

УДК 541(64+49):547.422

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ – СШИТЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ИХ ВЫСОКООСНОВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С КОН

© 2008 г. Б. А. Трофимов*, Л. В. Морозова*, А. И. Михалева*, И. В. Татаринова*,
М. В. Маркова*, J. Henkelmann**

* Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium ZAR/C,
M 311, 67056 Ludwigshafen, Germany

Поступила в редакцию 01.10.2007 г.

Принята в печать 12.12.2007 г.

Нанопористые (11–12 нм) шитые макроциклические полиефиры с винилокси- и гидроксильными группами синтезированы радикальной полимеризацией дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДАК, 80°C, *i*-октан) с последующим кислотным гидролизом. Показано, что полученные полимеры при взаимодействии с KOH образуют нерастворимые высокоосновные комплексы и алкоголяты, способные катализировать винилирование этиленгликоля ацетиленом.

Простые виниловые эфиры обладают большим синтетическим потенциалом, который значительно расширяется, если в их молекулах содержатся функциональные группы [1–4]. Полимеры простых виниловых эфиров используют как медицинские препараты, лаки, клеи, присадки к маслам, компоненты косметических средств и т.д. [1–6].

Бифункциональные виниловые эфиры гликолей предоставляют интересные возможности для дизайна реакционноспособных макромолекул, создания полимерных материалов с заданным комплексом свойств для различных областей применения [3, 7, 8].

Привлекателен в этом отношении доступный [3] дивиниловый эфир диэтиленгликоля (I), используемый как сшивающий агент для синтеза полимеров с ионообменными и комплексообразующими свойствами [9–12].

Целью настоящей работы является синтез нерастворимых макроциклических полиефириров – полимеров I с винилокси- и гидроксильными группами и регулируемой пористостью для получения на их основе твердых супероснований –

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

перспективных катализаторов основно-катализических реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали свежеперегнанный I, константы мономера соответствовали литературным: $T_{\text{кип}} = 85^{\circ}\text{C}/14 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4430$ [3]. Контроль чистоты осуществляли методом ГЖХ на хроматографе “Цвет-100” (колонка 1000 × 3 мм, 5% Silicon XE-60 на Chromaton NAW-HMDS, фракция 0.1–0.25 мм, газ-носитель гелий, 36 мл/мин, детектор ДИП), а также спектроскопией ИК и ЯМР ^1H .

ИК-спектры регистрировали на приборе “Bruker IFS 25” в микрослое (мономер) или таблетках с KBr (полимеры). Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе “Bruker”, модель DPX 400 (400 МГц) в DMSO-d_6 , стандарт ГМДС.

Пористость полимера измеряли на приборе “Micrometrics ASAP” (модель 2400/2405).

Растворители очищали по известным методикам [13].

ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из этанола ($T_{\text{пл}} = 102^{\circ}\text{C}$).

Таблица 1. Радикальная полимеризация I (80°C, система ПВС–вода)

ДАК, мас. %	ПВС, мас. %	Время, ч	Выход, %	Вид сшитого полимера
0.5	—	8.0	87	Каучук
1.0	5.0	2.5	38	Смола
1.0*	—	4.0	42	Гранулы
2.0	5.0	4.0	65	»
2.0	5.0	2.5	51	»

* Система крахмал (5.0%)-вода.

Таблица 2. Радикальная полимеризация I в *i*-октане (ДАК, 2 мас. %, 80°C, 6 ч)

<i>i</i> -Октан, мас. %	Выход, %	Содержание винилоксигрупп*, %	Насыпная плотность, г/мл
30	66.0	29.7	0.70
50	65.0	40.4	0.39
70	63.0	44.5	0.30
100	63.0	45.2	0.12

* Определено методом гидролитического оксимириования.

Суспензионная полимеризация I

К раствору 0.50 г (5%) ПВС в 25 мл воды при 80°C и интенсивном перемешивании при капывали раствор 0.2 г (2%) ДАК в 10 г I, перемешивание продолжали 2.5 ч. Образовавшийся мелкодисперсный полимер отделяли фильтрованием, промывали диэтиловым эфиром и сушили до постоянной массы (табл. 1).

Полимеризация в присутствии *i*-октана

Полимеризацию I в *i*-октане проводили в ампулах в атмосфере аргона под действием ДАК. Условия синтеза полимеров и их характеристики приведены в табл. 2. Образовавшийся твердый продукт (сшитый полимер I, содержащий *i*-октан) измельчали, промывали диэтиловым эфиром и сушили до постоянной массы. Полученные порошкообразные полимеры не растворимы в органических растворителях (диэтиловый эфир, ацетон, этанол, толуол, бензол). Найдено, %: С 56.47, Н 8.25; вычислено, %: С 55.53, Н 9.15 (для полностью гидролизованного полимера).

Остаточные винилоксигруппы определяли методом гидролитического оксимириования [2, 14].

Определение содержания винилоксигрупп

0.30 г полимера I и 25 мл 0.5 N раствора солянокислого гидроксиамина нагревали при перемешивании (80–90°C, 2.5 ч). Затем реакционную смесь охлаждали до 30–35°C и при этой температуре титровали 0.5 N NaOH (индикатор – бромфеноловый синий). Содержание C=C-связей *x* рассчитывали по формуле

$$x = \frac{0.001 M N_{\text{NaOH}} K (a_{\text{NaOH}} - 0.2)}{q} \times 100\%,$$

где *M* – молекулярная масса мономерного звена винилового эфира; *N_{NaOH}* – нормальность раствора NaOH; *K* – коэффициент поправки; *a* – количество раствора щелочи (мл), пошедшее на титрование; *q* – навеска полимера (г).

Гидролиз полимеров

6.5 г полимера с содержанием винилоксигрупп 44.5% (получен в *i*-октане) кипятили при перемешивании в 35 мл 5%-ного HCl в водно-этанольном (1 : 1) растворе в течение 5 ч, отфильтровывали, промывали водным этанолом и сушили до постоянной массы. Получили 6.0 г кремового порошка. Найдено, %: С 56.47, Н 8.25; вычислено, %: С 55.53, Н 9.15 (для полностью гидролизованного полимера).

Пример синтеза комплексов полимеров I с KOH

Смесь 4.8 г полученного указанным выше методом полностью гидролизованного полимера I и 1.6 г (28.5 ммоля) KOH кипятили в 50 мл толуола в течение 4 ч. Полимер отмывали от не вошедшего в комплекс KOH абсолютным этанолом в аппарате Сокслета до нейтральной реакции растворителя. После высушивания получили 5.0 г черного порошкообразного продукта, не растворимого в органических растворителях (диэтиловый эфир, ацетон, этанол, толуол, бензол). Найдено, %: С 52.8, Н 9.7, К 12.7; вычислено, % (для конверсии 50%): С 51.20, Н 7.67, К 11.90; вычислено, % (для конверсии 100%): С 42.33, Н 6.51, К 22.97.

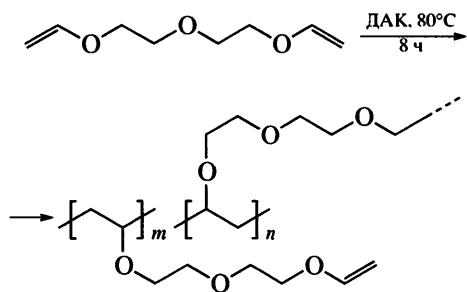
Винилирование этиленгликоля в присутствии комплекса полимера I с KOH

В стальной вращающийся автоклав емкостью 0.25 л загружали 20 г этиленгликоля (322 ммоль),

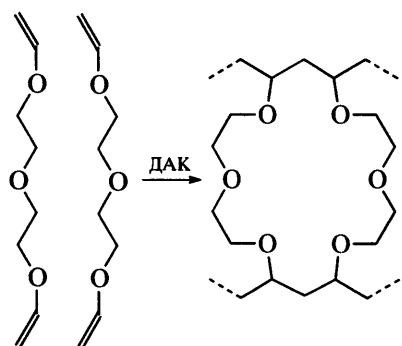
4 г комплекса полимера I с KOH (содержание KOH 12.7%) и подавали ацетилен (начальное давление ацетилена 12–15 атм). Реакцию винилирования проводили при 150°C в течение 4 ч. Выход моновинилового эфира 10% (ГЖХ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате радикальной полимеризации I образуются сшитые макроциклические полиэфиры с остаточными винилоксигруппами:



В силу известной высокой склонности I к циклополимеризации [15, 16] образующиеся сшитые макросетчатые полимеры состоят из крауноподобных полиэфирных макроциклов разного размера типа



В обычных условиях (ДАК 0.5%, 80°C, 8 ч) гомополимеризация I приводит к трудно измельчаемым, резиноподобным, набухающим, нерастворимым полимерам, мало пригодным для применения в катализе (табл. 1).

Для получения полимерных гранул нами разработана методика суспензионной полимеризации I в системе ПВС–вода (табл. 1). Из соотношения интенсивности полос 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) в ИК-спектрах мономерного I и синтезированных полимеров следует, что в последних сохраняется до 45% свободных винилоксигрупп. Так как гранулы обладают низкой пористостью, винилокси-

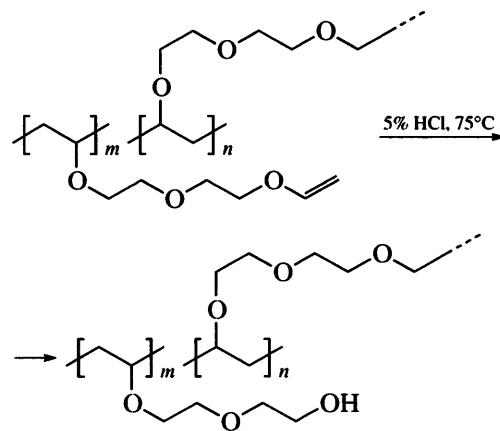
группы оказались малодоступными для последующего гидролиза.

С целью синтеза нанопористых твердых нерастворимых полимеров I с развитой поверхностью и регулируемой степенью сшивки макромолекул нами реализована его полимеризация в среде инертного растворителя – *i*-октана, способствующего, как известно [10], формированию пористых полимеров.

Синтезированные таким образом полимеры I – однородные легкие порошки. Количество остаточных винилоксигрупп в них колеблется в пределах 29.7–45.2% (метод гидролитического оксимирования [14]) и коррелирует с количеством добавленного в реакционную смесь растворителя (табл. 2). Насыпная плотность полимеров также определяется степенью разбавления реакционной смеси (табл. 2).

Пористость полимера при максимальном содержании *i*-октана (100% от массы мономера) составляет 63 $\text{m}^2/\text{г}$, размер пор 10.8–12.0 нм.

Гидролиз образцов полимеров проводили в 5%-ном водно-этанольном (1 : 1) растворе HCl при кипячении в течение 5 ч:



По данным ИК-спектроскопии, для полимеров, синтезированных суспензионной полимеризацией, полного гидролиза винилоксигрупп достичь не удается. Попытки повысить степень гидролиза варированием условий реакции (увеличение времени, повышение концентрации кислоты) результата не дали. Вероятно, это связано с тем, что некоторая часть винилоксигрупп, находящихся внутри гранул полимеров, химически недоступна и в реакцию не вовлекается.

Таблица 3. Синтез оснований на основе полимера I (толуол, 110°C, 4 ч)

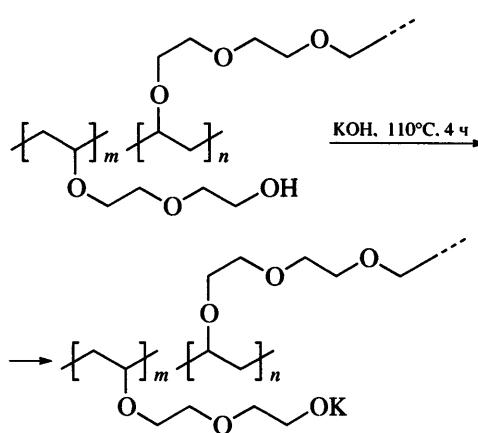
Опыт, №	Содержание KOH в реакционной смеси, %	Конверсия*, %	Найдено, %		
			C	H	K
1	20	25	57.34	7.94	5.71
2	25	24	56.64	8.04	5.57
3	26	26	55.91	7.64	6.03
4	25	33	54.97	8.98	7.70
5	25	54	52.39	8.76	12.38
6	25	55	52.77	9.71	12.73
7	25	57	51.23	8.92	13.09

Примечание. Исходные полимеры получены супензионной полимеризации (опыты 1–3) и в среде *i*-октана в количестве 30, 50, 70 и 100% (опыты 4–7 соответственно).

* Расчет по содержанию K.

Полимеры, образующиеся в присутствии *i*-октана, гидролизуются количественно.

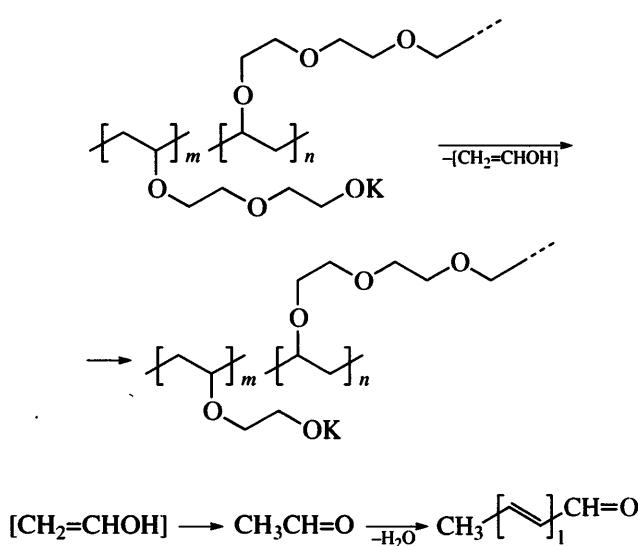
Для получения высокоосновных нерастворимых алкоголятов и внутримолекулярных комплексов с крауноподобными фрагментами полимера образцы гидролизованных полимеров I кипятили с супензией KOH в толуоле в течение 4 ч:



В ходе реакции первоначально кремовые полимеры приобретают глубокую черную окраску.

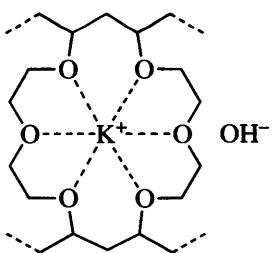
Окрашивание полимерного комплекса, по-видимому, связано с его частичной деструкцией под действием основания с элиминированием винилового спирта, который далее изомеризуется в ацетальдегид, способный конденсироваться (кетонизация) с образованием полиацетилена (глубоко окрашенный полимер) и его предшественников – низкомолекулярных полимерных альдегидов. Этим обусловлена некоторая потеря массы при

кипячении гидролизованного полимера I с KOH в толуоле:



После отмывания от непрореагированного KOH (аппарат Сокслета, абсолютный этанол) полимеры содержат до 5.6–13.1% K (табл. 3).

При взаимодействии гидролизованного полимера I, содержащего гидроксильные группы, с KOH (азеотропное удаление воды) образуются полимерные алкоголяты, в которых катион калия отделен от соответствующего аниона за счет формирования комплексов с полиэфирными фрагментами подобно тому, как при комплексообразовании катионов щелочных металлов с краун-эфирами [3, 17–19]:



При этом происходит значительное повышение основности аниона за счет связывания катиона калия в прочный комплекс, и образующийся полимерный комплекс переходит в разряд супероснования [19].

Нами проведена предварительная оценка катализитической активности синтезированных полимерных оснований.

Так, на примере винилирования этиленгликоля ацетиленом (выход моновинилового эфира 10%, см. экспериментальную часть) подтверждена принципиальная возможность использования полученных высокоосновных полимерных комплексов с KOH для катализа основно-катализических реакций.

Преимуществом таких комплексов как катализаторов по сравнению с используемыми для тех же целей гидроксидами и алкоголятами щелочных металлов является нерастворимость комплексов в реакционной смеси, что облегчает их отделение от продуктов реакции.

Таким образом, предложен общий подход к синтезу нанопористых сшитых макроциклических полиэфиров с контролируемым количеством и структурным расположением винилоксигидроксильных групп, регулируемым строением макроциклических структур – перспективных матриц для создания высокоосновных нерастворимых полимерных комплексов и алкоголятов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаворский А.Е. Избранные труды. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
3. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981.
4. Трофимов Б.А. Поливиниловые эфиры. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1995. Т. 3. С. 617.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Владивосток: Новая волна, 2006.
6. Tedeschi R.J. Encyclopedia of Physical Science and Technology. New York: Acad. Press, 1987. V. 1. P. 45.
7. Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985.
8. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Опарина Л.А., Skotheim T. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1719.
9. Цилипопкина М.В., Балакин В.М., Колмакова Л.К., Выдрина Т.С., Захарова Е.И., Медведева Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 36.
10. Тагер А.А., Цилипопкина М.В., Колмакова Л.К., Морозов Э.В., Балакин В.М., Выдрина Т.С., Медведева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 727.
11. Tsarik L.Ya., Novikov O.N., Magdinets V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 36. P. 371.
12. Sangermano M., Malucelli G., Morel F., Decker C., Priola A. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 4. P. 639.
13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители, физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
14. Органикум. Практикум по органической химии. Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 62.
15. Степанов В.В., Баранцева А.Р., Скороходов С.С., Лавров В.И., Трофимов Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 10. С. 741.
16. Степанов В.В., Степанова А.Р., Скороходов С.С., Лавров В.И., Трофимов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2318.
17. Трофимов Б.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 2. С. 248.
18. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 9. С. 1991.
19. Trofimov B.A. // Modern Problems of Organic Chemistry. St.-Peterburg, 2004. № 14. P. 121.

Nanoporous Materials—Crosslinked Macrocyclic Polyethers Based on Diethylene Glycol Divinyl Ether and Their Superbase Complexes with KOH

B. A. Trofimov^a, L. V. Morozova^a, A. I. Mikhaleva^a, I. V. Tatarinova^a,
M. V. Markova^a, and J. Henkelmann^b

^a Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

^b BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium ZAR/C
M 311, 67056 Ludwigshafen, Germany
e-mail: morozova@irioch.irk.ru

Abstract—Nanoporous (11–12 nm) crosslinked macrocyclic polyethers with vinyloxy and hydroxyl groups have been synthesized by the free-radical polymerization of diethylene glycol divinyl ether (AIBN, 80°C, *i*-octane), followed by acidic hydrolysis. It has been shown that the polymers react with KOH to form insoluble superbase complexes and alcoholates capable of catalyzing vinylation of ethylene glycol by acetylene.