

данного сигнала неэпоксидированным звеньям). Таким образом, в спектре эпоксидированного олигомера сигнал V несет информацию о характере распределения неэпоксидированной части звеньев. Важное практическое значение имеют сигналы XIII–XV, относящиеся к последовательностям эпоксидированных звеньев. Расчет их интегральных интенсивностей позволяет определить количество эпоксидных звеньев, находящихся в блоках, а также альтернатно чередующихся.

Из изложенного выше следует, что расчет спектра ЯМР ^{13}C частично эпоксидированного ОП позволяет получить детальную информацию о диадном составе эпоксиолигомера и характере распределения в нем звеньев различной структуры. Идентификация спектра, основанная на аддитивной схеме расчета хим. сдвигов, открывает новые возможности в исследовании эпоксидированных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. А., Сумеркин А. Н., Туров Б. С., Вячеславова М. В. // Каучук и резина. 1983. № 5. С. 7.
2. Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Рубан В. Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л., 1967. С. 80.
3. Попова В. В., Соловьева М. Г., Кошель Н. А., Туров Б. С., Ефимов В. А. // Пром-сть ССР, шин и РТИ. 1984. № 12. С. 10.
4. Gemmer R. V., Golub M. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 2985.
5. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. С. 96.
6. Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б., Халилов Л. М., Безина А. С., Игнатюк В. К., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.
7. Сятковский А. И., Бабицкий Б. Д., Гаврилова Т. В., Хачатуров А. С. // Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения. Л., 1983. С. 30.
8. Hayashi O., Takahashi T., Kurichara H., Ueno H. // Polymer J. 1981. V. 13. № 3. P. 215.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. 1976. С. 336.
10. Gatty G., Carbonaro A. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. S. 1627.
11. Hayashi O., Kimura K., OOi J., Ueno H. // Kobunshi Ronbunshu. 1980. V. 37. P. 327.

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука
Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
16.II.1988

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА (III) И ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ — ЭФФЕКТИВНЫХ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Браттер М. А., Белогородская К. В., Николаев А. Ф.,
Андреева Е. Д.

β -Дикетонаты переходных металлов являются эффективными инициаторами полимеризации виниловых мономеров. Среди них наиболее активны соединения марганца (III), причем при частичной замене лигандов возможно получение разнолигандных комплексов, обладающих более низкой термостабильностью и лучшей инициирующей активностью.

Одним из перспективных способов использования хелатов марганца (III) в качестве инициатора является проведение процесса в водной

Таблица 1

Условия синтеза хелата $\text{RCOO}\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$

Хелат	R	Среда	Выход, %
БААБ		Толуол	85
БААФК		Ацетон	71
БААС		Этиловый эфир	73
БАА- <i>o</i> -АБ		То же	48
БАА- <i>n</i> -ОБ		*	43

среде при низких температурах в присутствии кислорода воздуха [1].

В настоящей работе представлены данные о свойствах смешанных лигандных комплексов марганца (III) и циклических карбоновых кислот и их полимеризационной активности. Ранее показано, что разложение хелата возможно путем отщепления ацетилацетонатного или карбоксилатного лиганда [2]. Использование циклических карбоновых кислот, впервые предложенное в наших работах [1], обеспечивает изменение интервала разложения и активности хелата в целом. Учитывая механизм разложения хелатов с отщеплением карбоксилатного радикала в случае циклических лигандов, открывается возможность модификации свойств образующихся полимеров путем введения цикла в концевое звено макромолекул.

Синтез бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца (III) осуществляли по методикам, описанным ранее [1].

Для получения спектров синтезированных хелатов в ИК-, УФ-областях образцы готовили в виде таблеток с КBr и растворов в этиловом спирте (10^{-2} моль/л). Спектры записывали на спектрофотометрах ИКС-29, «Specord UV-VIS».

Термогравиметрический анализ образцов массой 50 мг проводили на дериватографе «Паулик – Паулик – Эрдэй» в атмосфере азота со скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Вязкость водных растворов (ко)полимеров измеряли при помощи реовискозиметра Хеппнера при 25° и скорости сдвига 2 Па. Светопропускание растворов оценивали с помощью фотокалориметра ФЭК-М, используя кюветы с рабочей длиной 50 мм с помощью зеленого светофильтра.

В основе синтеза смешанных хелатов марганца лежит реакция лигандного обмена трис-ацетилацетоната марганца (III) (ТАМ) и циклических карбоновых кислот – бензойной, *o*-аминобензойной, салициловой, *n*-оксибензойной, 2-фуранкарбоновой.

Синтез бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца (III) проводили при 20° путем смешения растворов ТАМ и соответствующей кислоты в среде органического растворителя (табл. 1). Строение синтезированных соединений подтверждено спектрофотометрическими методами. В ИК-спектрах всех вновь полученных комплексов присутствует полоса поглощения валентных колебаний аниона RCOO^- (ν_{as}) в области 1520–1550 cm^{-1} и (ν_s) в области 1350–1420 cm^{-1} и деформационных колебаний в области 580–650 cm^{-1} [3]. Дополнительные полосы поглощения появляются в области 400–500 cm^{-1} , где проявляются колебания, связанные с группой Mn—O. Кроме того, в спектрах комплексов, полученных на основе бензойной и замещенных бензойных кислот появляются интенсивные

Таблица 2

Свойства водных растворов (со)полимеров

Мономер	Инициатор	Концентрация раствора, вес. %	Вязкость раствора, Па·с	Светопропускание при $\lambda=535$ мкм, %
Акриловая кислота	БААФК	5,0	1,1	88,0
	БААБ	5,0	3,5	90,0
	БААС	5,0	1,9	83,0
Акриламид : акриловая кислота = 9 : 1	БААФК	3,5	0,33	85,0
N-Винилпирролидон : акриловая кислота = 4 : 1	БААС	13,0	0,15	77,3
N-Винилсукинимид : акриловая кислота = 1 : 9	БААФК	3,5	0,39	71,0
Винилацетат : акриловая кислота = 1 : 9	БААФК	3,5	0,4	69,3

полосы поглощения в области $720-780$ см $^{-1}$, относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям группы СН бензольного кольца с различными типами замещения, а также полосы поглощения колебаний С=С ароматического кольца в области 1600 см $^{-1}$. В спектре БАА—o-АБ появляются дополнительно две полосы поглощения в области валентных колебаний групп NH – 3130 и 3300 см $^{-1}$. В ИК-спектре комплекса БААФК наблюдается полоса поглощения валентных колебаний пятичленного цикла в области 1420 см $^{-1}$ и деформационных колебаний в области 900 см $^{-1}$.

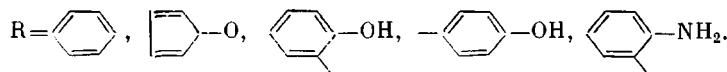
Изучение УФ-спектров поглощения синтезированных хелатов показало некоторое смещение полос поглощения, относимых к $\pi-\pi^*$ - и π^*-d -переходам по сравнению с ТАМ, что свидетельствует о нарушении сопряжения в ацетилацетонатных циклах.

Анализ величины магнитных моментов, вычисленных на основании экспериментальных значений магнитной восприимчивости, показал, что синтезированные смешанно-лигандные комплексы марганца в основном являются высокоспиновыми.

Таким образом, синтезированы вещества, представляющие собой комплексы трехвалентного марганца, содержащие два ацетилацетонатных лиганда и один карбоксилатный, образовавшийся в результате реакции замещения по схеме:



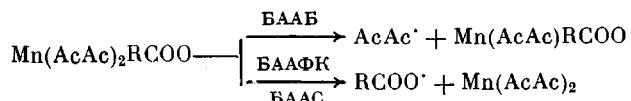
где



Анализ термического распада бис-ацетонатокарбоксилатов марганца(III) в твердой фазе показал, что их термические устойчивости практически одинаковы ($T_{\text{разл}}=130-150^\circ$), хотя они менее термостабильны, чем исходный ТАМ ($T_{\text{разл}}=160^\circ$).

Фактические потери массы, рассчитанные на основании данных ТГА в случае БААФК, а также хелатов, содержащих замещенные бензойные кислоты, близки к теоретической массе кислотного лиганда, а в случае БААБ – к теоретически рассчитанной массе ацетилацетонатного (AcAc) лиганда.

Таким образом, исследование характера потерь массы при термическом распаде синтезированных хелатов позволяет представить механизм разложения смешанно-лигандных комплексов марганца(III) следующей схемой:



Предложенный механизм разложения хелатов марганца(III) подтверждается данными УФ-спектроскопии. Было установлено наличие карбоксилатной группы 2-фуранкарбоновой кислоты в полимерной цепи полиакриловой кислоты (ПАК), синтезированной в присутствии избытка БААФК (полоса поглощения в области $40 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), что является свидетельством инициирования полимеризации 2-фуранкарбонатным радикалом (рисунок).

В УФ-спектре ПАК, синтезированной в присутствии избытка БААС (рисунок), было обнаружено появление полосы поглощения в области $33 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, характерной для поглощения салициловой кислоты. Очевидно,

что полимеризация акриловой кислоты в присутствии указанных инициаторов возбуждается карбоксирадикалом, что совпадает с данными, полученными при изучении термического распада хелатов.

Анализ УФ-спектров полиакриловой кислоты, синтезированной в присутствии избытка БААБ, не позволяет сделать однозначного заключения о природе инициирующего радикала из-за совпадения полос поглощения бензойной кислоты и ацетилацетона в области $37 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Исследование инициирующей активности бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца(III) на основе циклических карбоновых кислот показало, что они являются

УФ-спектры ПАК, синтезированной в присутствии БААС (1), салициловой кислоты (2), БААФК (3) и 2-фуранкарбоновой кислоты (4)

эффективными инициаторами полимеризации акриловой кислоты, акриламида и других мономеров в водном растворе. Процесс полимеризации протекает при 20° в атмосфере кислорода воздуха за 60 мин. Водные растворы ПАК, синтезированной в присутствии редокс-систем, как и растворы других водорастворимых (со)полимеров, подвержены действию микроорганизмов, что проявляется в резком ухудшении оптических свойств и в конечном счете приводит к падению вязкости растворов [4, 5]. Водные реакционные растворы (со)полимеров, синтезированных в присутствии указанных хелатов, имеют стабильную вязкость при хранении в течение трех лет и более и устойчивы к воздействию микроорганизмов, что обусловлено вхождением в цепь полимера остатка циклических карбоновых кислот, являющихся сильными консервантами (табл. 2).

Таким образом, использование синтезированных бис-ацетилацетонатокарбоксилатов марганца(III) в качестве инициаторов полимеризации гидрофильных (со)полимеров позволяет получать водные растворы (со)полимеров, обладающие высокими вязкостными и оптическими характеристиками, сохраняющимися в течение длительного времени без предварительного выделения, пересаждения и сушки полимера, а также без добавок ингибиторов радикальных процессов и различных консервантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф., Белогородская К. В., Браттер М. А., Бейлин В. В. // А.с. 1213032 СССР // Б. И. 1986. № 7. С. 140.

2. Пушкарева Л. И., Белогородская К. В., Николаев А. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 511.
 3. Козицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии. М., 1979. С. 273.
 4. Хирата М. // Сикидзай Кёкай си. 1976. Т. 49. № 6. С. 355.
 5. Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид. Киев, 1969. С. 188.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
26.IV.1988

УДК 541.64:547.241

ВЛИЯНИЕ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ НА СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПОЛИОРГАНОФОСФАЗЕНОВ

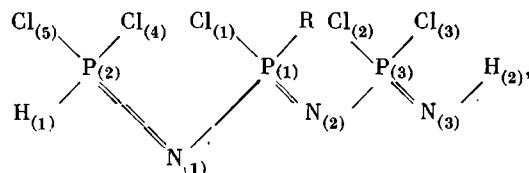
Тур Д. Р., Станкевич И. В., Бакурадзе Р. Ш.,
Провоторова Н. П., Виноградова С. В.

Химическая модификация полидихлорфосфазена (ПХФ) алкоголятами и фенолятами Na позволяет широко варьировать строение и свойства полиорганиофосфазенов [1].

С целью сравнительной оценки влияния различных органических групп на глубину протекания указанного процесса осуществлено замещение атомов Cl в линейном высокомолекулярном ПХФ на алкокси-, фторалкокси- и феноксигруппы. Замещение проводили в описанных ранее условиях (смесь толуол — ТГФ, 23°, 3 ч, 3 моля RONa в расчете на P—Cl-группу), обеспечивающих максимальное замещение атомов хлора на трифторэтоксигруппы [2]. Полученные результаты приведены в табл. 1; как видно, содержание незамещенных P—Cl-групп в полифторалкокси-фосфазенах на 1–2 порядка меньше, чем в обычных полиалкокси- и полифеноксифосфазенах.

Такое различие в результатах синтеза полиалкокси- и полифторалкоксифосфазенов нельзя объяснить ни различием в основности алкоголятов, ни стерическими факторами. Судя по значениям pK_a соответствующих спиртов (табл. 1), обычные алкоголяты являются более сильными основаниями, чем фторалкоколятами Na. Наблюдаемые различия, очевидно, обусловлены влиянием соседних уже прореагировавших групп на активность незамещенных связей P—Cl в фосфазеновом полимере [4].

С целью выявления причин различного эффекта соседних групп выполнены квантово-химические расчеты электронного строения для структур, моделирующих фрагменты полифосфазеновых цепей



где R=Cl, OH, OCH₂CH₃, OCH₂CF₃ и OC₆H₅.

Расчеты проводили по расширенному методу Хюкеля (PMX) с использованием стандартных значений потенциалов ионизации валентных состояний и показателей слейтеровских экспонент [5–7]. Геометрические параметры, использованные при расчетах, оценивали по усредненным структурным данным для полифосфазенов, описанных в литературе