics in Current Chemistry. V. 242. Holand: Springer, 2004. 336 p.
5. Buchmeiser M.R. Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis. Germany: Wiley-VCH, 2003. 559 p.
6. Bergbreiter D.E. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 10. P. 3345–3384.
7. Lu J., Toy P.H. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 2. P. 815–838.
8. Leadbeater N.E., Marco M. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 10. P. 3217–3274.
9. Патент США № 4115469. Method of dimerization of olefins / Bocharov J.N., Antonov A.A., Kabanov V.A., Artynova M.A., Pluzhnov S.K., Smetanjuk V.I.; заявл. 18.03.1977; опубл. 19.09.1978, 5 с.
10. Патент Российской Федерации № 2202413. Катализатор для димеризации и олигомеризации олефинов / Попов В.Г., Юдина А.В.; заявл. 24.08.2001; опубл. 20.04.2003, 8 с.
11. Патент Великобритании № 1136326. Novel polymerization initiator and process for polymerization using the same / Poulenc R.; заявл. 13.05.1966; опубл. 11.12.1968, 22 с.
12. Патент Великобритании № 1108785. Encapsulated halophors and methods for making same / Dalton P.B., Katz L.; заявл. 5.06.1964; опубл. 03.04.1968, 6 с.
13. Jagtap S.R., Raje V.P., Samant S.D., Bhanage B.M. // J. Mol. Cat. Part A: Chem. 2007. V. 266. P. 69–74.
14. Okamoto M., Sugiyama J.-I., Yamamoto T. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 110. P. 3902–3907.
15. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 2249–2253.
16. Marzena B., Cramail H., Deffieux A., Guillaume S.M. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41 P. 2678–2684.
17. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1998. V. 31 № 20. P. 6756–6761.
18. Moineau G., Granel C., Dubois Ph., Jérôme R., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 542–544.
19. Ng Y.-H., Hong H., Wong S.-Y., Lim K.-S., Chai C.L.L. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 2. P. 592–594.
20. Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Москалев М.В., Гришин Д.Ф. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 556–561.
21. Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б. // Высокомолек. соед. В. 2009. Т. 51. № 3. С. 522–529.
22. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. М.: Иностран. лит., 1950. 365 с.
23. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 402 с.
24. Nishikawa H., Tsuchida E. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 19. P. 2032–2036.
25. Judovits L.H., Vopp R.C., Gaur U., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1986. № 24. P. 2725–2741.
26. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 108–111.
27. Масленников С.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Н. Новгород: ННГУ, 2005. 201 с.

COMPLEXES OF POLY-2-VINYLPYRIDINE WITH NICKEL (II) BROMIDE AND THEIR APPLICATION IN POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

M.A. Lazarev, N.N. Smirnova, A.V. Budruiev, E.V. Geraskina, I.S. Ilitchev, D.F. Grishin

A method for the synthesis of metal complexes based on poly-2-vinylpyridine with different content of nickel (II) bromide is proposed. The synthesized complexes have been studied by ultraviolet-visible spectroscopy and differential scanning calorimetry and have also been tested in controlled radical polymerization of methyl methacrylate.

Keywords: polymer-immobilized catalysts, polyvinylpyridine, nickel complexes, vinyl monomers, methyl methacrylate, controlled radical polymerization.