

На правах рукописи

Рашитова Гульназ Венеровна



**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ
И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**



Специальность 02 00 03 – «Органическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2007

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Пузин Юрий Иванович

Официальные оппоненты доктор химических наук
Ахметвалеев Ринат Рауфович,
кандидат химических наук
Смольникова Татьяна Васильевна

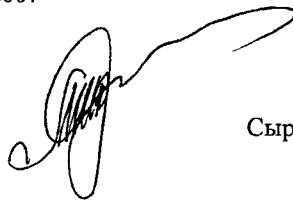
Ведущая организация Институт органической химии
Уфимского научного центра
Российской академии наук

Защита состоится «13» ноября 2007 года в 15-00 на заседании диссертационного совета Д 212 289 01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу 450062, Республика Башкортостан, г Уфа, ул Космонавтов, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета

Автореферат разослан «10» октября 2007

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сыркин А М

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Соединения перекисной природы благодаря высокой реакционной способности нашли широкое применение в различных химических процессах. Особое значение пероксиды приобрели вследствие их особенности разлагаться с образованием свободных радикалов, которые обеспечивают протекание разнообразных химических реакций.

В последние годы интерес к пероксидам возрос вследствие открытия целого ряда иницирующих систем, способных эффективно генерировать свободные и (или) комплексно-связанные радикалы в результате взаимодействия с другими веществами. Исследования в этой области выявили возможности влияния на активность частиц радикальной природы, время их жизни и, как следствие, воздействия на их реакционную способность. В качестве соединений, влияющих не только на параметры распада пероксида, но и на дальнейшие превращения образующегося радикала, например, на его присоединение к виниловым мономерам в ходе полимеризации, активно изучаются системы пероксиды – металлорганические соединения. Использование таких систем позволяет воздействовать на реакционную способность радикалов и реагентов, давая, таким образом, возможность регулировать радикальные процессы. Так, применение иницирующих систем, содержащих пероксиды и металлоцены, позволило многократно ускорить процесс генерирования радикалов. При этом оказалось, что присутствие некоторых металлорганических соединений влияет и на стереохимию роста макрорадикалов: они, как правило, обогащаются последовательностями синдио-тактического строения.

Исследования, касающиеся взаимодействия хелатных комплексов металлов с пероксидами, носят, большей частью, отрывочный характер. Отсутствие систематических данных не позволяет сформировать четкие представления об особенностях взаимодействия ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов с диацил/ароил/пероксидами, а также о связи строения этих соединений с микроструктурой растущих макрорадикалов. В связи с этим актуальным представляется исследование взаимодействия ацетилацетонатов переходных металлов с пероксидом бензоила – одним из наиболее распространенных инициаторов радикальных процессов, а также изучение процесса образования радикалов.

Цель работы. Исследование особенностей взаимодействия ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов с пероксидом бензоила, а также особенностей образования радикалов в их присутствии. В соответствии с поставленной целью целесообразно решить следующие задачи:

- изучение взаимодействия пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов,
- определение кинетических параметров взаимодействия,
- идентификация продуктов реакции,

- изучение кинетических закономерностей и определение характеристик генерирования радикалов с участием систем пероксид бензоила – ацетилацетон и ацетилацетонаты переходных металлов,

- выяснение особенностей реакции развития цепи.

Научная новизна. Исследовано взаимодействие пероксида бензоила с ацетилацетоном и его металлокомплексами. Определены кинетические характеристики процесса. Показано, что в присутствии исследованных соединений распад пероксида бензоила многократно усиливается.

Выделены основные продукты разложения пероксида бензоила в присутствии ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов. Обнаружено, что в случае ацетилацетона образуется бензойная кислота, а при реакции с его комплексами – фенилбензоат.

Прослежена связь строения соединения с его влиянием на кинетические характеристики реакции разложения пероксида и образование основных продуктов реакции. Показано, что процесс протекает по радикальному механизму.

Впервые обнаружено, что в присутствии пероксида бензоила происходит нарушение кето-енольного равновесия ацетилацетона в сторону накопления кето-формы.

Впервые установлено, что взаимодействие ацетилацетонатов переходных металлов с пероксидом бензоила протекает с участием атомов металла и карбонильной группы пероксида.

Изучены кинетические закономерности процесса генерирования радикалов при взаимодействии ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов с пероксидом бензоила на примере иницирования радикальной полимеризации метилметакрилата. Показано, что в присутствии исследованных соединений скорость процесса существенно растет.

Впервые изучена микроструктура полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии исследованных соединений. Обнаружено, что он обогащен последовательностями синдио-тактического строения, а изотактические триады в нем содержатся в незначительном количестве.

Практическая значимость. Показана пригодность реакций пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов для генерирования радикальных процессов в неводных средах, например, для осуществления радикальной полимеризации виниловых соединений. Их использование позволяет понизить температуру процесса, проводить его в регулируемом режиме и способствует синтезу молекул регулярной структуры.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на 56-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Химическая секция (Уфа, 2005), 56-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Региональная межвузовская научно-техническая секция. «Промышленность Экология. Безопасность» (Уфа, 2005); IV INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2005), XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и

экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006), VII Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2006), XIX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2006), Третьей Всероссийской научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)» (Уфа, 2006), V юбилейной Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2006), Международной конференции по химической технологии (Москва, 2007), VIII Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007)

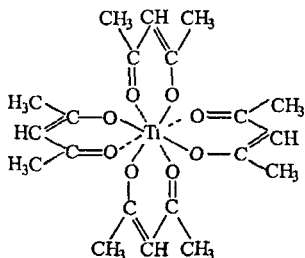
Публикации. По материалам работы опубликовано 2 статьи и тезисы 11 докладов

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 105 страницах, содержит 11 таблиц, 28 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы (160 ссылок)

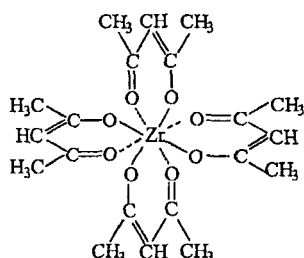
Основное содержание работы

1 Взаимодействие пероксида бензоила с ацетилацетоном и его хелатными соединениями

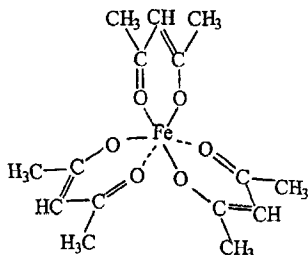
В связи с тем, что о взаимодействии диацилпероксидов с хелатными соединениями ацетилацетона нет достоверной информации, нами предпринята попытка исследовать это взаимодействие. Ацетилацетонаты переходных металлов представляют собой комплексные соединения, где в качестве лиганда выступают фрагменты ацетилацетона



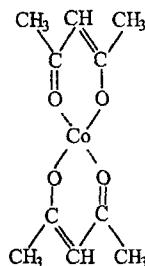
тетраakis-(ацетилацетонато)титан (IV)



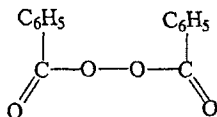
тетраakis-(ацетилацетонато)цирконий (IV)



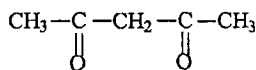
трис-(ацетилацетонато)железо (III)



Бис-(ацетилацетонато)кобальт (II)



Пероксид бензоила



Ацетилацетон

Эти соединения, с одной стороны, под действием внешних факторов способны разлагаться с образованием свободных ацетилацетонатных радикалов, с другой стороны, могут выступать в качестве катализаторов распада радикальных инициаторов. Таким образом, можно ожидать, что в результате взаимодействия комплексных соединений ацетилацетона с пероксидом бензоила будет происходить образование свободных радикалов разной природы.

1.1 Влияние ацетилацетона и его комплексных соединений на кинетические параметры распада пероксида бензоила

Пероксид бензоила (ПБ) при нагревании до 50-70 °С практически не подвергается распаду.

Мы проследили за распадом пероксида бензоила во времени при разных температурах по изменению интенсивности полосы поглощения COO – групп пероксида в ИК-спектре. После смешивания растворов реагентов в ИК-спектрах смеси пероксида бензоила и ацетилацетона появляются три новые полосы при 1696, 1730, 1737 см⁻¹. Первая из них относится к поглощению группы бензойной кислоты, а вторая и третья, находящиеся в интервале 1720-1740 см⁻¹, соответствуют поглощению карбонильных группировок, вероятно входящих в состав промежуточных комплексов.

Введение ацетилацетона и его металлокомплексов существенно увеличивают скорость разложения пероксида бензоила (таблица 1). Наибольшая начальная скорость разложения ПБ под действием ацетилацетона и его производных наблюдается в случае Co(Acac)₂ (таблица 1), что, вероятно,

связано с координационно-ненасыщенным состоянием двухвалентного кобальта в комплексе.

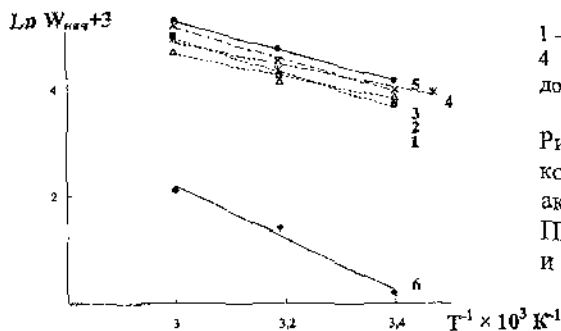
Таблица 1 – Кинетические характеристики реакции разложения ПБ (0,01 моль/л) в присутствии ацетилацетона и его металлокомплексов ($[M(Асас)_x] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л)

$M(Асас)_x$	Начальная W при 20 °С; $\times 10^3$, моль/(л \times мин)	Начальная W при 40 °С; $\times 10^3$, моль/(л \times мин)	Начальная W при 60 °С; $\times 10^3$, моль/(л \times мин)	Константа скорости; $\times 10^4$, л/(моль \times мин)	Энергия активации $kДж/моль$
Без добавок	0,06	0,2	0,5	0,31**	92 \pm 0,5
Асас	2	3,5	7,4	2,8	62 \pm 0,5
Ti(Асас) ₄	2,4	3,2	5,6	5,1	40 \pm 1,5
Zr(Асас) ₄	2,7	4,7	9,1	5,8	58 \pm 1,0
Fe(Асас) ₃	2,6*	3,9	7,2	1,8	40 \pm 1,5
Co(Асас) ₂	3,2	5,8	10	3,2	48 \pm 1,0

* Начальная скорость при 15 °С

** Константа скорости для разложения ПБ без добавок, мин⁻¹

По логарифмической зависимости начальной скорости разложения ПБ от обратной температуры были рассчитаны значения энергии активации (рисунок 1, таблица 1). Энергия активации разложения ПБ в присутствии ацетилацетона и его металлокомплексов почти вдвое меньше, чем в отсутствии ацетилацетонатов.



1 – Асас; 2 – Ti(Асас)₄; 3 – Zr(Асас)₄; 4 – Fe(Асас)₃; 5 – Co(Асас)₂; 6 – без добавок

Рисунок 1 – Определение константы скорости и энергии активации реакции разложения ПБ в присутствии ацетилацетона и его производных

1.2 Продукты распада пероксида бензоила в присутствии ацетилацетона и его комплексных соединений

В ходе исследования разложения ПБ под действием хелатов оказалось, что в случае ацетилацетона происходит образование бензойной кислоты, а в присутствии ацетилацетонатов переходных металлов основным продуктом является фенилбензоат. Остальные продукты разложения, к сожалению, выявить не удалось из-за высокой степени осмоления реакционной массы.

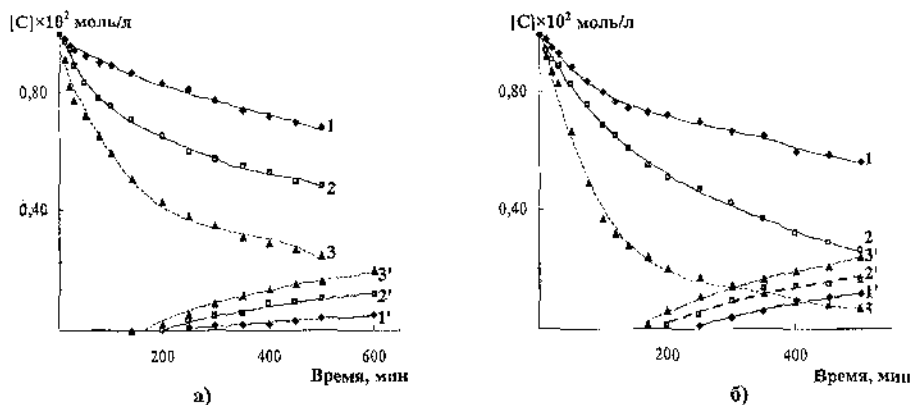
Идентификацию полученных продуктов производили известными методами химического анализа, результаты представлены в таблице 2. Очевидно, что эти продукты, обнаруживаемые при разложении ПБ, возникают за счет рекомбинации или цепных процессов, включающих атаку на пероксигруппу.

Таблица 2 – Свойства продуктов реакции ПБ с ацетилацетоном и с ацетилацетонатами переходных металлов

	Фенилбензоат		Бензойная кислота	
	Определено	Лит. данные	Определено	Лит. данные
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	71	71	120	122,4
ИК – спектры, см^{-1}	1740	1735	1696	1700
Молекулярная масса*	204	198	120	122
ПМР – спектры, δ м. д.	7,4 – 8,2 /м/	7,2-8,4 /м/	7,2-8,4 /м/; 13,0 /с/	7,2-8, 4 /м/; 13,0 /с/

* Молекулярная масса определена методом криоскопии в бензоле.

Повышение температуры способствует увеличению скорости образования и выхода продуктов разложения (рисунок 2).



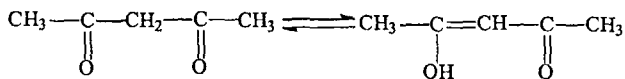
а) в присутствии ацетилацетона: 1-3 – пероксид бензоила; 1'-3' – бензойная кислота; 1, 1' – 20 °С; 2, 2' – 40 °С; 3, 3' – 60 °С;

б) в присутствии ацетилацетоната титана: 1-3 – пероксид бензоила; 1'-3' – фенилбензоат; 1, 1' – 20 °С; 2, 2' – 40 °С; 3, 3' – 60 °С

Рисунок 2 – Кинетические зависимости распада ПБ ($[PB]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л) и образования продуктов разложения в присутствии $M(Asac)_x$ ($[M(Asac)_x]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л). Растворитель CCl_4

1.3 О механизме взаимодействия пероксида бензоила с ацетилацетоном и его производными

Известно, что для ацетилацетона и его растворов характерно кето-енольное равновесие:



Более того, содержание енольной формы достигает 85 % в чистом ацетилацетоне. Обе формы имеют характеристические полосы поглощения в ЯМР ^1H спектре (рисунок 3)

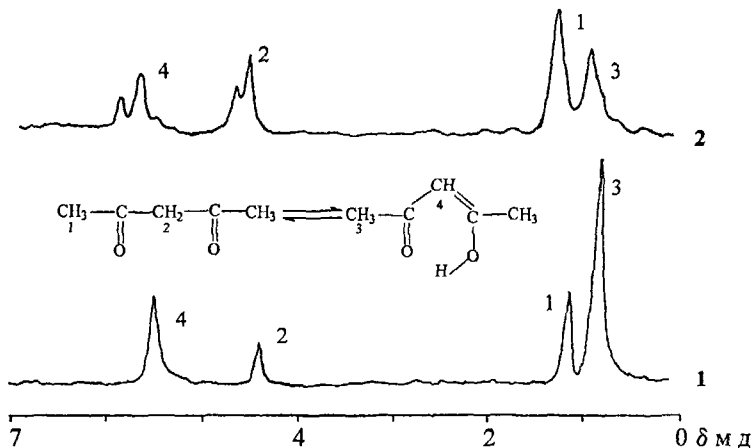


Рисунок 3 – Спектр ЯМР ^1H ацетилацетона (1) и его смеси с пероксидом бензоила (2) ($[\text{Acas}]_0$ $[\text{ГБ}]_0 = 1$, 1×10^{-2} моль/л) Растворитель CCl_4 , $T = 20^\circ\text{C}$

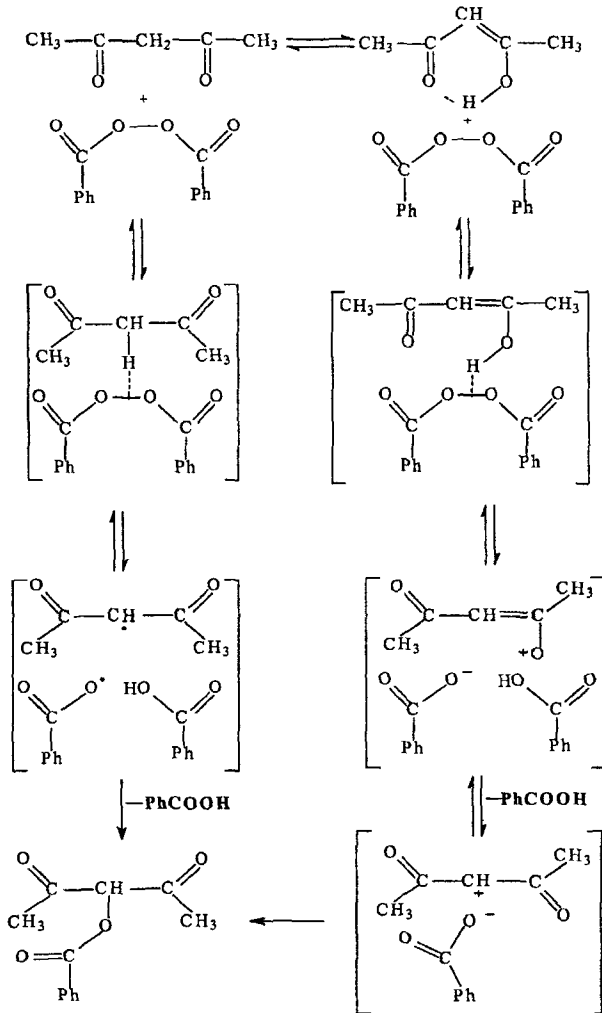
После добавления к раствору ацетилацетона раствора пероксида бензоила в спектре происходят заметные изменения (рисунок 3). Во-первых, меняется соотношение двух форм ацетилацетона: содержание енольной формы снижается, а кето-формы, наоборот, растут. Происходит перераспределение интенсивности сигналов метильных групп соединения, сопровождающееся некоторым уширением сигнала CH_3 – группы енольной формы. Во-вторых, сильно уменьшается интенсивность сигнала атома водорода, связанного с двойной связью енольной формы, в-третьих, усиливается сигнал протонов – CH_2 – группы. Все отмеченные изменения в спектре свидетельствуют о том, что в присутствии пероксида бензоила происходит существенное нарушение кето – енольного равновесия в пользу кетонной формы.

Более того, в спектре смеси появляются новые сигналы со значениями химического сдвига 5,7 и 4,6 мд.

Преобладание енольной формы ацетилацетона во многом связано с дополнительной ее стабилизацией за счет формирования внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной и карбонильной группой. Очевидно, в присутствии пероксида бензоила эта водородная связь разрушается.

Появление новых сигналов, связанных с протонами метиленовой группы, свидетельствуют о том, что именно они непосредственно участвуют во взаимодействии с пероксидом бензоила. При этом в процесс вовлекаются протоны как енольной, так и кетонной формы.

Таким образом, общая схема взаимодействия пероксида бензоила с ацетилацетоном может быть представлена следующим образом:



К сожалению, выделить другие продукты реакции, в том числе бензоилокси – замещенный ацетилацетон, не удалось из-за сильного осмоления

реакционной массы. Однако в пользу образования промежуточных частиц свидетельствует участие продуктов разложения ПБ в иницировании радикальных процессов (см раздел 2)

За взаимодействием ацетилацетонатов переходных металлов с пероксидом бензоила мы пытались проследить с помощью ИК и ЯМР ^1H спектроскопии

В спектрах ЯМР ^1H растворов ацетилацетонатов после добавления раствора ПБ не наблюдается заметных изменений сигналов атома водорода CH_3 – (1,2 м д) или CH – групп (4,8 м д) ацетилацетоновой части соединений. Это может быть связано с их удаленностью от центров взаимодействия. Видимо, образование промежуточных комплексов ацетилацетонатов с пероксидом бензоила осуществляется за счет взаимодействия атомов металла и кислорода пероксида.

В ИК – спектре смеси ПБ с ацетилацетонатом циркония (рисунок 4) полоса поглощения карбонильной группы пероксида при 560 см^{-1} смещается $\approx 8\text{ см}^{-1}$, причем появляется новая полоса поглощения рядом с полосой связи $\text{M} - \text{O}$ (475 см^{-1}) с максимумом поглощения при 452 см^{-1} . Видимо, взаимодействие протекает с участием атома циркония и карбонильных групп пероксида. В случае других ацетилацетонатов металлов изменения в ИК – спектрах их смеси с ПБ похожи.

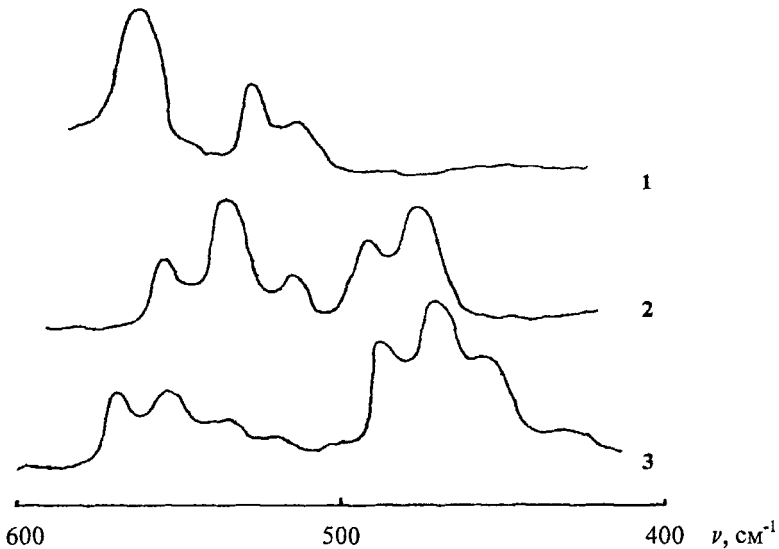
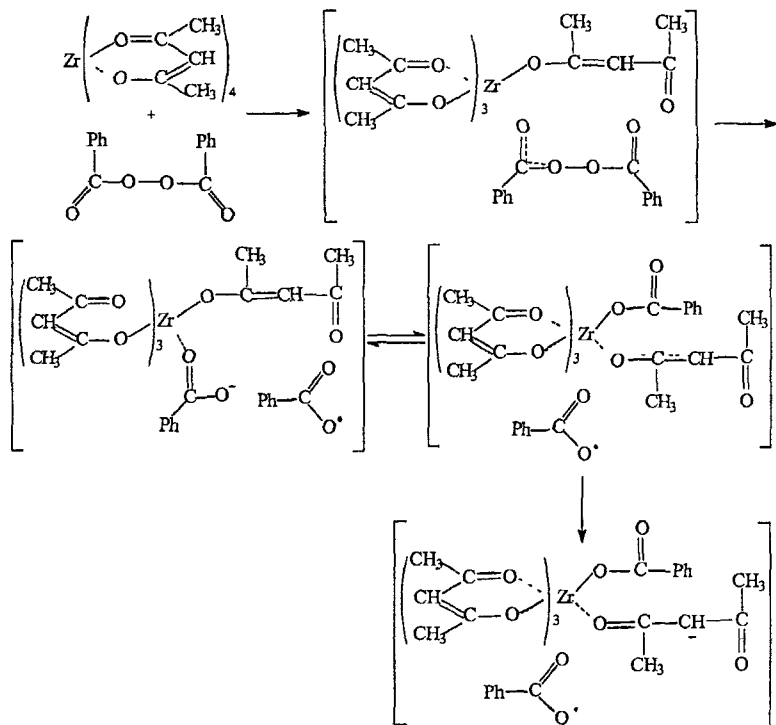
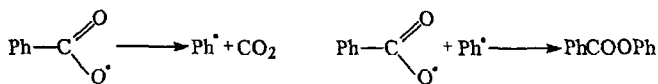


Рисунок 4 – ИК – спектр раствора 1×10^{-2} моль/л пероксида бензоила (1), раствора 1×10^{-2} моль/л циркония ацетилацетоната (2) и их эквимольной смеси (3). Растворитель CCl_4 , $T = 20^\circ\text{C}$

Разложение пероксида бензоила индуцируется за счет образования координационной связи между атомом циркония и карбонильной группой пероксида бензоила и, поскольку ацетилацетонат циркония является координационно-насыщенным соединением, то, вероятно, эта связь осуществляется за счет ослабления и дальнейшего разрыва координационной связи ацетилацетонатного лиганда. Таким образом, схему взаимодействия можно представить следующим образом.



Образование фенолбензоата, о котором говорилось ранее, обусловлено дальнейшими превращениями бензоатных радикалов



Как и в случае ацетилацетона, выделение других продуктов разложения не представилось возможным из-за сильного осмеления реакционной среды

2 Генерирование радикалов в ходе реакции пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов

Уже отмечалось, что в ходе взаимодействия пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов образуются неустойчивые продукты, осмоляющиеся при попытке их термического или хроматографического разделения. Это позволяет предположить, что взаимодействие протекает по радикальному механизму

Наиболее подходящим объектом для изучения процесса генерирования и потребления радикалов нам представляется, среди прочих, процесс радикальной полимеризации. Он достаточно хорошо изучен, часто используется в качестве модельного при изучении влияния различных веществ-добавок на радикальные процессы. Полученные результаты имеют также практическое значение, так как полиметилметакрилат производится в промышленных масштабах. Поэтому мы провели исследование процесса радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии исследуемых нами соединений.

Введение в реакционную систему пероксида бензоила, ацетилацетона или его комплексных производных приводит к существенному изменению начальной скорости и средней степени полимеризации ММА (таблица 3)

Таблица 3 – Начальная скорость и средневязкостная степень полимеризации ММА при 30°C в присутствии ацетилацетонатов $[\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Производные ацетилацетона	$[\text{M}(\text{Acac})_x] \times 10^3$ моль/л	$W_0 \times 10^3$ моль/(л × мин)	$P_n \times 10^{-3}$
Без добавки	-	0,33	25,4
Acac	0,25	1,3	24,2
	0,5	2,1	20,5
	1,0	3,8	16,3
$\text{Ti}(\text{Acac})_4$	0,25	2,4	17,9
	0,5	4,9	12,4
	1,0	6,5	9,6
$\text{Zr}(\text{Acac})_4$	0,25	1,6	19,6
	0,5	3,7	16,3
	1,0	4,4	12,5
$\text{Fe}(\text{Acac})_3$	0,3	2,1	17,5
	0,5	3,5	16,1
	1,0	3,9	14,9
$\text{Co}(\text{Acac})_2$	0,3	1,9	16,7
	0,5	3,6	10,6
	1,0	5,8	7,4

Наибольшее ускорение процесса наблюдается в присутствии $\text{Ti}(\text{Acac})_4$ при соотношении $[\text{Ti}(\text{Acac})_4] [\text{ПБ}] = 1 : 1$. Такое поведение ацетилацетоната

титана по сравнению с другими ацетилацетонатами может быть связано с его высокой реакционной способностью по отношению к пероксиду, к тому же присутствие полярного метилметакрилата, вероятно, оказывает влияние на координационно-связанный комплекс

При росте температуры процесса на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость также увеличивается (таблица 4), при этом в присутствии ацетилацетона рост скорости не столь значителен, как в случае его производных

Подобное изменение скорости генерирования радикалов присуще иницирующим системам, содержащим перекисные соединения как совместно с ацетилацетонатами переходных металлов, так и с металлоценовыми соединениями

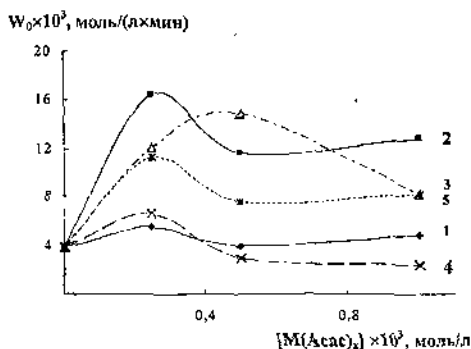
Таблица 4 – Начальная скорость и средневязкостная степень полимеризации ММА при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии ацетилацетонатов $[\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Производные ацетилацетона	$[\text{M}(\text{Acac})_x] \times 10^3$ моль/л	$W_0 \times 10^3$ моль/(л × мин)	$P_{\eta} \times 10^{-3}$
Без добавки	-	2,8	22,4
Acac	0,25	3,2	20,2
	0,5	3,4	16,5
	1,0	4,1	12,0
$\text{Tl}(\text{Acac})_4$	0,25	7,3	7,8
	0,5	10,5	6,9
	1,0	11,6	5,7
$\text{Zr}(\text{Acac})_4$	0,25	6,7	6,8
	0,5	8,2	6,1
	1,0	10,0	5,8
$\text{Fe}(\text{Acac})_3$	0,3	5,1	10,4
	0,5	6,5	9,1
	1,0	6,9	8,8
$\text{Co}(\text{Acac})_2$	0,3	6,2	9,7
	0,5	8,8	6,8
	1,0	9,7	4,7

Увеличение концентрации ацетилацетона и его металлокомплексов в интервале температур $30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается значительным понижением средней молекулярной массы макромолекул (таблицы 3, 4) Вероятно, это связано с увеличением числа иницирующих процесс радикалов за счет того, что ацетилацетонаты способствуют разложению пероксида

В присутствии ацетилацетона снижение средней молекулярной массы менее выражено, чем в присутствии его металлокомплексов Причиной этого, вероятно, является неметаллическая природа в молекуле ацетилацетона и принципиально другой характер его взаимодействия с пероксидом

Вид зависимостей скорости полимеризации от концентрации ацетилацетонатов претерпевает существенные изменения при температуре процесса $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 5)



1 – Acac; 2 – Ti(AcAc)₄; 3 – Zr(AcAc)₄;
4 – Fe(AcAc)₃; 5 – Co(AcAc)₂

Рисунок 5 – Зависимость начальной скорости полимеризации W_0 ($[ПБ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) от концентрации ацетилацетонатов в исходной смеси при полимеризации MMA. $T = 60^\circ\text{C}$

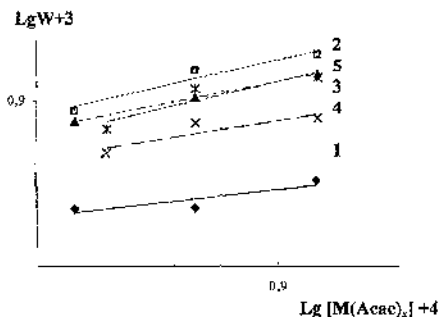
Наибольшее ускорение наблюдается в области малых конверсий MMA (примерно до 3–4%), а затем скорость снижается, и процесс протекает со скоростью несколько меньшей, чем начальная (рисунок 5). Такая зависимость характерна и для азотсодержащих иницирующих систем с пероксидами, что также свидетельствует о формировании иницирующих систем в присутствии ацетилацетонатов.

Необходимо отметить, что характер воздействия ацетилацетона и его металлокомплексов на распад пероксида бензоила во многом сходен. Более того, влияние ацетилацетонатов, содержащих титан, кобальт и, отчасти, железо, похоже на влияние ацетилацетона, не содержащего атома металла (рисунок 5). Видимо, важную роль во взаимодействии с пероксидом играет при данной температуре ацетилацетонатный "каркас" соединений.

Поведение ацетилацетоната циркония в радикальной полимеризации MMA при температуре 60°C отличается от других соединений. В его присутствии рост скорости полимеризации наблюдается до соотношения $[Zr(AcAc)_4] : [ПБ] = 1:2$, а затем постепенно уменьшается. Вероятно, особенность взаимодействия этого соединения с другими компонентами иницирующей системы связано с тем, что у атома циркония происходит лигандный обмен одного карбонильного соединения (ацетилацетон) другим (пероксид бензоила).

Молекулярная масса макромолекул в этом случае резко снижается до соотношения $[M(AcAc)_n] : [ПБ] = 1:3$. Далее для соединений Acac, Ti(AcAc)₄, Zr(AcAc)₄ снижение сменяется незначительным ее повышением. По всей видимости, это может быть связано с образованием устойчивых комплексов ПБ с $M(AcAc)_n$, в результате чего часть пероксида не участвует в иницировании.

Линейные логарифмические зависимости скорости полимеризации MMA от концентрации инициатора при постоянной концентрации мономере в интервале температур $30 - 60^\circ\text{C}$ (рисунок 6) позволяют рассчитать порядок реакции по ацетилацетону и ацетилацетонатам переходных металлов. Их значения представлены в таблице 5.



1 - Acac; 2 - Ti(Acac)₄; 3 - Zr(Acac)₄;
4 - Fe(Acac)₃; 5 - Co(Acac)₂

Рисунок 6 - Логарифмическая зависимость начальной скорости полимеризации W_0 ($[ПБ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) от концентрации $M(AcAc)_x$ в исходной смеси при полимеризации MMA. $T = 40^\circ C$

Таблица 5 - Кинетические характеристики полимеризации MMA в присутствии ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов ($[ПБ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л)

$M(AcAc)_x$	Порядок полимеризации по $M(AcAc)_x$			Энергия активации, кДж/моль	Константа скорости, 10^3 л ² /(моль ² ×мин)
	30 °C	40 °C	60 °C		
Acac	0,79	0,17	0,27	43±1	5,27
Ti(Acac) ₄	0,71	0,34	0,17	48±1	5,93
Zr(Acac) ₄	0,73	0,28	0,26	31±1	4,88
Fe(Acac) ₃	0,47	0,24	0,63	51±0,5	6,64
Co(Acac) ₂	0,87	0,34	0,24	30±0,5	4,36
Без добавок	0,5*			64±0,5	5,12**

* Порядок по ПБ в отсутствии ацетилацетона и его металлокомплексов.

** Для полимеризации без добавок в присутствии ПБ. л/(моль×мин).

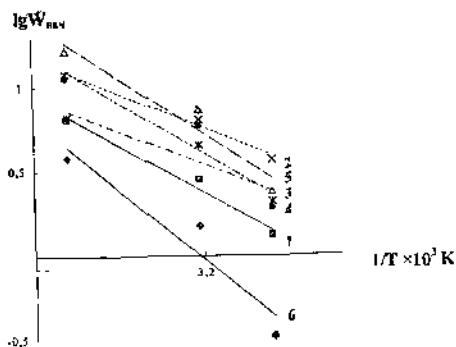
Значение порядка по пероксиду бензоила составило 0,3-0,4 во всем исследованном интервале температур. На основании того, что суммарный порядок меньше 1 и близок к 0,5, можно заключить, что процесс протекает по радикальному механизму с квадратичным обрывом цепей.

По логарифмической зависимости начальной скорости процесса от обратной температуры были рассчитаны значения энергии активации полимеризации метилметакрилата (рисунок 7, таблица 5).

Присутствие ацетилацетона и его металлокомплексов значительно снижает энергию активации в отличие от значения энергии активации при отсутствии ацетилацетонатов. При этом энергия активации в присутствии некоторых ацетилацетонатов меньше 40 кДж/моль, что является еще одним подтверждением протекания процесса с образованием свободных радикалов.

Поведение соединения железа существенно отличается от поведения других ацетилацетонатов, возможно, в этом случае образуется более устойчивый промежуточный комплекс, к тому же реакционная активность

этого соединения по сравнению с другими ацетилацетонатами не столь значительна.



1 - Acac ; 2 - $\text{Ti}(\text{Acac})_3$; 3 - $\text{Zr}(\text{Acac})_4$;
4 - $\text{Fe}(\text{Acac})_3$; 5 - $\text{Co}(\text{Acac})_2$; 6 - без добавок

Рисунок 7 - Определение энергии активации полимеризации в присутствии ПБ (1×10^{-3} моль/л) и ацетилацетонатов при $[\text{M}(\text{Acac})_n] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

В случае ацетилацетоната кобальта пониженное значение энергии активации и константы скорости по сравнению с другими соединениями объясняется его координационно-ненасыщенным состоянием.

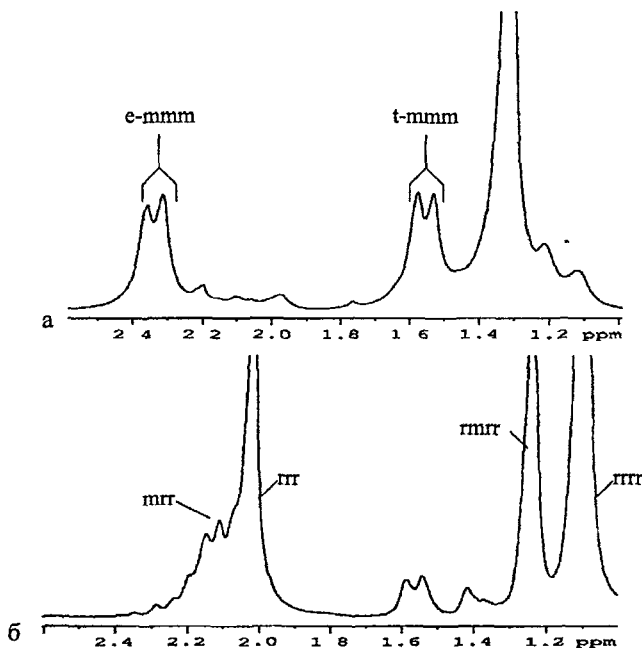
3 Особенности реакции роста цепей в присутствии ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов

При иницировании радикальных реакций различными системами, как правило, закономерности процессов существенно отличаются, так как характер взаимодействия веществ друг с другом является специфическим и, как правило, сложным. Направление реакции, преобладание той или иной ее стадии, определяется как соотношением концентраций веществ, природой среды, так и условиями проведения процесса. Главным преимуществом этих систем перед другими инициаторами радикальных процессов является снижение энергии активации образования свободных радикалов. К тому же, меняя соотношение и природу веществ-компонентов, можно регулировать скорость иницирования и приводить процесс в широкий температурный интервал, расширяя его, прежде всего, в область пониженных температур.

Учитывая, что строение последних формируется на стадии роста цепей и существенно зависит от строения и активности как первичных радикалов, так и, особенно, радикалов роста, представлялось важным исследовать строение макромолекул, синтезируемых в присутствии исследуемых соединений. Прежде всего, был определен триадный состав молекул полиметилметакрилата.

Определение триадного состава производили по интенсивности сигнала соответствующих протонов в спектрах ЯМР ^1H . Сравнение ЯМР ^1H спектров полимеров, полученных в присутствии ацетилацетоната железа и пероксида бензола, со спектрами изотактического ПММА, синтезированного в

присутствии катализатора фенолмагнийбромида, показало, что содержание изотактических триад в полимере крайне незначительно (рисунок 8)



а – изотактический ПММА, синтезированный в присутствии фенолмагнийбромида,
б – ПММА, полученный в присутствии Pb (1×10^{-3} моль/л) и $Fe(Asac)_3$ (1×10^{-3} моль/л)

Рисунок 8 – ЯМР 1H спектры полиметилметакрилата Условия регистрации спектров монохлорбензол с добавлением C_6D_6 , 293 К

Сигналы изотактических последовательностей в спектре полученного полимера, относящихся к протонам CH_2 – группы (дуплет трео-протонов 1,60 и 1,64 м д и эритро-протонов 2,37 и 2,41 м д) практически отсутствуют. При этом наблюдается значительное содержание синдиотактических последовательностей, о чем свидетельствуют сигналы CH_3 – групп последовательностей rrr (1,16 м д) и rrrr (1,28 м д) и сигналы протонов CH_2 – групп триад строения rr (2,02 м д) и mrr (2,10 м д)

Синтезированный нами ПММА имеет преимущественно синдиотактическое строение, наибольшее содержание которого составляет 75,5 % (таблица 6). С повышением концентрации ацетилацетонатов наблюдается увеличение как синдио- так и изо-триад, но в случае последних оно не столь значительно. Повышение температуры ведет к увеличению

образования гетеро- и изо- последовательностей, при этом содержание синдио-триад уменьшается

Таблица 6 – Микроструктура ПММА, полученного при 30°C в присутствии $M(Asac)_x$, $[ПБ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л (1×10^{-3} моль/л)

$M(Asac)_x$	$[M(Asac)_x] \times 10^3$ моль/л	Содержание триад, %		
		синдио-	гетеро-	изо-
Без добавок	0	66,0	34,0	следы
Asac	0,25	68,5	31,5	следы
	0,5	71,5	27,5	1,0
	1	73,0	26,0	1,0
$Ti(Asac)_4$	0,25	69,5	29,5	1,0
	0,5	73,0	24,0	2,5
	1	74,5	21,0	4,5
$Zr(Asac)_4$	0,25	74,5	29,0	2,5
	0,5	70,0	25,5	4,5
	1	71,5	22,5	6,0
$Fe(Asac)_3$	0,3	69,5	30,5	следы
	0,5	72,5	24,0	1,5
	1	75,5	22,5	2,0
$Co(Asac)_2$	0,3	66,5	31,0	2,5
	0,5	69,0	27,0	4,0
	1	69,0	22,0	9,0

Влияние ацетилацетона на структуру макромолекул, в силу неметаллической природы соединения, отличается от влияния его металлокомплексов. При повышении концентрации Asac (рисунок 9) изменение содержания последовательностей происходит в сторону увеличения синдио-триад при этом содержание гетеро- и изо-триад уменьшается, в то время как в присутствии его комплексных производных наблюдается уменьшение гетеро-триад и увеличение как синдио- так и изотактических последовательностей.

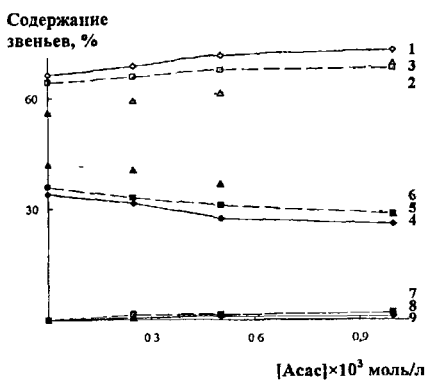
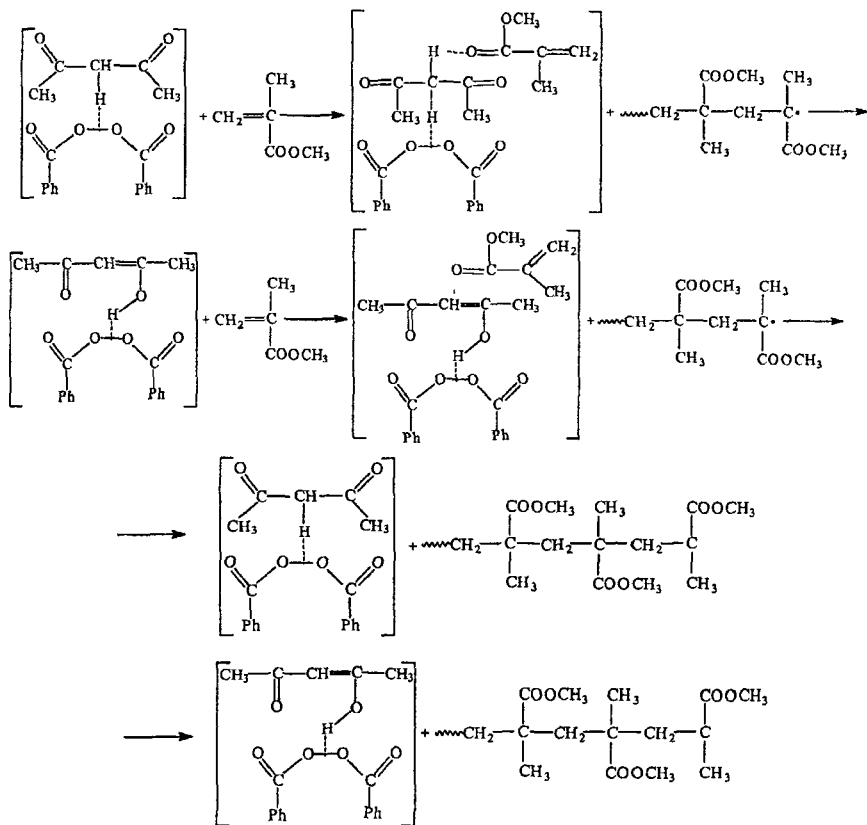


Рисунок 9 – Содержание звеньев синдио- (1,2,3), гетеро- (4,5,6) и изотактического (7,8,9) ПММА в зависимости от концентрации Asac в присутствии ПБ (1×10^3 моль/л), при 30 °C (1,4,7), 40 °C (2,5,8) и 60 °C (3,6,9)

Такое влияние ацетилацетона связано с тем, что в процессе образования свободных радикалов участвуют как енольная форма, так и кетонная форма ацетилацетона. Стереорегулирующее влияние оказывают промежуточный комплекс, образованный бензоатным радикалом и кетонной или енольной формой ацетилацетона, а также бензоатные радикалы.



Присоединение новой молекулы мономера к растущему концу цепи, находящемуся в координации с ацетилацетоном, происходит в наиболее энергетически выгодной конформации звена, вследствие чего наблюдается образование синдиотактических последовательностей. Образование гетеротактических и изотактических триад, вероятно, обусловлено наличием свободных бензоатных радикалов, помимо комплексно-связанного ацетилацетона.

Ацетилацетонаты металлов сходно влияют на структуру полимеров, полученных в их присутствии. Типичная зависимость содержания звеньев от концентрации ацетилацетонатов металлов представлена на рисунке 10.

Выводы

1 Исследовано взаимодействие пероксида бензоила с ацетилацетоном и с ацетилацетонатами переходных металлов. Определены кинетические характеристики процесса разложения, показано, что в присутствии исследуемых соединений распад пероксида бензоила многократно усиливается и характеризуется низкой энергией активации. Прослежена связь строения соединения с его влиянием на кинетические характеристики реакции разложения пероксида и образование основных продуктов реакции.

2 Впервые установлен факт нарушения кето-енольного равновесия ацетилацетона в сторону накопления кето-формы в присутствии пероксида бензоила.

3 Впервые показано, что взаимодействие ацетилацетонатов переходных металлов с пероксидом бензоила протекает через формирование промежуточных комплексов, в образовании которых участвуют атом металла и карбонильная группа пероксида.

4 Выделены основные продукты разложения пероксида бензоила в присутствии ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов. Обнаружено, что в случае ацетилацетона образуется бензойная кислота, а при реакции с его комплексами – фенилбензоат.

5 Показано на примере радикальной полимеризации метилметакрилата, что в ходе реакции пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов происходит образование радикалов. Изучены кинетические закономерности процесса, отмечено, что в присутствии исследованных соединений процесс протекает с большей скоростью.

6 Впервые показано, что в ходе реакции ацетилацетона и ацетилацетонатов переходных металлов с пероксидом бензоила меняется активность генерируемых радикалов, что также сказывается на их дальнейших превращениях. Это проявляется, например в том, что полимер, полученный в присутствии исследованных соединений, обогащен последовательностями синдиотактического строения, а изотактические триады в нем практически отсутствуют.

Основное содержание работы изложено в следующих научных трудах:

1 Митягин Д. Н., Рашитова Г.В., Пузин Ю.И. Определение кинетических характеристик процесса радикальной полимеризации // 56-я научн.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. - Уфа. Изд-во УГНТУ, 2005 – Кн 2. – С. 147

2 Митягин Д. Н., Рашитова Г.В., Пузин Ю.И. Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной системами с азотосодержащими органическими веществами // 56-я научн.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. - Уфа. Изд-во УГНТУ, 2005 – Кн 2. – С. 148

3 Рашитова Г В , Пузин Ю И Способы получения низкомолекулярного полиметилметакрилата // Материалы регион межвуз научн-техн конф Секция «Промышленность Экология Безопасность» – Уфа Изд-во УГНТУ, 2005 – С 97-99

4 Рашитова Г В , Пузин Ю И Способы получения низкомолекулярного полиметилметакрилата радикальной полимеризацией в растворе // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы IV INTERNET-конф – Уфа Реактив, 2006 – С 86-87

5 Рашитова Г В , Пузин Ю И Радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная системами, содержащими ферроцен // Проблемы теоретической и экспериментальной химии тез докл XVI Рос молодежной науч конф – Екатеринбург Изд-во Урал ун-та, 2006 – С 260

6 Рашитова Г В , Пузин Ю И Получение полиметилметакрилата радикальной полимеризацией под действием инициирующих систем // Химия и химическая технология в XXI веке тез докладов VII Всерос научн-практ конф студентов и аспирантов – Томск Изд-во ТПУ, 2006 – С 98

7 Рашитова Г В , Пузин Ю.И. Микроструктура полиметилметакрилата, полученная под действием инициирующих систем, содержащих пероксид бензоила - ацетилацетонаты металлов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии материалы XIX Междунар научн-техн конф «Реактив – 2006» - Уфа: Реактив, 2006 – С. 128-129

8 Рашитова Г В , Пузин Ю И Получение низкомолекулярного полиметилметакрилата радикальной полимеризацией в растворе // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения) тез докл Всерос науч конф – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2006 – С 124

9 Рашитова Г В , Фатыхов А.А , Пузин Ю И Влияние металлокомплексов ацетилацетона на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Исследовано в России – 2006 – Т 244 – С 2318-2325 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/244.pdf>

10 Рашитова Г В , Пузин Ю И. Влияние инициирующих систем, содержащих пероксид – бензоила ацетилацетонаты металлов на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии материалы V Всерос научн INTERNET-конф. – Уфа Реактив, 2007 – С 40

11 Рашитова Г В , Пузин Ю И , Сыркин А.М Радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная системами, содержащих пероксид бензоила – ацетилацетонат циркония // Башкирский химический журнал – 2007 – Т 14, № 2 – С 23-25

12 Рашитова Г В , Пузин Ю И Регулирование синтеза макромолекул при использовании инициирующих систем, на основе ацетилацетонатов Fe (III) и Co (II) // Химия и химическая технология в XXI веке тез. VIII Всерос научн-практ конф студентов и аспирантов – Томск Изд-во ТПУ, 2007 – С 156-157

13 Рашитова Г.В, Пузин Ю.И. Микроструктура полиметилметакрилата, полученного в присутствии иницирующих систем, содержащих ацетилацетонат титана // Сб тез докл междунар конф по химической технологии – М · ЛЕНАНД, 2007 – Т 3 – С 247-248

Подписано в печать 03.10.07 Бумага офсетная Формат 60x80 1/16

Гарнитура «Таймс» Печать трафаретная Усл печ л 1

Тираж 90 Заказ 194

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес типографии

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1