

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 8, с. 1416–1419

УДК 541(64+515).542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛХРОМТРИКАРБОНИЛА И ЕГО АНАЛОГОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ¹

© 2001 г. Д. Ф. Гришин*, Л. Л. Семенычева*, И. С. Ильичев*, Ю. А. Курский**

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Институт металлоорганической химии Российской академии наук
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 46

Поступила в редакцию 09.08.2000 г.
Принято в печать 08.02.2001 г.

Впервые осуществлена радикальная гомополимеризация стирол- и *n*-метилстиролхромтрикарбонила. Величины M_w лежат в интервале 10^3 – 10^4 при значении $M_w/M_n \sim 3$ и зависят от природы растворителя и наличия в системе триизобутилбора как электроноакцепторной добавки. Структура полимеров установлена с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Интерес к металлоорганическим соединениям, имеющим в своем составе лиганда с доступной кратной связью, обусловлен тем, что на основе таких мономеров за счет реакций гомо- и сополимеризации возможен синтез металлокомплексных полимеров с особым комплексом свойств [1]. Указанные полимеры являются весьма перспективными материалами, так как благодаря равномерному распределению металла в полимере они обладают рядом уникальных каталитических, электрофицических, магнитных, биологических и других характеристик [2].

Среди металлокомплексных мономеров особое место занимают трикарбонильные комплексы хро-

ма. Так, бензилакрилаттрикарбонилхром, фенилэтилметакрилаттрикарбонилхром, винилциклогептадиенилдикарбонилнитрозилхром достаточно активно вступают в реакции гомо- и сополимеризации в условиях радикального инициирования [3–5]. Арентрикарбонильные комплексы хрома (в частности стиролхромтрикарбонил (СХК) [6] и его аналоги) активно сополимеризуются с акриловыми мономерами: метилакрилатом [7], ММА, бутилакрилатом [8], а также стиролом и винилциамитреном [7], однако, по данным Rausch и Pittman [6, 7] они по стерическим причинам не способны к гомополимеризации.

Полученные нами результаты исследования радикальной сополимеризации СХК и *n*-метилстиролхромтрикарбонила (ПХК) физико-химическими методами [8] ставят под сомнение точку зрения Rausch и Pittman о неспособности СХК к гомополимеризации. В частности, методом ЭПР с помощью спиновой ловушки зафиксирован аддукт радикала СХК [8]. Кроме того, по данным РСА в кристаллической решетке СХК имеет место координация винильной группы и бензольного кольца сосед-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33346) и Конкурсного центра фундаментального естествознания. Спектральные исследования проведены в Аналитическом центре Института металлоорганической химии РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-40042).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

Таблица 1. Полимеризация СХК и ПХК в органических растворителях и молекулярно-массовые характеристики полимеров ($[ДАК] = 0.5$ мас. %)

T, °C	Растворитель	Выход полимера за 6 ч, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Полистиролхромтрикарбонил				
50	Этилацетат	32	3.1	3.3
50	Бензол	55	4.6	3.4
100	Толуол	60	2.1	2.2
50	Гексан	Следы	—	—
50	Гексан*	8	—	—
Поли-n-метилстиролхромтрикарбонил				
50	Этилацетат	18	14.2	4.2
50	Бензол	21	13.1	4.5

* Полимеризация в присутствии [ТББ] = 0.1 моль/л.

них молекул металлоксодержащего мономера [9]. Такое взаимное расположение функциональных групп может препятствовать полимеризации. Логично предположить, что введение в реакционную систему комплексообразующих агентов, способных нарушить такую ориентацию, даст возможность провести синтез полистиролхромтрикарбонила (ПСХК) и его гомологов.

Цель настоящей работы – разработка методов получения ПСХК и его аналогов (поли-n-метилстирол- и α -метилстиролхромтрикарбонила) в условиях радикального инициирования в различных растворителях, а также исследование некоторых свойств хромсодержащих гомополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлоорганические соединения синтезировали по описанным методикам (СХК [6], ПХК и α -метилстиролхромтрикарбонил (МХК) [10]), усовершенствованным на стадии получения триаминхромтрикарбонила [11]. Физико-химические константы СХК, ПХК и МХК достаточно близки к литературным данным, выход продукта составляет 65, 25 и 70% соответственно.

Полимеризацию СХК и ПХК проводили в вакуумированных ампулах в органических растворителях при 50°C. Концентрация мономеров в растворе составляла 50 мас. %. ДАК, коммерческий продукт, очищали перекристаллизацией из метанола и использовали в концентрации 0.5 мас. %. Содержание хрома вдважды переосажденных об-

разцах определяли спектрофотометрически [12]. ММ и ММР оценивали методом ГПХ [13] на установке с набором из пяти стирогелевых колонок ("Waters", США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 ("Waters"). Элюентом служил ТГФ. ИК-спектры записывали на приборе "Specord IR-75". ЯМР ^1H -исследования проводили на приборе "Bruker DPX-200".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможная причина неудачных попыток ряда авторов [6, 7] получить гомополимер СХК заключается в проведении синтеза в среде инертных неполярных растворителей.

Нами установлено, что при использовании этилацетата – полярного растворителя, способного образовывать комплекс с аренхромтрикарбонилами [8], удается синтезировать ПСХК с конверсией выше 30% (табл. 1). Очевидно, в среде этилацетата происходит разрушение описанной выше димерной структуры СХК, в которой взаимная координация винильной группы и бензольного кольца соседних молекул препятствует полимеризации.

Аналогичные результаты получены при проведении полимеризации в бензоле и толуоле, которые также способны к комплексообразованию с аренхромтрикарбонилами. В среде указанных растворителей получен ПСХК с выходом до 60% (табл. 1). Напротив, при инициировании полиме-

Таблица 2. Полимеризация СХК в присутствии ТББ и молекулярно-массовые характеристики полимера (этилацетат, 50°C, [ДАК] = 0.5 мас. %)

Мольное соотношение СХК : ТББ	Выход полимера за 6 ч, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
-	32.1	3.1	3.3
1 : 1.00	30.6	4.4	3.5
1 : 0.50	29.4	3.1	3.3
1 : 0.10	34.2	2.7	2.9
1 : 0.08	31.1	2.7	3.0
1 : 0.05	30.6	3.0	3.2
1 : 0.01	25.5	3.1	3.2

ризации в гексане, инертном неполярном растворителе, гомополимер обнаружен не был.

Мы предположили, что введение комплексообразующей добавки, способной координироваться с макрорадикалом или мономером СХК, позволит синтезировать полимер и в среде неполярных углеводородов. В качестве активной добавки был использован триизобутилбор (ТББ), который ранее неоднократно использовался для регулирования роста цепи в условиях координационно-радикальной полимеризации [14]. Проведение полимеризации в гексане в присутствии эквимольного количества ТББ (табл. 1) позволило получить металло содержащий полимер, но с выходом, несколько

меньшим, чем в среде этилацетата. Вероятно, это связано с тем, что этилацетат образует с хроморганическим мономером более прочный комплекс, чем ТББ. Следует отметить, что введение ТББ в полимеризат в среде этилацетата в количестве 0.1–1.0 моля по отношению к СХК не приводит к увеличению конверсии хромсодержащего полимера (табл. 2).

В аналогичных условиях, но с несколько меньшим выходом, был синтезирован поли-*n*-метилстиролхромтрикарбонил (ППХК) (табл. 1). Полимеризация МХК в выбранных нами условиях не имеет места, что связано, очевидно, со стерическими особенностями строения МХК.

ПСХК и ППХК представляют собой аморфные порошки светло-желтого цвета. По данным спектрофотометрического анализа, содержание хрома в полимере и мономере совпадают и составляют 21.3 мас. % в СХК и ПСХК (теоретическое содержание 21.7%), 20.5 мас. % в ПХК и ППХК (теоретическое содержание 20.5%).

Установлено, что в противоположность своему органическому аналогу ПСХК не растворяется в бензоле и хлороформе, а растворяется в ацетоне и аналогично полистиролу полимер растворим в этилацетате и ТГФ.

Строение полимера было подтверждено физико-химическими методами. ИК-спектры полимера показывают поглощение в области 1633 cm^{-1} , характерное для координированного бензольного кольца; спектры содержат также два очень сильных сигнала при 1860 и 1930 cm^{-1} (плечо при 1890 cm^{-1}), относящихся к группе $\text{Cr}(\text{CO})_3$. В спектре ЯМР ^1H (растворитель ацетон- d_6) для ПСХК присутствуют синглеты при 2.04 и 2.97 м. д., относящиеся к протонам метиленовых и метиновых групп соответственно, а также широкий пик при 5.60 м. д. протонов бензольного кольца. Сигналы протонов винильной группы, которые для СХК наблюдаются в виде мультиплета в области 6.30 м. д., в спектре синтезированного ПСХК не обнаружены.

Кривые ММР для образцов, полученных в этилацетате и в этилацетате, содержащем ТББ, идеально совпадают (на рисунке приведена для сравнения одна кривая 1). В этом случае массовая доля всех фракций примерно одинакова для всего образца и составляет около 12%.

При замене растворителя на толуол наблюдается увеличение доли фракции с $M = 1.3 \times 10^3$ (кривые 2 и 3). Кривая ММР поли-*n*-метилстиролхромтрикарбонила смешена в более высокомолекулярную область и имеет более узкое рас-

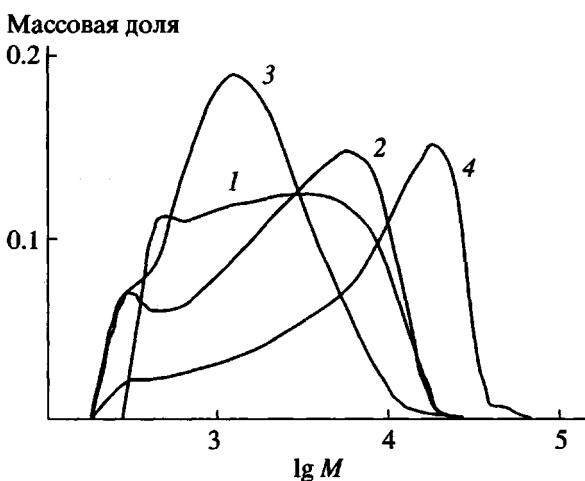


Рис. 1. Кривые ММР полистиролхромтрикарбонила (1–3) и поли-*n*-метилстиролхромтрикарбонила (4), полученные в этилацетате (1, 4), в бензоле (2) и в толуоле (3).

пределение (кривая 4). Рассчитанные на основании данных ГПХ M_w и полидисперсность образцов приведены в табл. 1 и 2. Видно, что хромсодержащие полимеры – низкомолекулярные и имеют достаточно высокую полидисперсность, являющуюся результатом наличия передачи цепи на мономер в ходе процесса полимеризации. Следует отметить, что ТББ не оказывает существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики ПСХК, как и на конверсию (табл. 1, 2).

При замене стирольного лиганда в СХК на *n*-метилстирольный наблюдается увеличение молекулярной массы ППХК в 3–4 раза по сравнению с ПСХК, а также рост полидисперсности (табл. 1).

Авторы выражают благодарность А.Б. Жезлову за проведение ИК-спектроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
2. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Наука, 1988.
3. Pittman C.U.jr., Voges R.L., Elder J. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 302.
4. Pittman C.U.jr., Ayers O.E., McManus S.P. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 737.
5. Pittman C.U.jr., Rounsefell T.D., Lewis E.A., Sheats J.E., Edwards B.H., Rausch M.D., Mintz E.A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 560.
6. Rausch M.D., Moser G.A., Zaiko E.J., Lipman A.L.jr. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. № 1. P. 185.
7. Pittman C.U.jr., Grube P.L., Ayers O.E., McManus S.P., Rausch M.D., Moser G.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 379.
8. Гришин Д.Ф., Семенчева Л.П., Ильичев И.С., Артемов А.Н., Лопатин М.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 594.
9. Brown G.M., Frazier C.C. // Acta Cryst. C. 1989. V. 45. P. 1158.
10. Козырева Н.М., Чернышев А.В., Коротков А.К. М. 1993. 12 с. – Деп. в ВИНТИ 13.10.93, № 2582.
11. Razuvayev G.A., Artemov A.N., Aladjin A.A., Sirokin N.I. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 111. P. 131.
12. Борисова Л.Н., Гусева Т.В. // Химия элементоорганических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1978. С. 79.
13. Moris S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 9. P. 1719.
14. Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 1993. V. 62. № 10. С. 1007.

Free-Radical Polymerization of Styrene(tricarbonyl)chromium and Its Analogs in the Presence of Complexing Agents

D. F. Grishin*, L. L. Semenycheva*, I. S. Il'ichev*, and Yu. A. Kurskii**

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 46, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—The free-radical homopolymerization of styrene- and *p*-methylstyrene(tricarbonyl)chromium was accomplished for the first time. The M_w values of the produced polymers range from 10^3 to 10^4 at $M_w/M_n \sim 3$ and depend on the nature of solvent and the presence of triisobutylboron as an electron-acceptor additive in the system. The structure of the polymers was studied by IR and NMR spectroscopy.