

УДК 541.64:539.2

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Мищенко В.Ф., Зубов В.А.

Описаны синтез и структурные особенности оловоорганических полимеров, получаемых реакцией бис-три-*n*-бутилоловооксида с со- и терполимерами малеинового ангидрида и полиметакриловой кислотой. Приведен анализ ИК-спектров полимеров и их низкомолекулярных аналогов.

Ранее нами было обнаружено, что биологическая активность оловоорганических полимеров (ПООС) зависит от их микроструктуры [1]. Полимеры, в которых биоцидные группы (БГ) расположены изотактически, более эффективны против обраствателей, чем ПООС с синдиотактическим расположением БГ. Это можно объяснить более полным отщеплением биоцидов в щелочных средах в результате проявления анхимерного эффекта для изотактических конформаций.

Цель настоящего исследования — синтез и изучение структурных особенностей полимеров, в которых оловоорганические группы расположены изотактически.

Исходные материалы. Мономеры (*n*-бутилметакрилат (БМА), стирол, метакриловую кислоту (МАК)) перегоняли при пониженном давлении. Для них получены следующие значения n_D^{20} : 1,4240; 1,5463; 1,4315. Малеиновый ангидрид (МА) марки ч. д. а. перекристаллизовали из смеси бензол — хлороформ; т. пл. 326 К. Янтарный ангидрид (ЯА) брали марки ч. д. а.; т. пл. 303 К.

Полимеры получали радикальной полимеризацией мономеров в блоке в присутствии ДАК. Полиметакриловую кислоту (ПМАК) синтезировали полимеризацией МАК в воде. Были получены следующие полимеры: стирол — МА ($45,5 \pm 0,7$ вес. % ангидрида), БМА — МА — стирол ($12,8 \pm 0,2$ вес. % ангидрида). Гидролизованные полимеры МА получали омылением ангидридной функции щелочью с последующей нейтрализацией соляной кислотой на холоду. Очищали полимеры переосаждением в этанол, смесь этанол — вода (1 : 1), ацетон. ММ, определенная по методу светорассеяния, составляла 100 000—500 000. Бис-три-*n*-трибутилоловооксид (ТБТО) очищали перегонкой при пониженном давлении; использовали фракцию, кипящую при 463—473 К (800 Н/м²), n_D^{20} 1,4871. Строение полимеров подтверждало данными ИК-спектроскопии, дериватографии, турбидиметрии и высокочастотного кислотно-основного титрования. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord-75 IR».

Получение оловоорганических полимеров осуществляли методом полимеранологичных превращений. Полноту прохождения реакции контролировали по симметричным (1860 — 1840 см⁻¹) и антисимметричным (1780 — 1770 см⁻¹) валентным колебаниям карбонильной группы ангидрида, а также по полосе 1720 — 1710 см⁻¹, обусловленной валентными колебаниями карбонила свободной карбоксильной группы.

Инфракрасные спектры оловоорганических соединений

Вещество	Положение полос валентных колебаний, см ⁻¹		Вещество	Положение полос валентных колебаний, см ⁻¹	
	$\nu_{C=O_{as}}$	$\nu_{C=O_s}$		$\nu_{C=O_{as}}$	$\nu_{C=O_s}$
I	1627, 1637	1400	VIII *	1616, 1590	1363
II	1627, 1638, 1647	1410	IX *	1576	1428
III	1627, 1638, 1647	1410	X *	1640	1418
IV	1627, 1638, 1647	1410	XI **	1620	1410
V	1627, 1638, 1647	1407	XII **	1580	1415
VI	Ряд полос с максимумом при 1630	1407	XIII **	1585	1420
VII	1550	1395	XIV **	1640	1400
			XV **	1590	1375

* Данные работы [2] для $(CH_3)_3SnOOCN$ (VIII); $(CH_3)_3SnOOCCH_3$ (IX); $(CH_3)_3SnOOCCH_2Cl$ (X).

** Данные работы [3] для ТБСМ (XI); три-*n*-бутилстанилового эфира изомасляной кислоты (ТБСИ) (XII); смеси ТБСМ с МА (XIII); смеси ТБСИ с ЯА (XIV); сополимера ТБСМ — МА (XV).

Реакцию сополимера стирол – МА с ТБТО осуществляли при 339 К в ТГФ. Соотношение реагентов 1 : 3. После смешения реагирующих веществ раствор приобретал светло-желтую окраску. Реакция протекала с заметным выделением тепла. Продукт (I) (таблица) дважды переосаждали в этанол и сушили при 353 К до постоянного веса. Содержание олова: найдено 28,8±0,5%, вычислено 29,8%.

Реакцию терполимера БМА – МА – стирол с ТБТО проводили при 388 К. Соотношение реагентов 1 : 1 (полимер II) и 1 : 0,5 (III). В ходе реакции наблюдали изменение цвета от бесцветного до темно-красного и выделение тепла. Продукт переосаждали в систему этанол – вода (1 : 1) и сушили при 353 К до постоянного веса. Содержание олова: найдено 17,3±0,3% (II), 11,1±0,2% (III); вычислено 17,5 и 11,2% соответственно.

Взаимодействие ТБТО с терполимером БМА – МК (малеиновая кислота) – стирол (3,98 : 1 : 1) проводили в диоксане при 300–333 К и соотношении реагентов 1 : 1 (полимер IV) и 0,5 : 1 (V). Продукты реакции переосаждали в систему этанол – вода (1 : 1), сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Содержание олова: найдено 17,2±0,3% (IV), 11,1±0,2% (V); вычислено 17,5 и 11,1% соответственно.

Этерификацию полиметакриловой кислоты ТБТО проводили в бензоле при 353 К, соотношение реагентов 1 : 0,5. Глубину реакции определяли по количеству выделившейся воды в ловушке Дина – Старка. Продукт реакции поли-ТБСМ (ТБСМ – три-*n*-бутилстанилметакрилат) (VI) переосаждали в этанол, сушили при 333 К и анализировали. Содержание олова: найдено 26,0±0,5%, вычислено 31,7%.

Оловоорганическое производное янтарной кислоты (VII) получали реакцией янтарного ангидрида с ТБТО в ацетоне при 329 К. Соотношение реагентов 1 : 1. Через 3–4 мин после смешения выпадали игольчатые прозрачные кристаллы, которые были отфильтрованы, промыты ацетоном и высушенны на воздухе; т. пл. 360–361 К. Содержание олова: найдено 33,9±0,6%, вычислено 34,2%.

Как видно из таблицы, наиболее чувствительны к структурным изменениям асимметричные колебания карбонила. Полосы при 1640–1616 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям слабо выраженной карбоксилатной или сложно-эфирной группы, так как занимают в ИК-спектре промежуточные положения между областью поглощений типичных сложных эфиров (1720 cm^{-1}) и солей (1560 cm^{-1}). Они представляют собой, как правило, ряд сильных узких полос (рисунок).

ИК-спектры полимеров I, II, VI (пленки) и соединения VII (запрессовка с KBr)

Наблюдаемые изменения в спектрах полимеров и сравнение их со спектрами модельных низкомолекулярных соединений свидетельствует о наличии в макромолекулах сополимеров сложных пентакоординационных структур с участием атома олова, имеющего вакантную *d*-орбиталь, и атомов кислорода или хлора, являющихся основаниями Льюиса, или π -системы кратной связи. Ранее [4] аналогичная координация была обнаружена между оловом и азотом аминокислот.

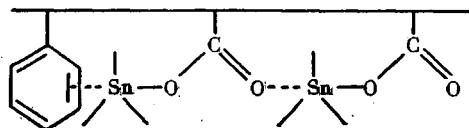
Из полос низкомолекулярных модельных соединений и их смесей, а также чередующегося сополимера ТБСМ – МА (VII, VIII, IX, XII, XIII, XV) можно заключить об отсутствии в них таких структур, так как полосы имеют значения частот, типичные для невзаимодействующих ионизированных групп $-\text{COOSnBu}_3$.

Скорее всего получение чередующегося сополимера, как это установлено авторами работы [3], объясняется образованием комплекса с переносом заряда МА с электронодонорным мономером ТБСМ, аналогично комплексам МА со стиролом. Этот вывод также подтверждается высокими скоростями сополимеризации МА с ТБСМ, которые типичны для комплексов с переносом заряда, т. е. эффект межмолекулярной координации в радикальной сополимеризации МА с ТБСМ отсутствует.

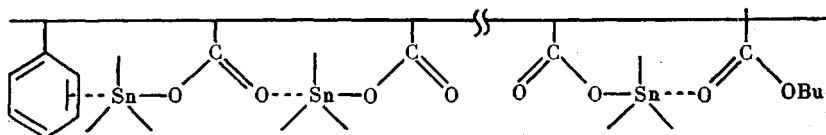
Наличие полос координации в спектрах полимеров I–VI, отличающих-

ся по своей природе, и положение этих полос позволяет сделать вывод о структуре ПООС.

В чередующемся сополимере стирол — МА, этерифицированном ТБТО, обнаруживаются две сильные полосы координации при 1627 и 1637 см⁻¹. Низкочастотную полосу при 1627 см⁻¹ можно отнести к слабому типу координации атома олова «мягкая кислота» с карбонильным кислородом соседней карбоксилатной группы «жесткое основание». Более сильная координация (полоса при 1637 см⁻¹) возникает при взаимодействии «мягкой кислоты» с «мягким основанием» [5], которым является ароматическая система с делокализованным π-электронным облаком. Микроструктура ПООС на основе сополимера стирол — МА может быть записана

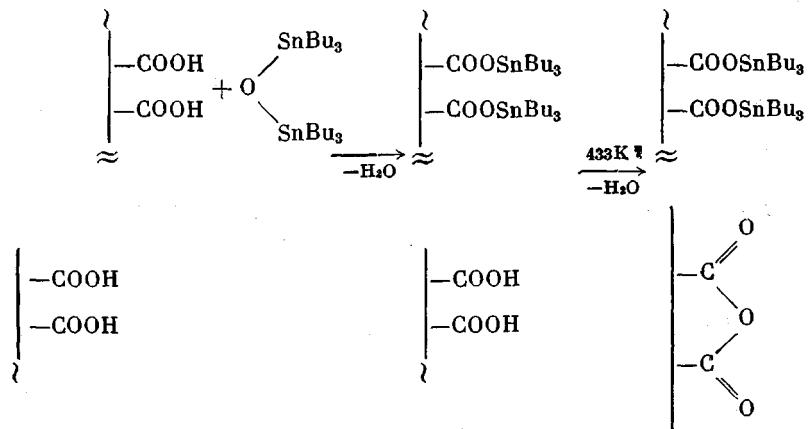


Во всех терполимерах присутствуют три вида сильных полос координации с четко выраженным максимумами при 1627, 1638 и 1647 см⁻¹. Появление новой полосы координации при 1647 см⁻¹ свидетельствует об образовании в ПООС еще более сильного взаимодействия. Таким взаимодействием, по нашему мнению, может быть координация атома олова с карбонилом соседней сложноэфирной группы БМА.



Ввиду того, что полиакрилаты имеют тенденцию в процессе химических превращений изменять тактичность [6], была предпринята попытка установить, меняется ли изотактическое расположение карбоксильных групп в полимерах МА, подвергнутых гидролизу.

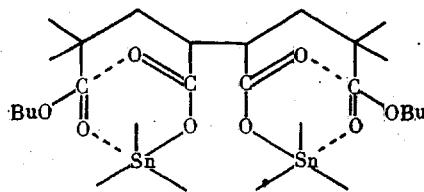
Предварительными экспериментами установлено, что гидролизованные терполимеры МА при нагревании их до 433 К отщепляют воду и образуют исходные полимеры МА. В аналогичных условиях был нагрет образец полимера V в печи дериватора до 433 К, а затем снят ИК-спектр пленки из его ацетонового раствора. Оказалось, что ИК-спектр обработанного таким образом полимера V совпал со спектром полимера III, в котором обнаружены полосы ν_{C=O} ангидрида при 1775 и 1845 см⁻¹. На дериватограмме полимера V зафиксирована потеря веществом в весе, эквивалентном весу воды, выделившейся при дегидратации звеньев малеиновой кислоты. Синтез полимера и его дегидратацию можно представить схемой



Таким образом, при этерификации ТБТО терполимеров БМА – МК – стирол при соотношении реагентов 0,5 : 1 образование звеньев моноэфиров не происходит. В связи с этим становится понятным наличие в ИК-спектре полимера V тех же полос, что и для полимеров II–IV.

В процессе синтеза ПООС на основе полимеров МА путем этерификации оловоорганическими оксидами обнаруживается окрашивание растворов полимеров от малинового до темно-красного цветов. Появление малиновой или светло-розовой окраски обычно проявляется в начальный момент смешения реагентов. Окраска неустойчива и быстро исчезает. Мы считаем, что причиной появления неустойчивой окраски является образование промежуточного переходного состояния в виде электронодонорно-акцепторного комплекса.

Появление у ПООС устойчивой во времени темно-красной окраски обусловлено образованием на уровне микроструктур взаимодействующих хромофорных групп, количество которых зависит от числа изотактических триад БМА – МА – БМА, БМА – МА – стирол и стирол – МА – стирол, например



С увеличением поляриности растворителя интенсивность окраски возрастает при переходе от ароматических углеводородов к ТГФ, кетонам и ДМФ, что обусловлено батохромным сдвигом К-полосы и гипсохромным сдвигом $\rho - \pi^*$ -перехода [7], способствующим появлению красной окраски растворов ПООС.

Наличие ряда полос координации в полимере VI (таблица) свидетельствует о том, что в структуре ПООС реализуется множество всевозможных координаций. Причем здесь нельзя исключить межсегментальную и межмолекулярную координации, а также множество других видов координаций, возникающих вследствие разнозвенности этого полимера, аналогично тому, как образуются водородные связи между карбоксильными группами в поли(мет)акриловых кислотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мищенко В. Ф., Зубов В. А. В кн.: Методы определения биостойкости материалов. М.: ВНИИСТ, 1979. с. 139.
 2. Okawara R., Sato H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 16, № 3–4, p. 204.
 3. Рзаев З. М., Брыскина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1691.
 4. Domaguetis G., Magee R. I., James B. D. J. Organomet. Chem., 1979, v. 173, № 3, p. 357.
 5. Мищенко В. Ф., Зубов В. А. В кн.: Обрастание и биокоррозия в водной среде. Биологические повреждения. М.: Наука, 1981, с. 185.
 6. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 256.
 7. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1974, т. 1, с. 581.
- Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
15.IV.1982

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ORGANOTIN POLYMERS

Mishchenko V. F., Zubov V. A.

Summary

Synthesis and structural features of organotin polymers obtained by reaction of bis-*tri-n*-butyltinoxide with co- and terpolymers of maleic anhydride and polymathacrylic acid are described. The data of IR-spectroscopy studies of polymers and their low-molecular analogs are analysed.