

УДК 541.64:547.39

## Зависимость структурных особенностей полимерных $\beta$ -дикетонатов кобальта от способа их получения

О.В. Шевченко<sup>1</sup>, И.С. Волошановский<sup>1</sup>, Ю.П. Гомза<sup>2</sup>, Е.В. Буренкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

2, ул. Дворянская, Одесса, 65082, Украина

<sup>2</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Методами комплексообразования и сополимеризации получены полимеры, содержащие в цепи фрагменты  $\beta$ -дикетоната кобальта. Показано, что получение металлополимеров с Co(III) возможно только методом комплексообразования, при этом макрохелаты имеют разветвленную структуру и сходны по строению с металлополимерами, получаемыми сополимеризацией. Для макрохелатов с Co(II), полученных комплексообразованием, характерно линейное строение, близкое к строению полистирола, получаемого при использовании радикального инициатора – пероксида бензоила.*

**Ключевые слова:** полимерные  $\beta$ -дикетонаты, макрохелаты, сополимеризация, комплексообразование.

### Введение

Иммобилизация металлокомплексов на полимерных носителях относится к числу самых молодых разделов химической науки. В последние десятилетия такое направление получило широкое развитие. Это связано с тем, что было обнаружено целый ряд свойств у продуктов взаимодействия переходных металлов и полимеров. В первую очередь, это использование таких соединений как активные катализаторы в органическом синтезе; получение новых типов сорбентов, детоксикантов, иммобилизованных ферментов, лекарственных препаратов и др. [1].

Существует два подхода к синтезу металлополимеров. Первый заключается в синтезе металломономера и его последующей гомо- или сополимеризации. Второй – предусматривает получение макролиганда, содержащего в цепи хелатообразующие группы, и его взаимодействие с солью металла. Оба метода приводят к так называемой химической иммобилизации, когда металл связан с полимерной матрицей ковалентной связью. Такая связь, как правило, должна сохраняться в ходе последующего использования металлополимера в различных процессах. Возможно, что в зависимости от способа получения макрохелата, его структура будет меняться, и в дальнейшем это отразится на его свойствах. Необходимо отметить, что установление структуры макромолекулярных металлохелатов является непростой задачей, т.к. для них необходимо рассматривать три уровня пространственной организации: локальный – отражает строение хелатного узла (зависимость от природы металла, размеры цикла и пр.); молекулярный – обусловлен

химическим строением полимерной цепи (длина, форма, конфигурация и др.); надмолекулярный – отражающий межмолекулярные взаимодействия макромолекул и степень их взаимной упорядоченности [2]. В идеальном случае лишь изучив все три составляющие можно утверждать об установлении структуры макрохелата. Однако на практике такая задача является трудновыполнимой. Публикаций, посвященных исследованию структуры полимерных металлокомплексов, крайне мало [3, 4].

В работах, опубликованных нами ранее [5, 6], были синтезированы металлополимеры, содержащие в цепи фрагменты  $\beta$ -дикетонатов металлов. Показано, что такие полимеры обладают рядом интересных и полезных свойств: имеют повышенную устойчивость к термоокислительной деструкции [7], проявляют бактерицидные свойства [8], а также могут использоваться как макроинициаторы (МИ) для получения привитых и блоксополимеров с разветвленной структурой [5]. Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между структурными характеристиками полимерных  $\beta$ -дикетонатов и способом их получения.

### Экспериментальная часть

Синтез 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД) проводили в соответствии с методикой [9]. Его кобальтовый хелат (МГД-Co (II)) получали по методике [10].

Образец 1 получали сополимеризацией МГД-Co (II) со стиролом в блоке при температуре 85 °С.  $C_{\text{МГД-Co(II)}} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Кинетику процесса изучали гравиметрически и дилатометрически по величине контракции полимеризующейся системы. При этом в расчете по методу дилатометрии использовали плотности



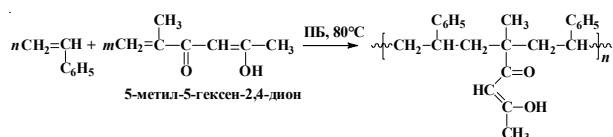


Рис. 2. Схема сополимеризации МГД со стиролом. Соотношение мономеров – 1:30

металлов и широко описано в литературе [14]. Наличие двойной связи в МГД-Со(II) обуславливает его вхождение в полимерную цепь. Об этом свидетельствует содержание кобальта в полимере ( $\omega_{\text{Co}}$ ), которое составило 0,95 % мас. Значение приведенной вязкости для этого образца  $[\eta]=1,45$  дл/г;  $M_n=4,5 \cdot 10^5$ . При этом ввиду низкой концентрации МГД-Со(II) в полимере для расчета  $M_n$  использовали значения  $K$  и  $\alpha$  для полистирола. Учитывая величины  $M_n$  и  $\omega_{\text{Co}}$ , было рассчитано, что в одной макромолекуле содержится  $\sim 72$   $\beta$ -дикетонатных фрагмента.

Ингибирующее действие МГД-Со(II) проявляется в снижении скорости процесса. Если на начальном участке скорость полимеризации составляла  $25,1 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), то при конверсии около 10 % она снижалась почти в три раза ( $9,3 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с)). Кроме того, несоответствие выходов продуктов, определенных dilatометрическим методом ( $S_{\text{дил}}=9,3$  %) и гравиметрическим ( $S_{\text{грав}}=6,9$  %), также позволяет утверждать об ингибировании полимеризации. Ингибирующая функция  $\beta$ -дикетонатов связана с взаимодействием растущих радикалов с металлохелатным циклом, приводящим к образованию неактивных низкомолекулярных продуктов, которые растворяются в этаноле при выделении полимера [15].

В работе [5] нами было показано, что полимеры, содержащие в цепи  $\beta$ -дикетонатные фрагменты, являются эффективными МИ и могут использоваться для прививки этого же или другого сомономера. Интересно, что при синтезе металлополимеров, несмотря на наличие в системе ингибирования, молекулярные массы таких продуктов оказались довольно большими. Это позволило утверждать, что часть  $\beta$ -дикетонатных групп уже на стадии синтеза МИ начинают прививать боковые цепи. Иными словами, полимерные  $\beta$ -дикетонаты, полученные методом сополимеризации (образец 1), могут иметь разветвленную структуру. Оценить сколько  $\beta$ -дикетонатных групп прореагировало на стадии синтеза МИ практически невозможно.

Второй метод синтеза металлополимеров  $\beta$ -дикетонатного типа – комплексообразование, состоит из двух стадий. На первой стадии нами получен полимерный лиганд сополимеризацией МГД со стиролом при массовом соотношении 1:30 (рис. 2).

Соотношение мономеров подбиралось, исходя из значений констант сополимеризации ( $r_{\text{стирола}}=0,09$ ;

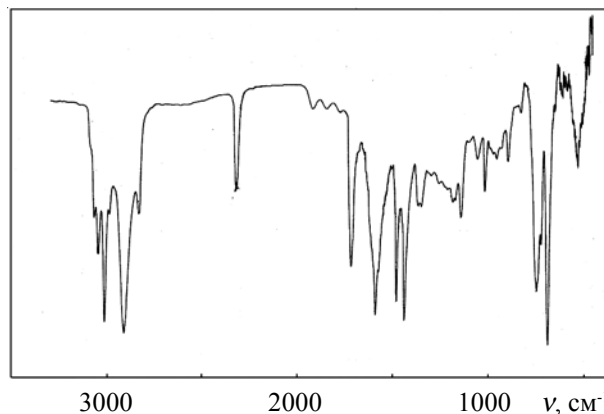


Рис. 3. ИК-спектр сополимера МГД:стирол

$r_{\text{МАЦ}}=1,70$ ) [16], чтобы комплексообразующие группы были удалены друг от друга на 5–10 метиленовых фрагментов. В этом случае комплексообразование проходит более эффективно, т.к. не возникает стерических напряжений при образовании хелатных циклов [17]. Начальная скорость процесса составила  $17,1 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). Вхождение МГД в сополимер подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией.

На рис. 3 приведен ИК-спектр сополимера МГД:стирол. В спектре сополимера присутствует интенсивная полоса в области  $1728 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям дикарбонильной формы МГД. Полоса енольной формы, находящаяся в области  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ , маскируется полистирольными полосами. Наличие енольной формы в сополимере показали методом ЯМР-спектроскопии. Количество енольной формы составило  $\sim 60$  %.

На рис. 4 приведен ЯМР-спектр сополимера МГД:стирол, в котором положение енольного протона находится в области 15,4–15,8 м.д., что соответствует литературным данным [18]. Наличие двух типов енольных протонов (два максимума) говорит о наличии енол-енольной таутомерии [19].

Используя полученный макролиганд, комплексообразованием его с ацетатом кобальта (II) были синтезированы полимерные  $\beta$ -дикетонаты с Со(II) и Со(III) (рис. 5), представляющие собой порошки соответственно розового и зеленого цвета. Исследования значений приведенной вязкости полученных

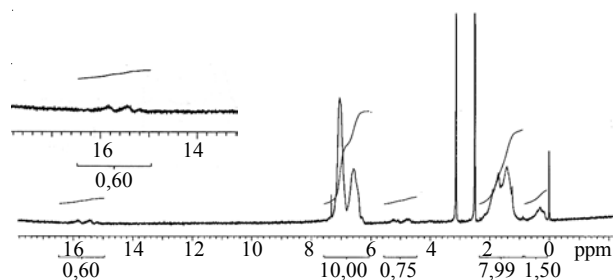


Рис. 4. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР сополимера МГД:стирол

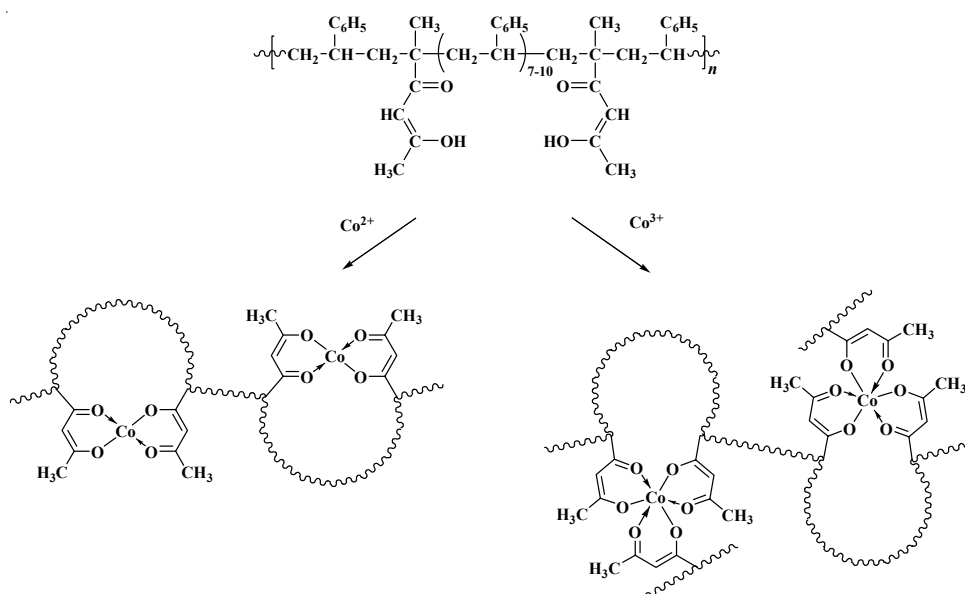


Рис. 5. Схема образования полимерных  $\beta$ -дикетонатов кобальта (II) (образец 2) и кобальта (III) (образец 3) методом комплексообразования

макрохелатов позволили сделать некоторые предположения об их структуре. Вязкость двухвалентного макрокомплекса составила 0,44 дл/г (при содержании металла  $\omega_{Co}=0,92\%$  мас.); она несколько уменьшилась по сравнению с вязкостью макролиганда (0,51 дл/г). Это говорит о том, что при образовании полимерных металлокомплексов с  $Co(II)$  преимущественно происходит взаимодействие между двумя хелатными группами одной макромолекулы (внутримолекулярная координация). При этом образуются петли небольших размеров, что приводит к снижению приведенной вязкости растворов таких полимеров [20], однако форма молекулы остается близкой к линейной.

Макрохелат, полученный при комплексообразовании макромолекул с  $Co(III)$ , имея близкое к  $Co(II)$  содержание металла ( $\omega_{Co}=1,1\%$  мас.), оказался частично сшитым, что указывает на процессы структурирования и соответствует сшивке нескольких полимерных цепей (межмолекулярная координация). Значит структура таких металлокомплексов будет иметь разветвления и будет более близка к образцу 1, полученному сополимеризацией, чем к образцу 2, полученному аналогичным способом.

Необходимо также отметить, что получение металлокомплексов с  $Co(III)$  возможно исключительно методом комплексообразования. Это связано с невозможностью получения мономерного МГД- $Co(III)$ , т.к. методика синтеза хелатов трехвалентного кобальта подразумевает кипячение соли  $Co(II)$  в присутствии перекисей и мономерного лиганда. В нашем случае лиганд является ненасыщенным соединением, а в таких условиях произойдет разрушение двойных связей, что в дальнейшем делает невозможным участие хелата как сомономера. Таким образом, метод

комплексообразования, в отличие от метода сополимеризации, не имеет ограничений, касающихся валентности металла.

Изучены ИК-спектры полученных образцов (рис. 6). В образцах 2 и 3 хелатные группы могут быть стерически недоступными и могут иметь полосы свободных  $\beta$ -дикетонных групп. На рис. 6 видно, что большинство полос металлокомплексов совпадают с полосами сополимера стирола с МГД-лигандом (рис. 3), но наблюдаются существенные отклонения в соотношениях интенсивностей этих полос. Кроме того, для образцов 2 и 3 появилась новая полоса около 1236 и 1263  $cm^{-1}$ , которая отсутствовала в спектре макролиганда. Вероятно, эта полоса может быть отнесена к валентным симметричным колебаниям  $C=C$  связи в металлохелатном цикле кобальта. В мономерном ацетилацетонате  $Co(III)$  она находится около 1281  $cm^{-1}$ , а в ацетилацетонате  $Co(II)$  при 1270  $cm^{-1}$  [21]. В образце

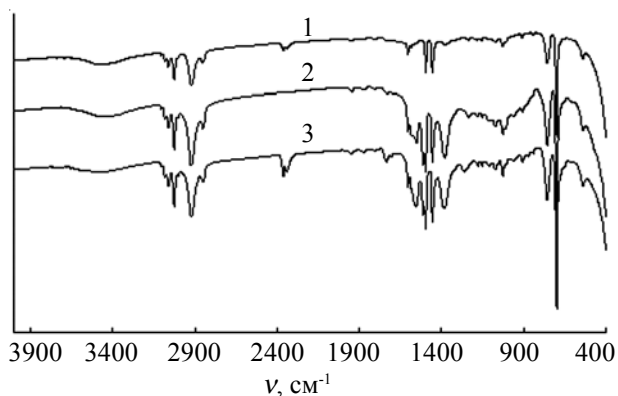


Рис. 6. ИК-спектры полимерных металлокомплексов (нумерация спектров соответствует нумерации образцов в тексте)

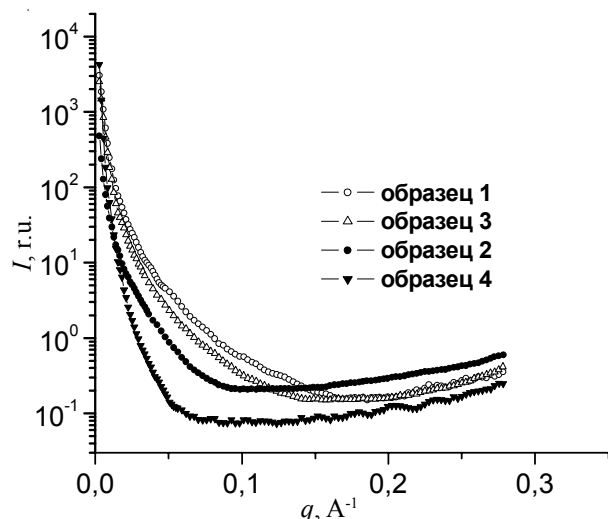


Рис. 7. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследуемых образцов

1 этой полосы нет. Интересно оценить также наличие полосы  $1728\text{ см}^{-1}$  в образце сополимера, которая была отнесена к валентным колебаниям карбонила в спектре сополимера МГД со стиролом. Оказалось, что эта полоса присутствует в образце 2 при  $1726\text{ см}^{-1}$  и в образце 3 при  $1733\text{ см}^{-1}$ , а в образце 1 такой полосы нет. Вероятно, наличие полосы свободного карбонила в образцах 2 и 3 свидетельствует о наличии карбонильных групп, не образовавших комплекс с металлом ввиду стерических препятствий. А образец 1 вообще не имеет свободных карбонильных групп ввиду иного способа его получения.

Метод малоугловой рентгеновской дифрактометрии дает информацию о морфологических особенностях полимерных молекул на уровне микрофазовых образований доменов, потому он был использован при исследовании образцов макрохелатов. На рис. 7 приведены зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского излучения от волнового вектора для образцов 1–3, представляющие собой макрохелаты, полученные разными способами, а также образец 4 – линейный полистирол, полученный радикальной полимеризацией в блоке в присутствии ПБ как инициатора.

Все полученные профили имеют диффузный

характер, что свидетельствует об отсутствии пространственной упорядоченности гетерогенных наноразмерных областей в исследуемых образцах. Сравнение профилей интенсивности показывает, что уже при введении минимального количества  $\beta$ -дикетонатных фрагментов появляется избыточное рассеяние, которое говорит о выделении в композитах агрегатов массово-фронтального типа с размерами от 6 до 100 нм. Фрагментами этих агрегатов являются привитые цепи и наличие сшивок в макромолекулах. Образец 1, полученный по методу сополимеризации, имеет большое количество прививок (разветвлений) [6, 22] и проявляет максимальную гетерогенность. Близким ему по гетерогенности является образец 3, полученный по методу комплексообразования с Со(III) и имеющий сшивки. Образец 2, содержащий Со(II), имеет значительно меньшую гетерогенность по сравнению с образцами 1 и 3 и близок по гетерогенности к линейному полистиролу, полученному в присутствии ПБ (образец 4). Таким образом, результаты малоугловой рентгеновской дифрактометрии подтверждают предположения о структуре макрохелатов, которые были получены в ходе определения кинетических и вязкостных характеристик.

#### Выводы

Получены металлополимеры, содержащие в цепи  $\beta$ -дикетонатные группы. Для синтеза использовали методы сополимеризации металломономера со стиролом и комплексообразования сополимерного лиганда с солью металла.

Показано, что метод комплексообразования может быть использован для получения хелатов кобальта (II), и кобальта (III). При этом, в случае двухвалентных металлов, образуются внутримолекулярные комплексы со структурой, близкой к линейной. Для трехвалентного кобальта характерно межмолекулярное комплексообразование с формированием сшитых структур. Макрохелаты, полученные по методу сополимеризации, имеют разветвленную структуру и близки по своей гетерогенности к макрокомплексам Со(III), синтезированным комплексообразованием. Полученные данные подтверждены результатами вискозиметрии, ИК-спектроскопии и методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии.

## Литература

1. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – С. 303.
2. Уфлянд И.Е., Вайнштейн Э.Ф., Помогайло А.Д. // Журн. общей химии. – 1991. – **61**, вып. 8. – С. 1790-1796.
3. Мамедова С.Ш., Гаджиева С.Р., Ханларов Т.Г. // Журн. неорг. химии. – 2008. – **53**, вып. 12. – С. 2098-2100.
4. Паутов В.Д., Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 2. – С. 299-308.
5. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 9. – С. 1573-1578.
6. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 5. – С. 31-34.
7. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В.,

- Бербат Т.И. // Журн. общей химии. – 2008. – **78**, вып.7. – С. 1163-11167.
8. Волошановский И.С., Зинченко О.Ю., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. // Вісник Одеськ. ун-ту. Хімія.- 2011.- **16**, вип. 4. – С. 50-56.
9. Teysse Ph., Smets S. // Makromol. Chem. – 1958. – **26**, N 3. – P. 245-251.
10. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А. // Укр. хим. журн. – 2001. – **67**, № 5. – С. 5-10.
11. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем.-Киев: Наук. думка, 1982.-296 с.
12. Vonk C.G. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. Geleen, DSM. -1974. – 84 p.
13. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 1. – С. 76-81.
14. Бемфорд К. // Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. – М.: Мир, 1977. – С. 67-136.
15. Шевченко О.В., Бербат Т.И., Буренкова Е.В., Захария А.Н. // Вісник Одеськ. ун-ту. Хімія.- 2006.- **11**, вип. 1-2. - С. 106-111.
16. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф., Милевская И.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1977. – **19**, № 4. – С. 861-866.
17. Давыдова С.Л., Барабанов В.А. Имобилизованные  $\beta$ -дикетоны и их комплексы. / В сб. Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов. – М.: Наука. – 1985. – 271 с.
18. Волошановский И.С. Функциональные полимеры на основе  $\beta$ -дикетонов и порфиринов: Дис. ... докт. хим. наук. – Одесса, 2001. – 300 с.
19. Кольцов А.И., Игнатъев Ю.А., Копейкин В.В. // Журн. орг. химии. – 1976. – **12**, № 9. – С. 2036-2037.
20. Артемов А.В., Вайнштейн Э.Ф. // Российский хим. журн. - 1998. - **XLII**, № 3.- С. 78-84.
21. Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И. и др. // Координационная химия. – 1984. – **10**, вып.4. – С. 459-465.
22. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. // Журн. прикл. химии. – 2010. – **83**, вып. 2. – С. 303-307.

Поступила в редакцию 7 ноября 2011 г.

## Залежність структурних особливостей полімерних $\beta$ -дикетонатів кобальту від способу їх отримання

О.В. Шевченко<sup>1</sup>, І.С. Волошановський<sup>1</sup>, Ю.П. Гомза<sup>2</sup>, К.В. Буренкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

2, вул. Дворянська, Одеса, 65082, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Методами комплексоутворення і кополімеризації синтезовані полімери, які містять у ланцюзі фрагменти  $\beta$ -дикетонату кобальту. Показано, що металополімери з Co(III) можна отримати виключно за методом комплексоутворення, при цьому макрохелати матимуть розгалужену структуру і будуть подібними за будовою до металополімерів, отриманих кополімеризацією. Для макрохелатів з Co(II), отриманих за допомогою комплексоутворення, характерна лінійна будова. Вона схожа на структуру полістиролу, отриманого при використанні пероксиду бензоїлу як ініціатора.*

**Ключові слова:** полімерні  $\beta$ -дикетонати, макрохелати, кополімеризація, комплексоутворення.

## Dependence of structural features of the polymeric cobalt $\beta$ -diketonates on the method of their synthesis

O.V. Shevchenko<sup>1</sup>, I.S. Voloshanovsky<sup>1</sup>, Yu.P. Gomza<sup>2</sup>, K.V. Burenkova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Odessa National I.I.Mechnikov University

2, Dvoryanskaya str., Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*Polymers containing fragments of cobalt  $\beta$ -diketonates in the chain were obtained by two methods: complex formation and copolymerization. It is shown, that the synthesis of metal polymers with Co(III) is only possible by the method of complex formation, thus macrochelates have branched structure and are similar in the structure with metal polymers synthesized by copolymerization. Obtained by complex formation macrochelates with Co(II) are characterized by linear structure which is similar to the structure of polystyrene prepared by using of radical initiator – benzoyl peroxide.*

**Keywords:** polymeric  $\beta$ -diketones, macrochelates, copolymerization, formation of complexes.