

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 12. с. 2186–2190

УДК 541.64:542.952

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} С АЛЛИЛБЕНЗОЛОМ И ХЛОРИСТЫМ АЛЛИЛОМ

© 2006 г. Р. Х. Юмагулова*, С. В. Колесов*, В. П. Будтов**

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.02.2006 г.
Принята в печать 15.06.2006 г.

В условиях радикальной полимеризации дилатометрическим методом изучена реакция аллиловых соединений с фуллереном C_{60} . Показано, что зависимость скорости изменения объема реакционной смеси от концентрации C_{60} имеет экстремальный характер. Установлено отсутствие индукционного периода при полимеризации метилметакрилата в присутствии фуллерена и аллилового мономера. На основании полученных результатов сделан вывод о взаимодействии аллильных радикалов с фуллереном C_{60} .

К настоящему времени уже сформировались представления о механизме реакций C_{60} с низкомолекулярными агентами. Фуллерен, как сильный электроноакцептор, способен к шести однотипным восстановлениям [1]. Например, реакции присоединения свободных радикалов протекают с образованием продуктов с числом присоединений $n = 1\text{--}6$ [2]. В равной степени эта закономерность проявляется и при синтезе высокомолекулярных производных фуллерена [3, 4] и обуславливает возможность использования C_{60} в качестве задающего архитектурного центра для синтеза ряда полимеров [5–7].

Важнейшей особенностью реакций прививки полимерных цепей на фуллерен C_{60} является их кооперативный характер. Последнее означает, что реакционная способность любой из двойных связей в молекуле фуллерена не остается постоянной по мере вступления в реакцию других ее двойных связей. Данный эффект, носящий название “региоселективность”, достаточно надежно установлен экспериментально, в том числе и для

реакций прививки полимерных цепочек на молекулы фуллерена [8].

В этой связи особенно интересным представляется обнаруженное нами проявление эффекта региоселективности при взаимодействии фуллера C_{60} с аллиловыми мономерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилбензол и аллиловый спирт дважды перегоняли в вакууме; использовали фракции с $T_{\text{кип}} = 64^\circ\text{C}$ при 22 мм рт. ст. и 45°C при 60 мм рт. ст. соответственно. Хлористый аллил очищали перегонкой при атмосферном давлении, $T_{\text{кип}} = 44^\circ\text{C}$. Пероксид бензоила многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы, $T_{\text{пп}} = 108^\circ\text{C}$ (с разложением). Кинетические исследования проводили дилатометрическим методом [9].

В экспериментах фуллерен C_{60} использовали в виде насыщенного раствора ($[C_{60}] = 9.3 \times 10^{-3}$ моль/л) в *o*-дихлорбензole. Константа передачи цепи на

E-mail: kolesov@anrb.ru (Колесов Сергей Викторович).

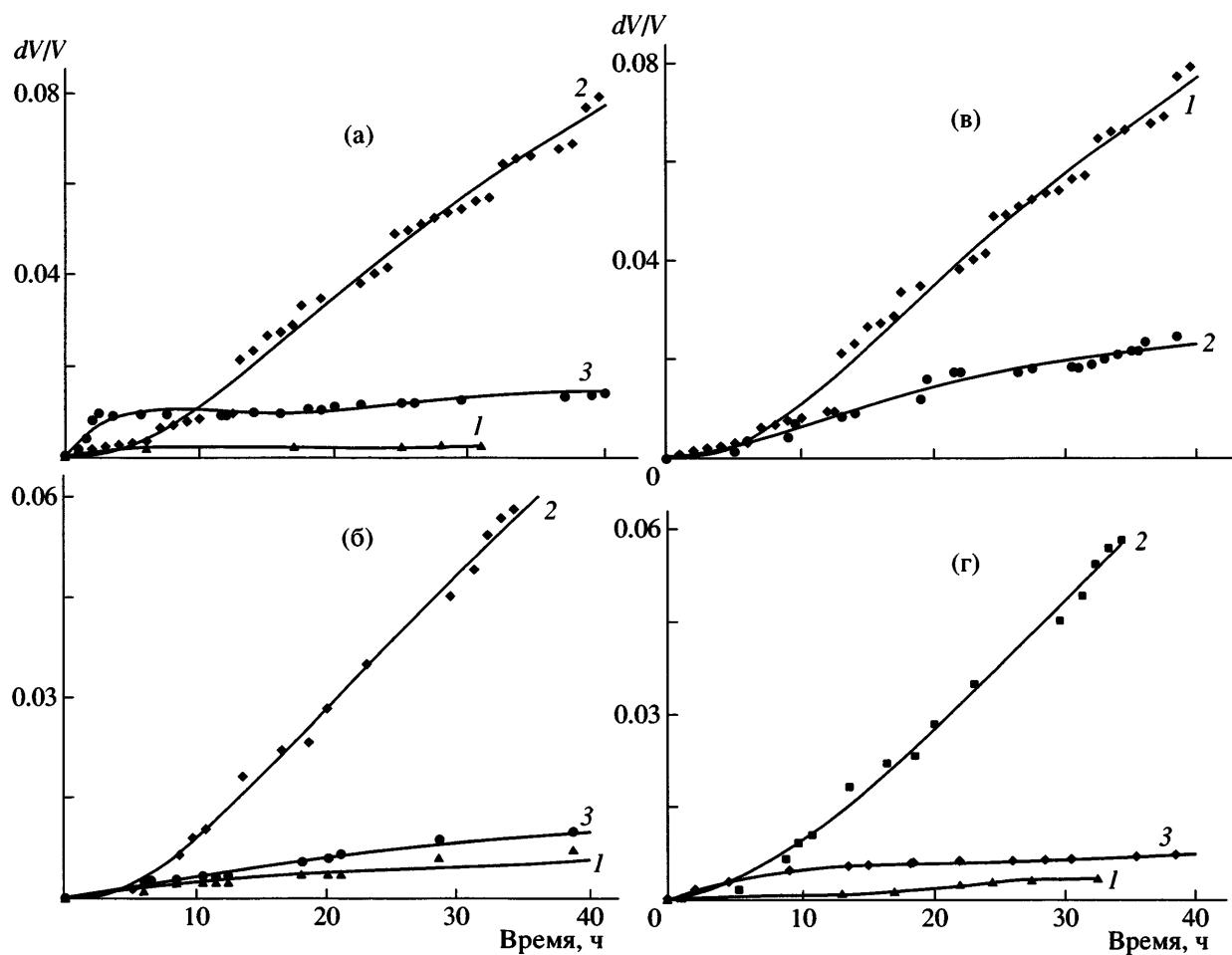


Рис. 1. Изменение объема реакционной смеси при взаимодействии фуллерена C_{60} с хлористым аллилом (а, в) и аллилбензолом (б, г). а, б: $T = 45$ (а) и 60°C (б), $[C_{60}] \times 10^3 = 2.25$ (1), 4.5 (2) и 6.75 моль/л (3); в, г: $[C_{60}] = 4.5 \times 10^3$ моль/л, $T = 45$ (1), 60 (2) и 80°C (3).

данного растворителя очень мала, поэтому его влияние на процесс радикальной полимеризации можно не учитывать. Использование небольших концентраций фуллерена обусловлено низкой растворимостью соединения в органических растворителях.

Реакции проводили в термостате, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При дилатометрическом исследовании реакции хлористого аллила и аллилбензола с фуллереном C_{60} в условиях, характерных для радикальной полимеризации, наблюдалась контракция, аналогичная усадке реакционной массы при полимеризации виниловых мономеров. Процесс сопровождается изменением цвета реакционной

смеси до коричневой окраски: для хлористого аллила и аллилбензола в течение 1–1.5 и 2–3 ч соответственно. В то же время обнаружено, что C_{60} не взаимодействует с аллиловым спиртом. При смешении раствора фуллерена с данным соединением фуллерен выпадает в осадок. Нагревание реакционной смеси, состоящей из аллилового спирта, фуллерена и пероксида бензоила, при 60°C в течение 32 ч не показало видимых изменений. Повышение температуры до 80°C и выдерживание при этой температуре в течение 7 ч привело к частичному растворению фуллерена с появлением фиолетовой окраски, характерной для растворов свободного фуллерена. Анализ кристаллического продукта, выделенного из смеси, состоящей из аллилового спирта, C_{60} и пероксидного инициатора, показал, что он идентичен свободному фуллерену.

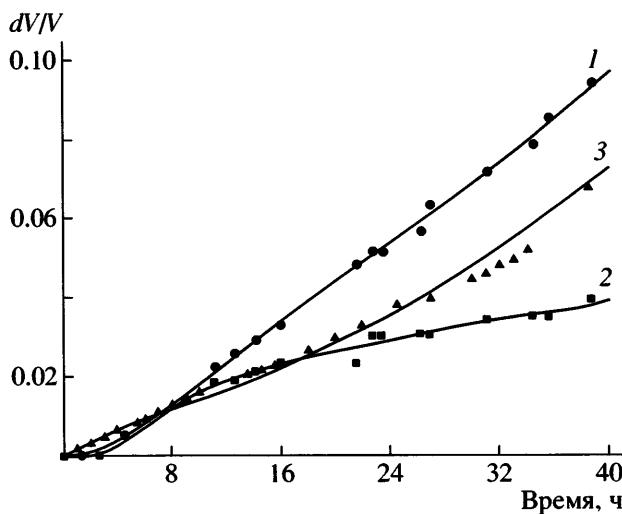


Рис. 2. Изменение объема реакционной смеси при полимеризации метилметакрилата (1, 2) и его смеси с хлористым аллилом (1:1) (3) при 60°C в присутствии фуллерена C_{60} . $[C_{60}] \times 10^3 = 2.25$ (1, 3) и 4.0 моль/л (2).

Для реакции хлористого аллила и аллилбензола с C_{60} кинетика изменения объема реакционной смеси имеет ряд особенностей: уменьшение объема начинается без индукционного периода; характер зависимости скорости реакции от концентрации фуллерена в интервале 2.25×10^{-3} – 6.75×10^{-3} моль/л) экстремальный (рис. 1а, 1б); при увеличении температуры процесса выше 45°C для хлористого аллила и 60°C для аллилбензола уменьшается скорость реакции (рис. 1в, 1г). В этих же условиях для полимеризации виниловых мономеров характерно следующее: наличие индукционного периода, величина которого возрастает с увеличением концентрации фуллерена, т.е. фуллерен в данном случае проявляет свойства ингибитора; повышение концентрации фуллерена приводит к уменьшению скорости реакции полимеризации; увеличение температуры сопровождается ростом как начальной, так и общей скорости процесса. Зависимости, полученные для аллиловых мономеров, свидетельствуют о несколько ином характере их взаимодействия с фуллереном.

Для объяснения этих результатов проведено дилатометрическое изучение реакций в смеси, состоящей из аллилового соединения и пероксидного инициатора без добавок фуллерена, а также в смеси фуллерена с хлористым аллилом без радикального инициатора; кроме того, ис-

следование реакции полимеризации винилового мономера (метилметакрилата) в присутствии фуллерена и добавок аллилового мономера (хлористого аллила).

В отсутствие фуллерена дилатометрически не наблюдается уменьшения первоначального объема раствора, состоящего из аллилового мономера и пероксида бензоила. Это вполне закономерно, поскольку аллильные радикалы с достаточно высокой скоростью присоединяются к малоактивной двойной связи аллилового мономера лишь при температурах выше 300 – 400°C или под давлением в несколько (5–20) килобар [10].

Установлено также, что без пероксидного инициатора не происходит взаимодействие между фуллереном и хлористым аллилом, что свидетельствует о радикальном характере реакции между компонентами реакционной смеси. Одним из возможных вариантов протекания процесса является линейный рост цепи аллильных радикалов, который обрывается на ядре фуллерена, как это имеет место для виниловых мономеров. Нами установлено, что в радикальной полимеризации данных соединений (в частности, MMA и стирола) роль фуллерена сводится преимущественно к взаимодействию с растущими макрорадикалами. Это приводит к обрыву цепей с включением C_{60} в качестве концевых групп, которые обнаруживаются методом УФ-спектроскопии. На одной молекуле фуллерена обрываются цепи ПММА и ПС со степенями полимеризации 2400–2800. В качестве другой возможности реакции фуллерена с аллиловыми мономерами следует принять образование звездообразной молекулы, в которой к ядру C_{60} присоединено несколько аллильных радикалов. Гидродинамические размеры таких молекул меньше, чем у их линейных аналогов [11]. Поэтому при изучении реакции фуллерена с аллиловыми мономерами дилатометрическим методом тоже может наблюдаться уменьшение объема реакционной смеси.

Доказательством взаимодействия C_{60} с аллиловыми мономерами может служить также изучение дилатометрическим методом системы, состоящей из MMA, хлористого аллила и фуллерена. Было установлено, что в присутствии аллилового мономера MMA полимеризуется без индукционного периода (рис. 2, кривая 3).

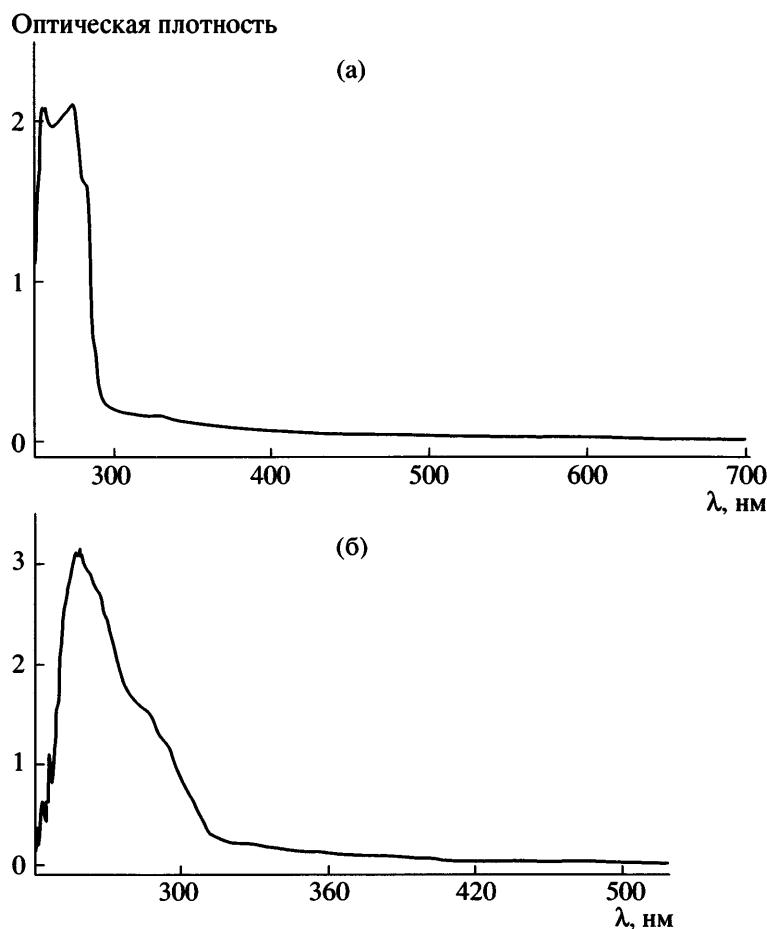


Рис. 3. УФ-спектры продуктов взаимодействия фуллерена C_{60} с хлористым аллилом (а) и аллилбензолом (б).

Это можно объяснить взаимодействием C_{60} с молекулами аллилового соединения. Тем более, что как отмечено в работе [12], C_{60} проявляет низкую активность по отношению к MMA и стиролу. В исследуемых условиях полимеризация характеризуется отсутствием индукционного периода, поскольку продукт взаимодействия фуллерена с аллильными радикалами выступает уже не как эффективный ингибитор, а только как замедлитель процесса полимеризации.

В реакциях хлористого аллила и аллилбензола с фуллереном выделены темно-коричневые кристаллические вещества, растворимые в $CHCl_3$, CH_2Cl_2 и частично в CCl_4 . При тонкослойной хроматографии на силикагеле (элюент хлороформ) C_{60} движется с фронтом растворителя. В случае синтезированных нами соединений не наблюдается вымывания C_{60} : на старте остается окрашенная в коричневый цвет зона.

M_n продуктов взаимодействия фуллерена с хлористым аллилом по данным ИТЭК составляет 980–1000. Такое значение ММ получается, если предположить, что к молекуле фуллерена присоединены четыре аллильных радикала или цепь из четырех аллиловых звеньев.

Исследования синтезированных продуктов методом УФ-спектроскопии показали, что электронная структура фуллерена претерпевает определенные изменения. В спектрах растворов веществ отсутствует свойственная для свободного фуллерена полоса с $\lambda_{max} = 330$ нм. В случае хлористого аллила спектры представляют собой кривые с максимумами при $\lambda_{max} = 256$ и 275 нм и небольшим перегибом на монотонно ниспадающем участке в области 280 нм (рис. 3а). В УФ-спектрах продуктов взаимодействия C_{60} с аллилбензолом присутствует полоса с $\lambda_{max} = 260$ нм, тогда как для самого аллилбензола характерна по-

лоса поглощения, совпадающая с полосой фуллерена (рис. 3б). На монотонно ниспадающем участке кривой в этом случае имеются небольшие перегибы в области 280 и 290 нм.

Таким образом, на основании полученных результатов можно говорить о взаимодействии C_{60} с малоактивными аллильными радикалами. С учетом литературных данных, свидетельствующих о преимущественном присоединении к молекуле фуллерена C_{60} четного числа углеводородных радикалов [13], можно полагать, что в исследованных условиях происходит модификация фуллерена путем присоединения от одного до четырех аллильных радикалов, образующихся из хлористого аллила или аллилбензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie Q., Perez-Cordero E., Echogeyen L. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 10. P. 3978.
2. Dictel E., Hirsch A., Zhon J., Riecker A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1998. № 6. P. 1357.
3. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвино娃 Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
4. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
5. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 221.
6. Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.Н., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.
7. Chen Y., Huang Z., Cai R.-F., Yu B.-Ch. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. P. 421.
8. Пизик И.Г., Кучанов С.И. // Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 2. С. 45.
9. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972. С. 416.
10. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. // Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. С. 256.
11. Mays I.W., Hadjichristidis N. // J. Appl. Polym. Sci., Symp. 1992. V. 51. P. 55.
12. Seno Makiko, Fukunaga Hironori, Sato Tsuneyuki // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 16. P. 2905.
13. Bausch J.W., Surya Prakash G.K., Olah G.A., Tse D.S., Lorents D.C., Bae Y.K., Malhotra R. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3205.

Interaction of Fullerene C_{60} with Allylbenzene and Allyl Chloride

R. Kh. Yumagulova^a, S. V. Kolesov^a, and V. P. Budtov^b

^a Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: kolesov@anrb.ru

Abstract—The reaction between allyl compounds and fullerene C_{60} has been investigated via dilatometry under the conditions of free-radical polymerization. It has been shown that the rate of a variation in the volume of the reaction mixture plotted versus the concentration of fullerene C_{60} is described by a curve with a minimum. It has been established that, in the presence of fullerene and the allyl monomer, the polymerization of methyl methacrylate proceeds without any induction period. It has been concluded that allyl radicals interact with fullerene C_{60} .