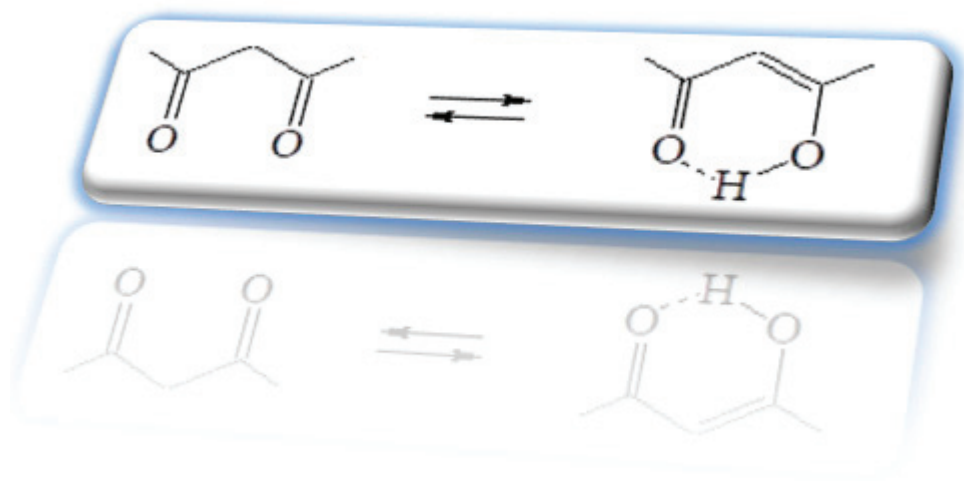


О. В. Шевченко, І. С. Волошановський

ХІМІЯ β -ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. В. Шевченко, І. С. Волошановський

ХІМІЯ β -ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

для аудиторної та самостійної роботи студентів
другого (магістерського) рівня освіти
спеціальності 102 – Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2022

**УДК 547.484.3:546.6:54 -126(075.8)
Ш379**

Автори:

О. В. Шевченко, доктор хімічних наук, професор кафедри органічної та фармацевтичної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова;

І. С. Волошановський, доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова.

Рецензенти:

О. В. Присяник, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри біотехнологій ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»;

І. О. Савченко, доктор хімічних наук, професор, завідувачка кафедри високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 5 від 21.10.2021 р.*

Шевченко О. В.

Ш379 Хімія β -дикарбонільних сполук : конспект лекцій для студентів другого (магістерського) рівня спеціальності 102 Хімія / О. В. Шевченко, І. С. Волошановський – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. – 100 с. ; табл., рис.

ISBN 978-617-689-537-4

У посібнику представлений теоретичний матеріал першого та другого змістових модулів дисципліни «Хімія β -дикарбонільних сполук», щодо будови, методів синтезу, властивостей β -дикетонів та їх металокомплексів. Зазначені особливості поведінки хелатів у радикальних процесах: розкладу гідропероксидів та полімеризації. Особливу увагу приділено сполукам не-насиченої природи.

Рекомендований для аудиторної та самостійної роботи студентів. Видання також може бути корисним студентам ЗВО, аспірантам та науковим співробітникам, до області наукових інтересів яких входять β -дикарбонільні сполуки.

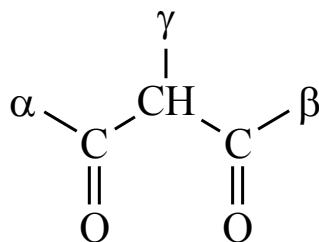
УДК 547.484.3:546.6:54 -126(075.8)

ISBN 978-617-689-537-4

© Шевченко О. В., Волошановський І. С.,
2022

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2022

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ



Назва β -дикетону	α	β	γ	Позначення
насичені β-дикетони				
ацетилацетон	CH ₃	CH ₃	H	АА (асас)
1,1,1-трифлуорацетилацетон	CH ₃	CF ₃	— " —	ТФА (facas)
1,1,1,5,5,5 - гексафлуорацетилацетон	CF ₃	CF ₃	— " —	ГФА (facfac)
1-фенілбутан-1,3-діон (бензоїлацетон)	CH ₃ -	C ₆ H ₅ -	— " —	БА
1,5-дифенілпропан-1,3-діон (дибензоїлметан)	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	— " —	ДБМ
ненасичені β-дикетони				
7-октен-2,4-діон	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃	— " —	ОД
1,1,1-трифлуороктен-2,4-діон	— " —	CF ₃	— " —	ТОД
1-феніл-6-гептен-1,3-діон	— " —	C ₆ H ₅	— " —	ФГД
3-алілпентан-2,4-діон	CH ₃	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	АПД
3-аліл-1,1,1-трифлуорпентан-2,4-діон	CF ₃	— " —	— " —	АТПД
2-аліл-1-фенілбутан-1,3-діон	C ₆ H ₅	— " —	— " —	АФБД
5-метил-5-гексен-2,4-діон (метакрилоїлацетон)	CH ₂ =C(CH ₃)	CH ₃	H	МАЦ

Інші скорочення:

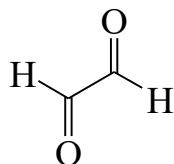
ГП	гідропероксид
ПБ	пероксид бензоїлу
AIBN	азобісізобутіронітрил
ММА	метилметакрилат
ВА	вінілацетат

Тема 1. Поняття про β -дикарбонільні сполуки. Класифікація

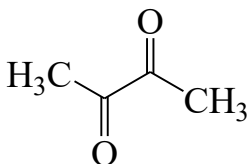
Дикарбонільні сполуки (ДКС) містять у своєму складі дві карбонільні групи. За характером вуглецевого скелета дикарбонільні сполуки поділяють на ациклічні та циклічні.

Ациклічні ДКС розділяють за принципом взаємного розташування карбонільних груп:

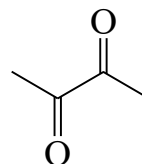
а) 1,2-дикарбонільні сполуки (α -ДКС)



гліоксаль

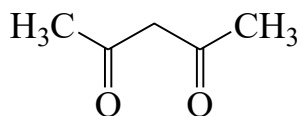


діацетил

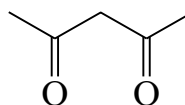


фрагмент

б) 1,3-дикарбонільні сполуки (β -ДКС)

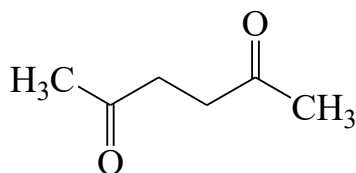


ацетилацетон

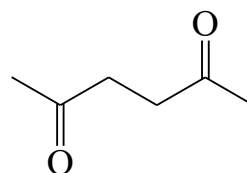


фрагмент

с) 1,4-дикарбонільні сполуки (γ -ДКС)



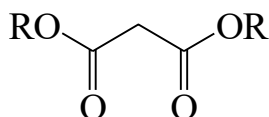
ацетонілацетон



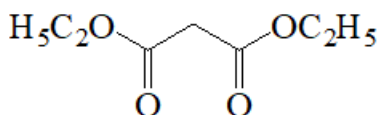
фрагмент

Предметом нашого курсу будуть β -ДКС. Їх класифікують за характером функціональних груп, що містять метилендіоновий фрагмент.

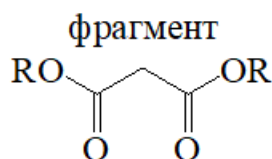
а) Естери 1,3-дикарбонових кислот (1,3-діестери)



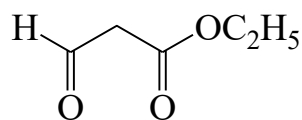
фрагмент



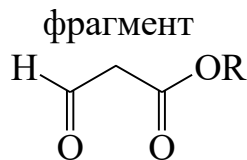
діетилмалоновий естер



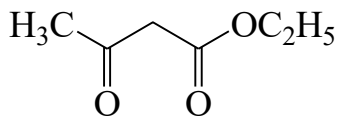
б) 1,3-Альдегідоестери



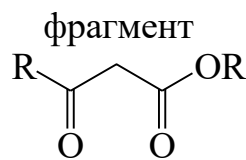
формілетилацетат



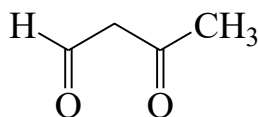
в) Естери β-кетокислот



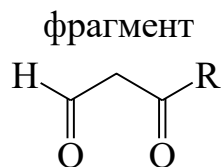
ацетооцтовий естер



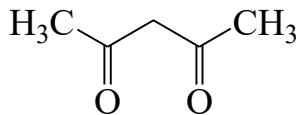
г) β-Формілкетони



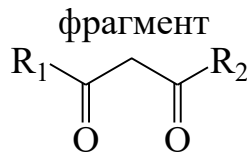
формілацетон



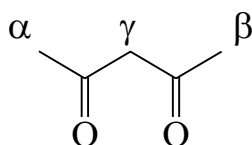
д) β-Дикетони



ацетилацетон

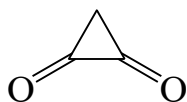


β-Дикетони найбільш вивчені з усіх β-ДКС. Як замісники R використовують: C_6H_5 -, CF_3 -, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - та ін. При цьому одержують як симетричні ($\text{R}_1 = \text{R}_2$), так і несиметричні ($\text{R}_1 \neq \text{R}_2$) β-дикетони. Надалі ми будемо в основному вивчати ациклічні β-дикетони, що містять різні функціональні групи в α-, β- і γ-положеннях



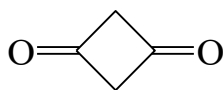
Циклічні ДКС класифікують за числом атомів у циклі і взаємним розташуванням карбонільних груп.

Тричленні: лише 1,2-дикетони.



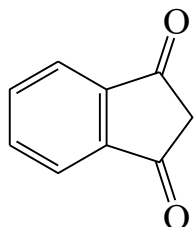
циклопропандіон-1,2

Чотиричленні: 1,2- і 1,3-дикетони.

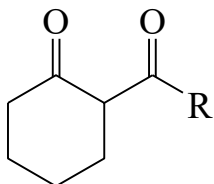
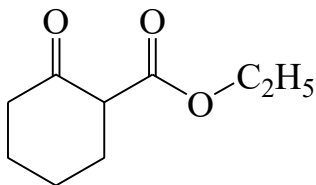


циклобутандіон-1,3

П'ятичленні конденсовані.

бензоциклопентандіон-1,3
(індандіон-1,3)

Якщо одна з карбонільних груп знаходиться у циклі, а інша поза циклом, то їх називають змішаними ДКС.

2-ацилциклогексанон (β -дикетон)2-етоксикарбонілциклогексанон
(β -кетоестер)

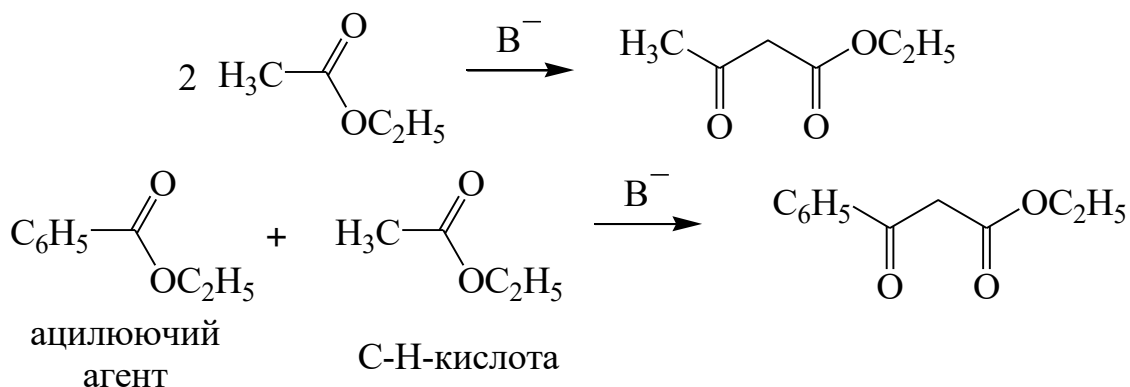
Контрольні запитання:

1. На які типи поділяють ациклічні дикарбонільні сполуки? Наведіть приклади кожного з цих типів та дайте їм назву.
2. Наведіть хімічні формули наступних β -ДКС: а) 3-алілпентан-2,4-діону; б) 5-гептен-2,4-діону; в) 1-феніл-4-гексен-1,3-діону; г) 6-феніл-5-гексен-2,4-діону; д) 1-(4'-вініл)феніл-1,3-бутандіону; е) 5-метил-5-гексен-2,4-діону.
3. Визначте відповідність назв сполук а) – д) у попередньому завданні за замісничовою номенклатурою IUPAC назвам за радикало-функціональною номенклатурою: 1) метакрилоїлацетон; 2) кротонілацетон; 3) 3-алілцетилацетон; 4) цинамоїлацетон; 5) кротонілацетофенон; 6) 3-вінілбензилацетилацетон.

Тема 2. Методи синтезу β-дикарбонільних сполук

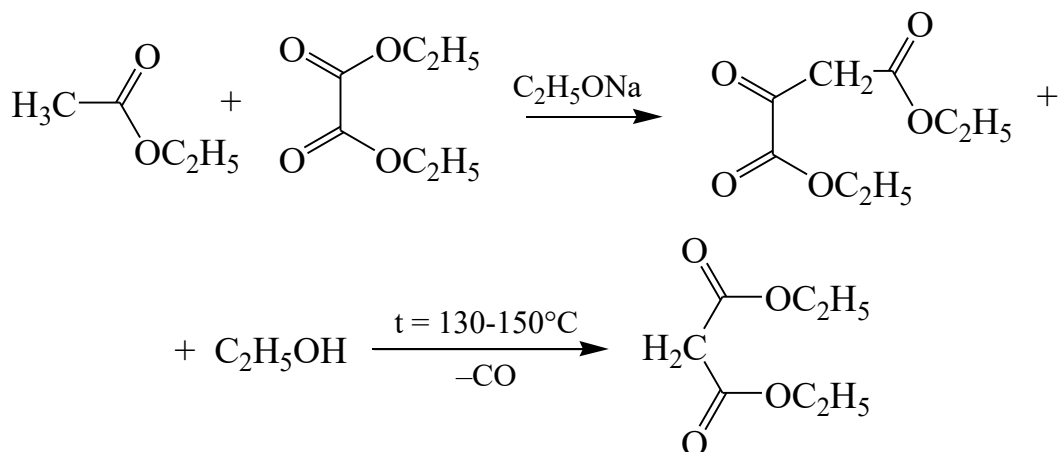
Найбільш універсальним і відомим методом одержання β-ДКС є реакція естерної конденсації Кляйзена у різних варіантах.

При конденсації двох молекул естеру утворюються естери β-кетокислот.

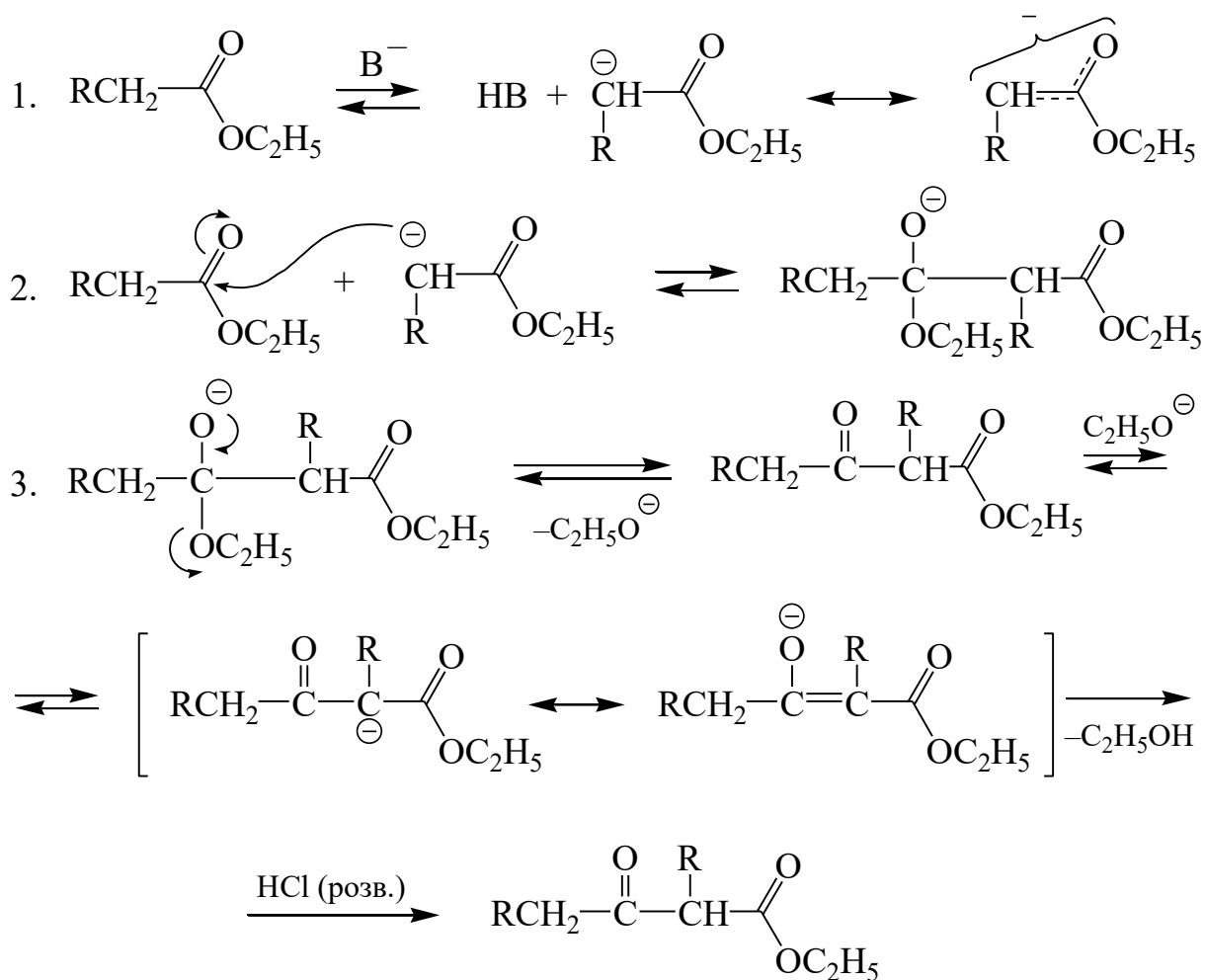


Цю реакцію можна розглядати як реакцію ацилювання. Причому у випадку різних естерів (перехресна конденсація Кляйзена) функції ацилюючого агента виконує естер, що не містить α-водневих атомів, другий естер виконує роль С-Н-кислоти.

У якості ацилюючих агентів можуть виступати естери мурашиної, ароматичних, вугільної і щавлевої кислот. Використання в якості ацилюючого агента останнього може бути наведено схемою:



Реакція естерної конденсації відбувається за механізмом нуклеофільного приєднання (A_N) за присутності основних каталізаторів B^- : металевого натрію, алкоголятів металів, амідів металів.

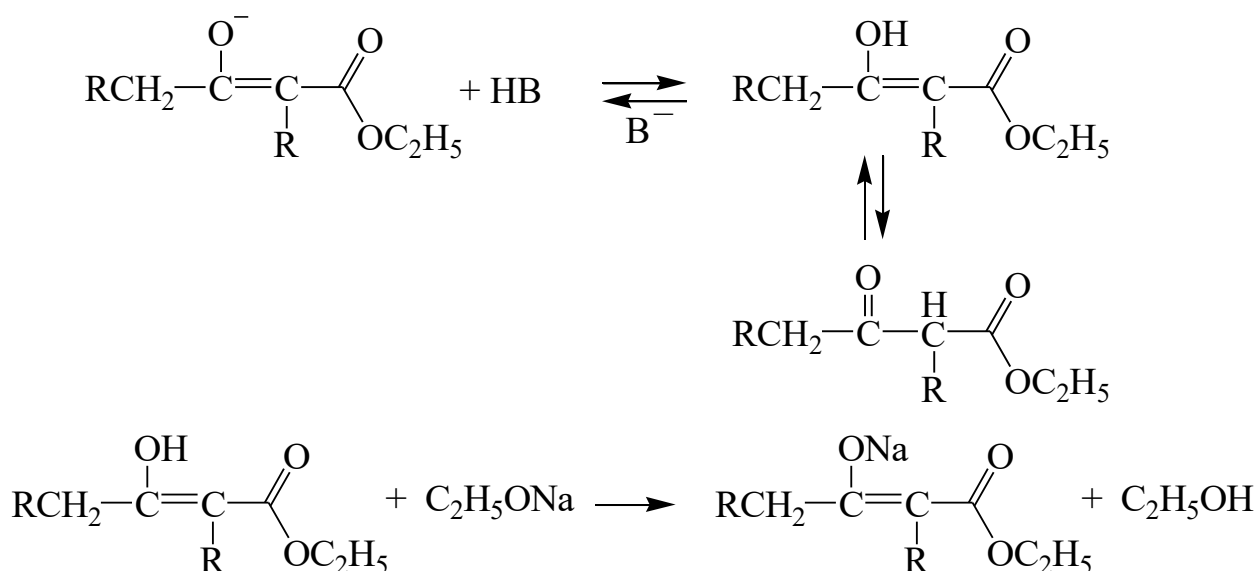


Стадія 1 – реакція генерування нуклеофільного реагенту карбаніона. З огляду на те, що рухливість α -водневого атома в молекулі естеру мала і вони не відносяться до сильних С-Н-кислот, для здійснення першої стадії реакції необхідні сильні основи. Серед найбільш сильних основ використовують діізопропіламід літію $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N-Li}]$. Такі основи генерують карбаніон з будь-яких естерів.

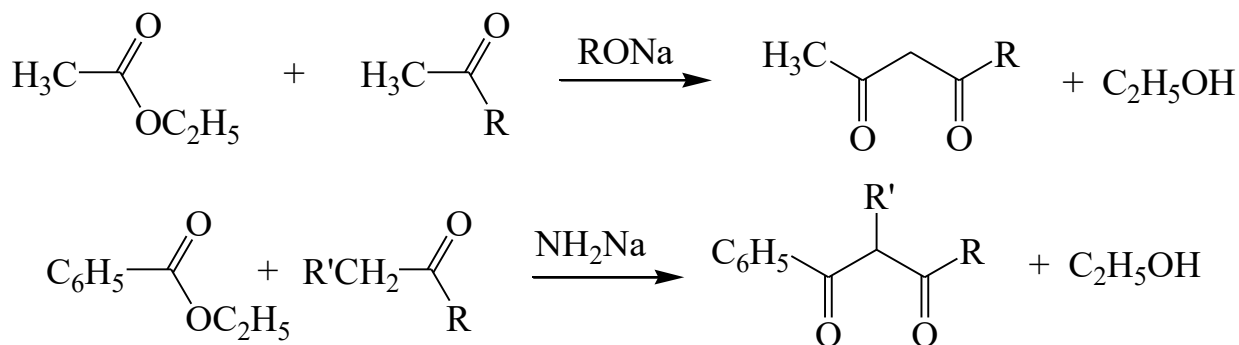
Стадія 2 вимагає високої концентрації нуклеофілу, що не може бути досягнуто у водному середовищі.

Стадія 3 швидка рівноважна реакція зміщується у бік кінцевого продукту, тому що він є найбільш слабкою основою з усіх присутніх у системі.

Єноли є сильнішими кислотами, ніж спирти і тим більше аміни, тому вони витісняють останні з їхніх металевих похідних і самі перетворюються в єноляти металів. Фактично тут має місце реакція нейтралізації. Тому основу беруть у надлишку.



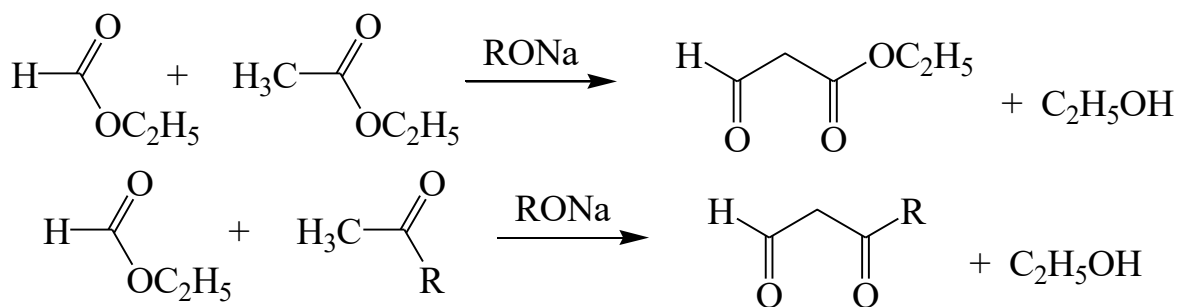
Можливе проведення реакції конденсації і з іншими реагентами. Так, при конденсації естеру і кетону утворюються 1,3-дикетони.



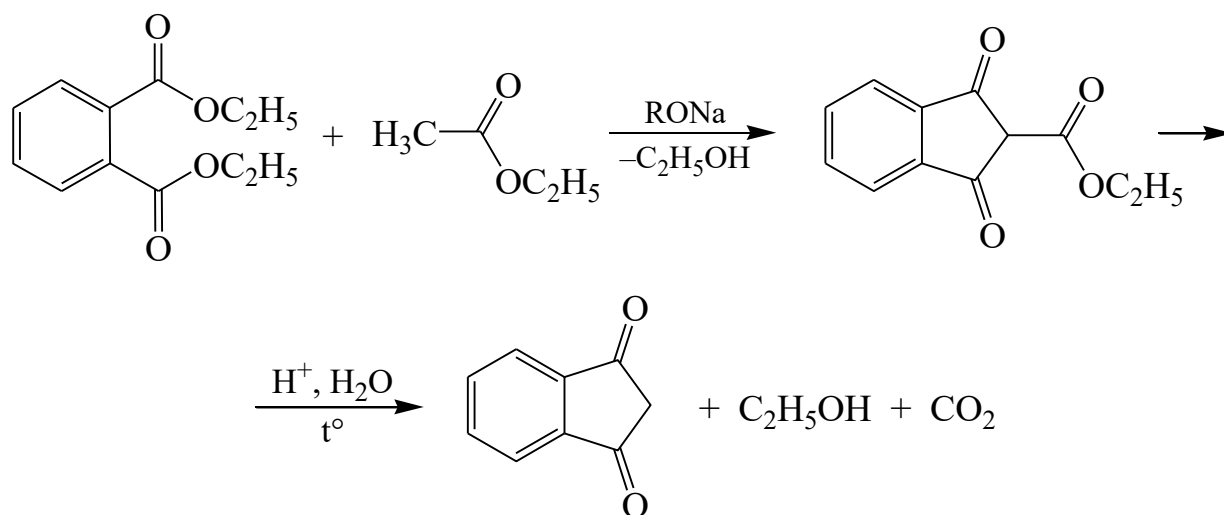
У випадку несиметричних кетонів атака звичайно відбувається найменш заміщеним фрагментом.

Якщо вводити необхідні замісники в естер і кетон, можна одержувати β-дикетони, що містять відповідні функціональні групи.

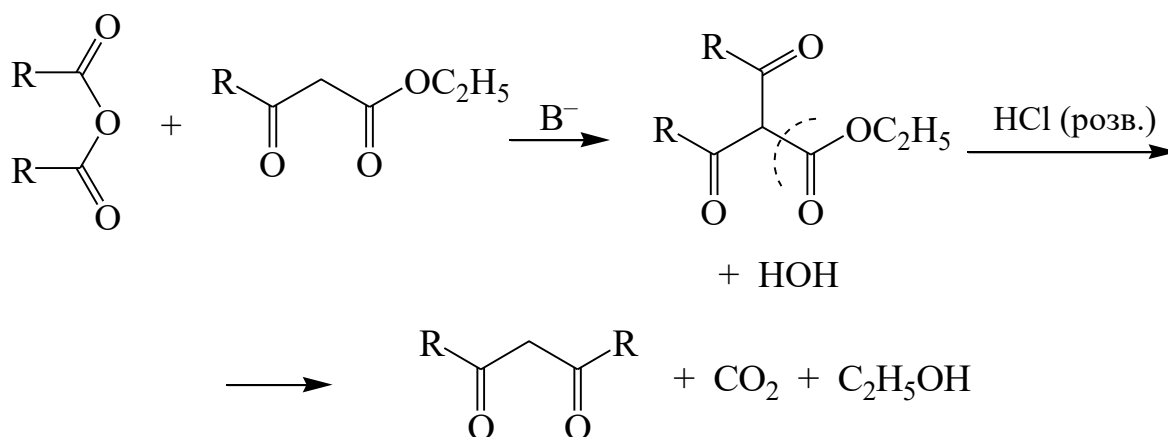
При конденсації естерів мурашиної кислоти із С-Н-кислотами (естери і кетони) утворюються 1,3-альдоестери і 1,3-альдокетони.



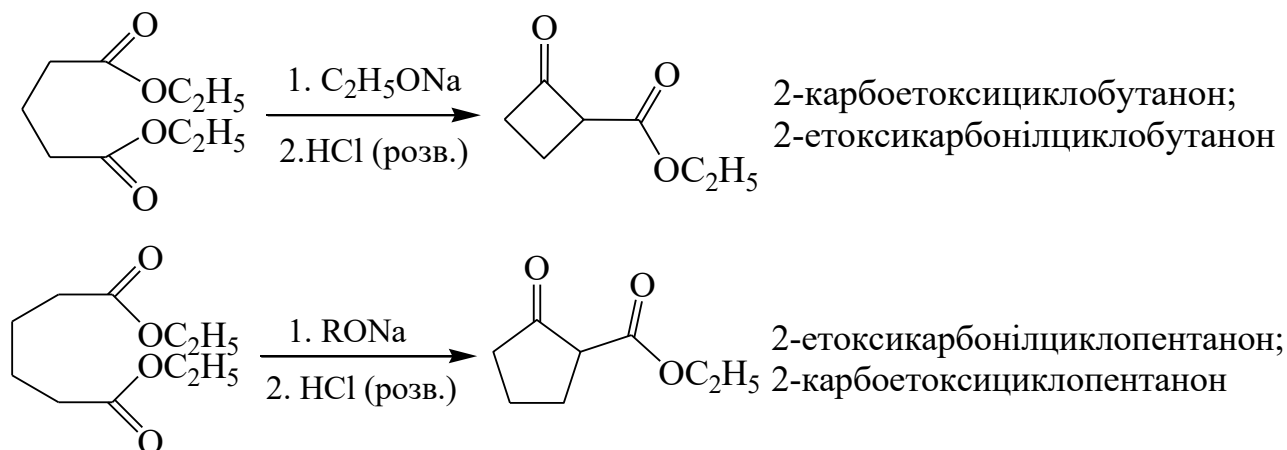
Таким чином можна одержувати і циклічні 1,3-дикарбонільні сполуки.



Особливо широко використовують ацетооцтовий естер для одержання симетричних β -дикетонів.

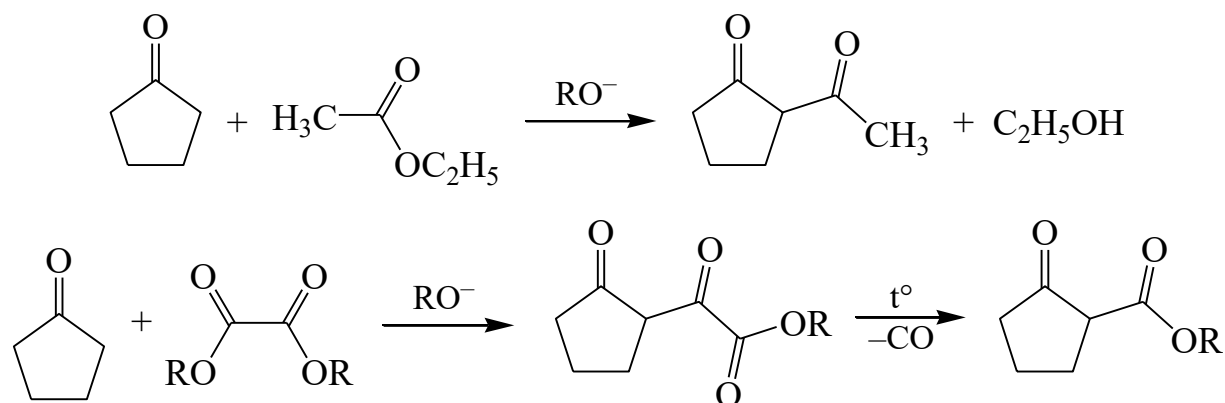


Реакція естерної конденсації застосовна до естерів дикарбонових кислот (реакція Дікмана). Утворюються циклічні β -дикетони, за умови стабільного циклу. Найкращі результати отримані для синтезів 5-, 6- і 7-членних циклів, для великих циклів вихід дуже низький.

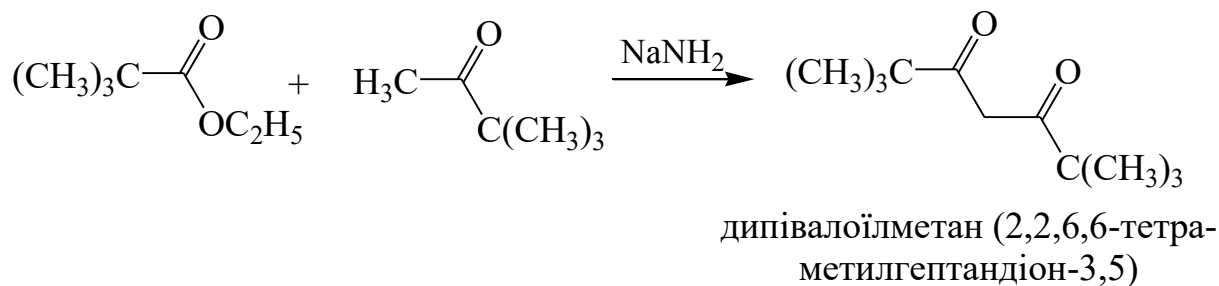


При цьому молекула естеру повинна прийняти згорнуту конфо-рмацію для зближення двох естерних груп.

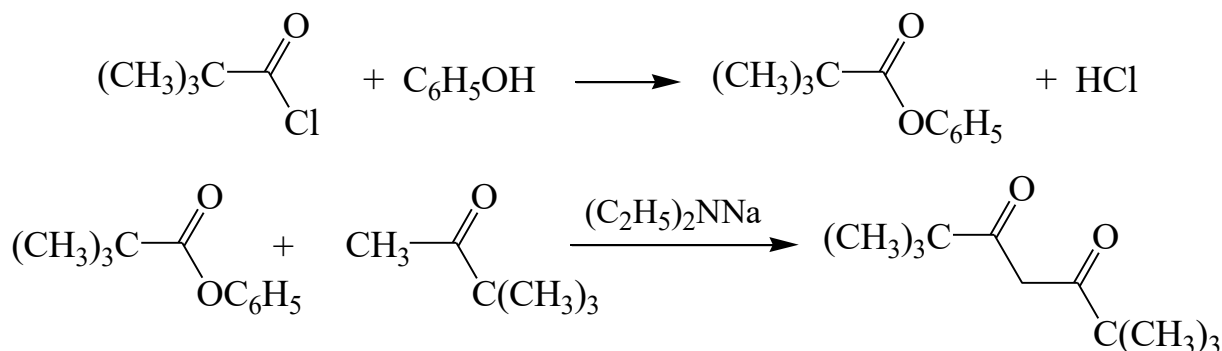
Циклічні дикетони і кетоестери одержують з циклічних кетонів і естерів.



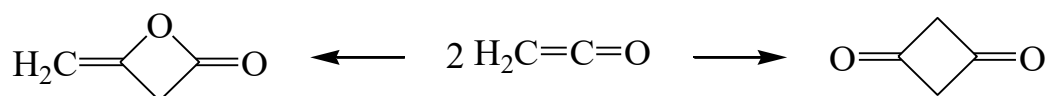
Одержання 1,3-дикетонів, що містять розгалужені радикали на основі конденсації Кляйзена, відбувається з низькими виходами, навіть із застосуванням амідів металів, через просторові утруднення.

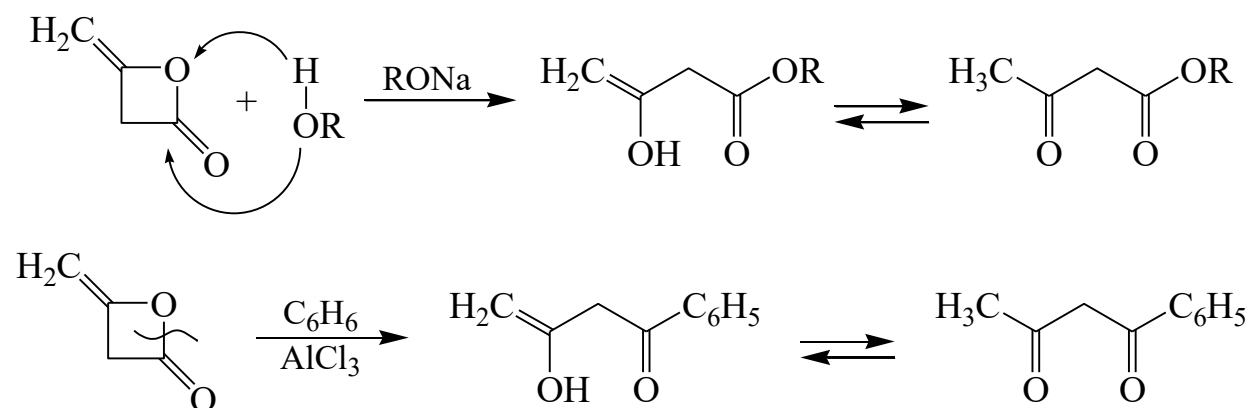


Кращих результатів досягають при ацилюванні кетонів феноловим естером півалевої кислоти в тих же умовах.

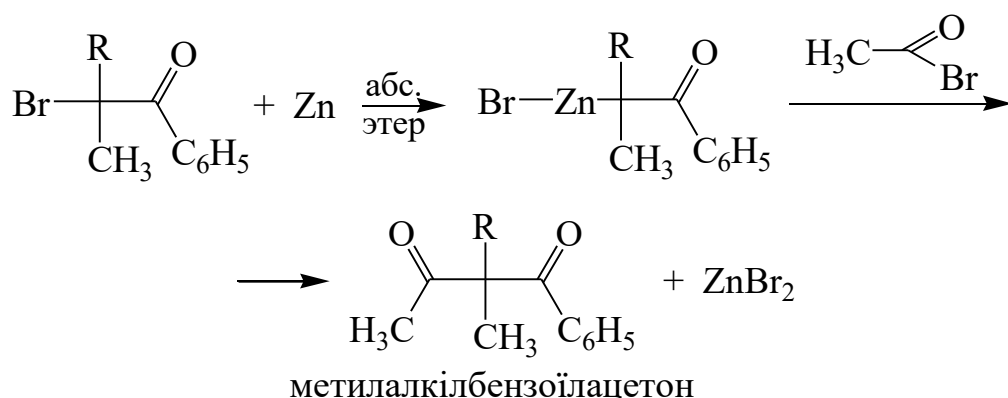


Існує ряд методів синтезу дикарбонільних сполук, заснованих на реакції приєднання до кратних зв'язків, наприклад, ацилювання спиртів і аренів дикетеном. Кетен утворює різні димери.

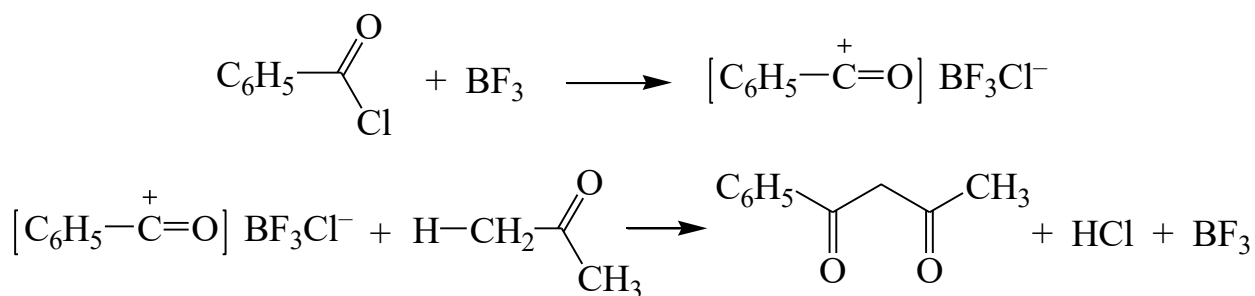




Синтез β -дикетонів можна здійснювати на основі реакції Реформатського, використовуючи цинкорганічні сполуки:

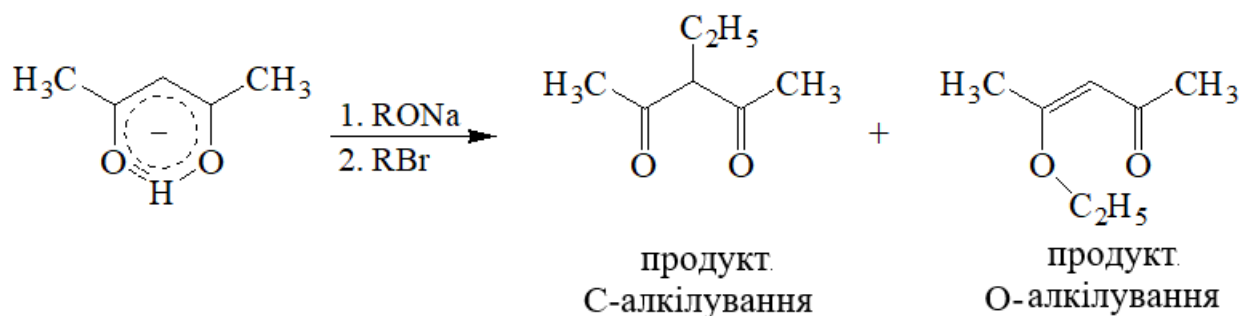


Відомий також метод ацилювання кетонів і естерів хлорангідридами кислот з використанням каталізаторів – кислот Льюїса:



Для введення різних замісників у метиленову групу β -дикетона використовують реакцію алкілювання лужних енолятів. При цьому можуть утворюватися два продукти: С-алкілювання й О-алкілювання, співвідношення яких залежить від ряду факторів. Головними факторами, що визначають співвідношення продуктів, є природа катіона, розчинника та алкілюючого агента. Співвідношення С-/О-ізомерів зменшується пропорційно зростанню іонного радіуса катіона, тобто частка О-алкілювання збільшується в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{NR}_4^+$. Оптимальними з погляду С-алкілювання є малополярні розчинники ни-

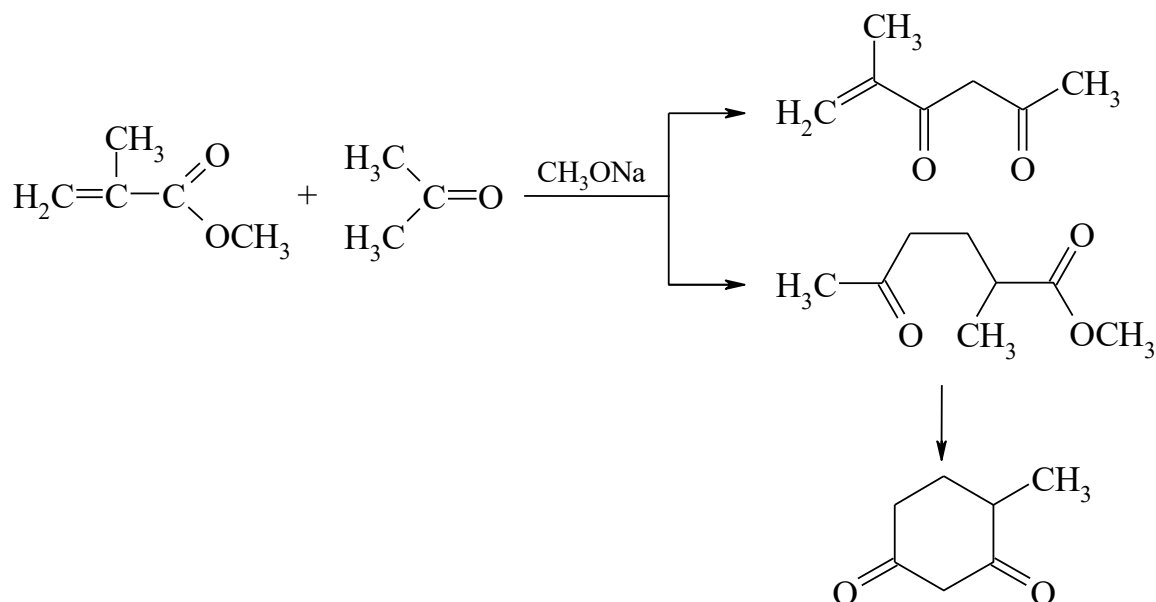
зької основності (тетрагідрофуран, диетиловий етер, вуглеводні) і полярні протонні розчинники (метанол, етанол, N-алкіламіди та ін.) .



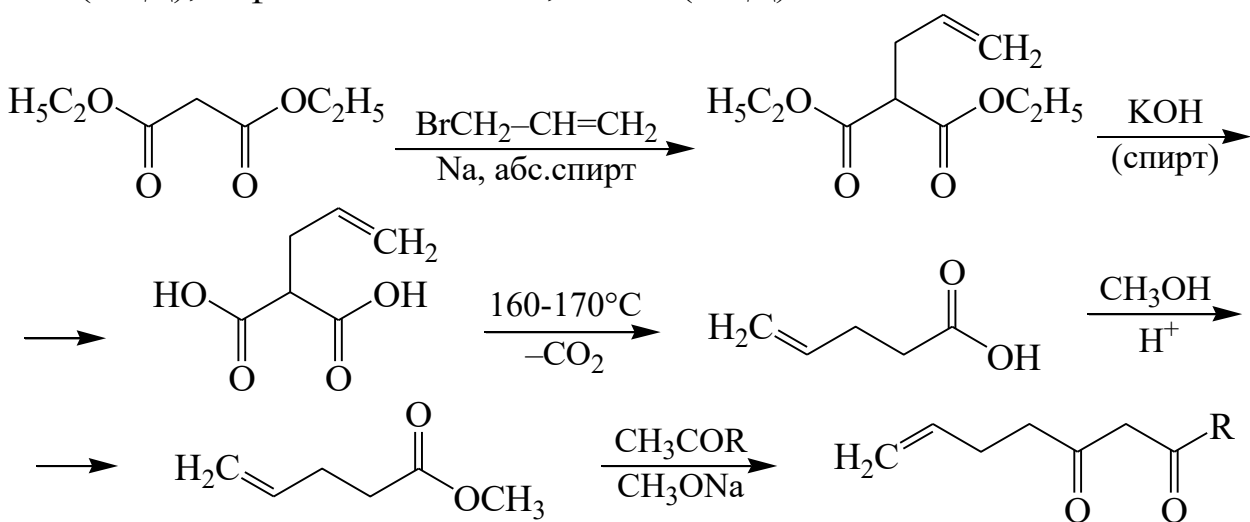
Серед великого числа синтезованих β -дикетонів особливе значення мають сполуки, що містять ненасичені групи. При полімеризації таких сполук або їх металокомплексів можна одержувати полімери, що містять лігандні чи металокомплексні функціональні групи. Полімерні ліганди можуть використовуватися як ефективні і селективні іонообмінники, а також в аналітичних цілях для очищення і розділення металів. Полімерні металокомплекси – активні каталізатори нового типу, що поєднують переваги гомогенного і гетерогенного каталізу; їх також застосовують у новітніх технологіях.

Більшість ненасичених β -дикетонів, синтез яких описаний в літературі, мають подвійний зв'язок, супряжений із квазіароматичним хелатним циклом. Так само, як і для насичених β -дикетонів, основним методом їхнього синтезу є конденсація естерів з кетонами, за присутності основних каталізаторів. Побічним процесом цієї реакції є самоконденсація реагентів. Самоконденсацію можна мінімізувати, якщо до розчину каталізатора додавати естер, а потім кетон. На схемі, що наведена нижче, показаний синтез одного з найперших ненасичених β -дикетонів – метакрилоїлацетилацетону (5-метил-5-гексен-2,4-діону (МАЦ))¹. Низькі виходи метакрилоїлацетилацетону (5 %) пояснюються реакцією циклізації:

1. Teyssie Ph., Smets S. Makromol. Chem. 1958. V.26, № 3. P.245-251.



На кафедрі органічної та фармацевтичної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова методом конденсації вперше отримано 6 ненасичених β-дикетонів. При цьому ненасичений фрагмент знаходився в одному з компонентів реакції. Проводилася конденсація естеру ненасиченої (4-пентенової) кислоти з насиченими кетонами. Вихідною речовиною був малоновий естер, алкілуванням якого одержували алілмалоновий естер. Гідроліз алілмалонового естеру і наступне декарбоксилювання алілмалонної кислоти дозволяє одержувати 4-пентенову кислоту. Реакцією конденсації метилового естеру 4-пентенової кислоти з кетонами (ацетоном, трифлуорацетоном, ацетофеноном) отримано несиметричні вініл-β-дикетони: 7-октен-2,4-діон (ОД), 1,1,1-трифлуор-7-октен-2,4-діон (ТОД), 1-феніл-6-гептен-1,3-діон (ФГД).



R = CH₃-, CF₃-, C₆H₅-.

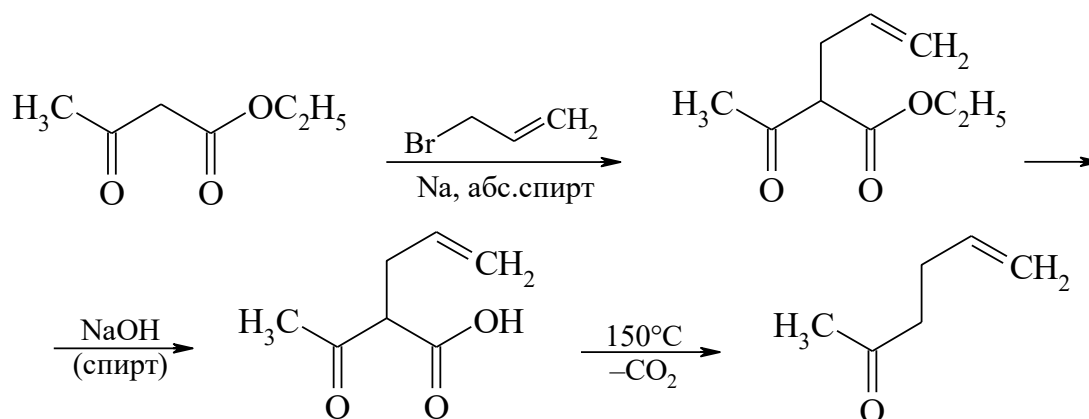
Синтезовані ненасичені β -дикетони мали наступні фізико-хімічні характеристики (табл.1):

Таблиця 1

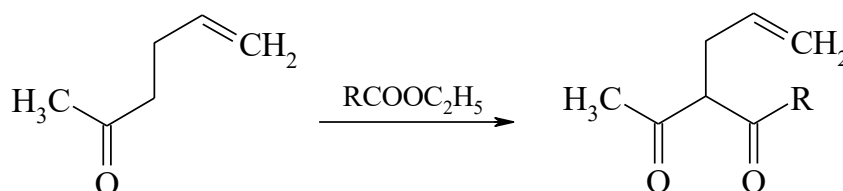
Виходи, константи та дані елементного аналізу ненасичених β -дикетонів з лінійною будовою

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ (p , мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Знайдено Розраховано, %			Формула
					С	Н	F	
ОД	44	65-67 (15)	1,4372	0,9771	$\frac{68,54}{68,49}$	$\frac{8,62}{8,68}$	—	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$
ТПД	50	42-45 (26)	1,3910	1,0798	$\frac{49,49}{49,44}$	$\frac{4,67}{4,61}$	$\frac{29,35}{29,37}$	$\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2$
ФГД	30	167-169 (15)	1,5820	1,0640	$\frac{77,20}{77,16}$	$\frac{6,97}{6,95}$	—	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$

У синтезі β -дикетонів з розгалуженою будовою ненасичений фрагмент знаходився у кетоні. Вихідним продуктом для його синтезу слугував ацетооцтовий естер, алкілуванням якого з послідуєчим гідролізом та декарбоксилюванням отримували ненасичений кетон 5-гексен-2-он (алілацетон) з такими характеристиками: $T_{\text{кип}} = 128-129 ^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4190$, $d_4^{20} = 0,8970$.



Конденсацією цього кетону з естерами кислот етилацетатом, трифлуоретилацетатом, етилбензоатом отримували наступні β -дикетони:



$R = \text{CH}_3-$ (разв. CH_3); CF_3- (разв. CF_3); C_6H_5- (разв. C_6H_5)

3-алілпентандіон-2,4 (АПД, R = -CH₃); 3-аліл-1,1,1-трифлуорпентандіон-2,4 (АТПД, R = -CF₃); 2-аліл-1-фенілбутандіон-1,3 (АФБД, R = -C₆H₅). Характеристики синтезованих β-дикетонів представлені в табл. 2.

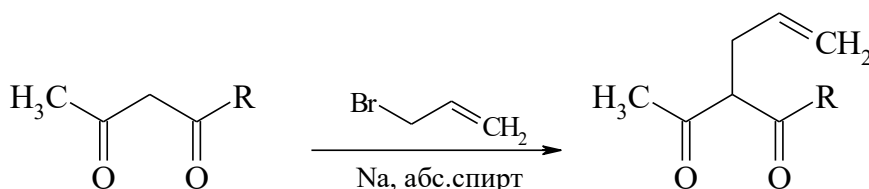
Таблиця 2

**Виходи, константи та дані елементного аналізу ненасичених
β-дикетонів з розгалуженою будовою**

Сполука	Вихід, %	T _{кип} , °C (p, мм рт. ст.)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Знайдено Розраховано, %			Формула
					C	H	F	
АПД	70	87-90 (18)	1,4690	0,9721	$\frac{68,54}{68,50}$	$\frac{8,62}{8,58}$	—	C ₈ H ₁₂ O ₂
АТПД	65	62-65 (20)	1,4170	1,1141	$\frac{49,48}{49,44}$	$\frac{4,67}{4,61}$	$\frac{29,35}{29,37}$	C ₈ H ₉ F ₃ O ₂
АФБД	50	110-112 (5)*	—	—	$\frac{77,20}{77,16}$	$\frac{6,97}{6,95}$	—	C ₁₃ H ₁₄ O ₂

* Сполука АФБД – кристалічна речовина з T_{пл} 36 °C.

Сполуки АПД, АТПД, АФБД були отримані також реакцією алкілювання відповідних заміщених насичених β-дикетонів бромистим алілом:



Вихід продуктів у цьому випадку складав, (%) С₈АПД – 70, АТПД – 35, АФБД – 20.

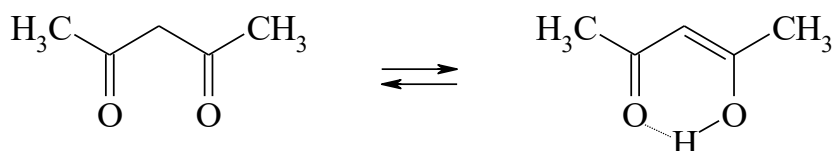
Контрольні запитання:

1. Поясніть механізм естерної конденсації Кляйзена на прикладі синтезу ацетооцтового естеру.
2. Наведіть схему та механізм реакції конденсації естеру та кетону на прикладі синтезу ацетилацетону. Які каталізатори використовують для цієї реакції?
3. Запропонуйте декілька способів отримання наступних β-ДКС: 1-феніл-4-пентен-2,4-діону, 1,1,1-трифлуор-5-гексен-2,4-діону.
4. Чим пояснюється низький вихід 5-метил-5-гексен-2,4-діону (стор. 13) та яким чином можна мінімізувати побічні реакції?

Тема 3. Таутомерія β-дикарбонільних сполук

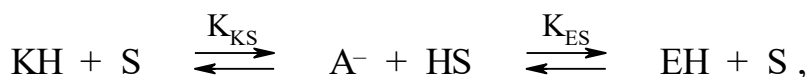
Таутомерія – динамічна ізомерія, при якій ізомери можуть переходити один в одного, перебуваючи у розчині в стані рухомої рівноваги. При встановленні рівноваги речовина містить одночасно молекули ізомерних структур у певному співвідношенні. Ацетооцтовий естер є першою органічною сполукою, на прикладі якої докладно вивчена таутомерія. Приводом послужили незвичайні властивості ацетооцтового естеру в якісних реакціях. Він дає якісну реакцію на карбонільну групу, крім того, утворює забарвлену сполуку з FeCl_3 , що характерно для фенолів, з розчином ацетату міді утворює забарвлений комплекс, знебарвлює бромну воду (як ненасичена сполука), при дії металевого натрію виділяє водень. Термін таутомерія ввів Лаар у 1885 р. (tautos – той же самий, meros – частина). Швидкість досягнення рівноваги в таутомерії залежить від внутрішніх (природа і будова речовин) і зовнішніх (розчинник, температура) умов. В апротонних розчинниках процес йде з помірними швидкостями. У присутності кислот і основ рівновага встановлюється ментально.

Кето-єнольна таутомерія – одна з найважливіших особливостей β-дикетонів. При цьому β-дикетон може знаходитися в дикарбонільній і єнольній формах:



Єнольна форма β-дикетона побудована у вигляді шестичленного квазіароматичного кільця з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. При взаємодії ацетилацетону із солями металів утворюються ацетилацетонати – хелатні шестичленні кільця, що містять атом металу (див. тему 4).

Відповідно до сучасних уявлень про протолітичні процеси, кето-єнольна рівновага може бути представлена такою схемою:



де KH і EH – дикарбонільна та єнольна форма, відповідно; S – розчинник, A^- – амбідентний аніон.

Процес таутомерії тісно пов'язаний з іонізацією недисоційованих форм кетонної та аніонної і здатністю аніону до протонізації. Відщеплення і приєднання H^+ характеризується певними константами, що дає можливість кількісно оцінити положення кето-єнольної рівноваги. Кетонна, єнольна форми й аніон можуть мати різну просторову будову, що відбивається на реакційній здатності.

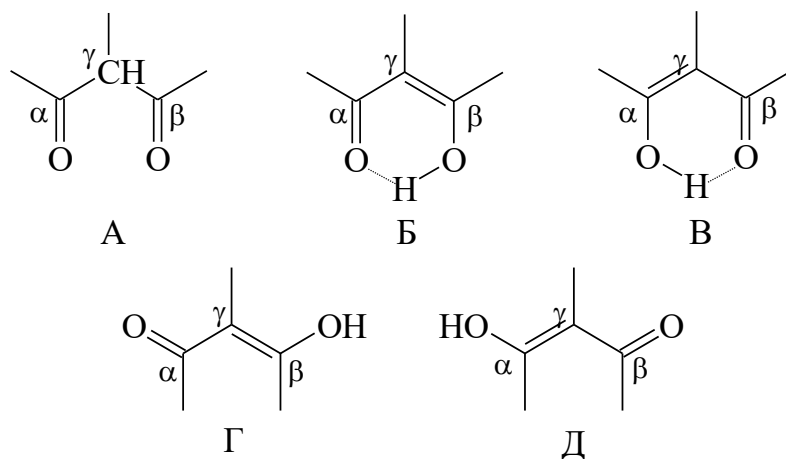
У симетричних β -дикетонах реалізується 4 єнольні і 3 кетонні форми. У випадку несиметричних β -дикетонів кількість єнольних форм збільшується до 8, а аніонних – до 4. При зменшенні рН розчину β -дикетону кількість аніону буде мінімальною і нею можна знехтувати. Тоді можна записати рівняння:



де K_{TS} – константа таутомерної рівноваги.

Однією з найважливіших характеристик β -дикетонів є ступінь єнолізації. Він може коливатися в широких межах і залежить як від внутрішніх факторів (природа і будова β -дикетону), так і від зовнішніх умов (розчинник, температура). Полярні розчинники сприяють стабілізації більш полярної кетонної форми, що призводить до зменшення відсотка єнолу. Крім того, протонні розчинники, наприклад вода, можуть утворювати з єнолом конкуруючі водневі зв'язки, руйнуючи більш стійку циклічну форму єнола, стабілізовану внутрішньомолекулярним водневим зв'язком.

Вміст єнолів у β -дикетонах може бути легко визначений за спектрами ЯМР ^1H з точністю не менш 1 %. У загальному випадку β -дикарбонільні сполуки можуть існувати у п'ятих таутомерних формах:



дикетоформа (А), дві *цис*-єнольні форми (Б и В) і дві *транс*-єнольні форми (Г и Д). Взаємоперетворення структур Б и В не вимагає розриву внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (ВМВЗ) і проходить за рахунок міграції протона; час життя таутомера $<10^{-4}$ с. Встановлення рівноваги між дикетоном (А) і єнольною формами залежить від природи β -дикетону і змінюється в широких межах від хвилин до днів. Існування в помітній кількості *транс*-єнолів Г и Д мало ймовірно. При цьому необхідно існування сильних міжмолекулярних водневих зв'язків (ММВЗ). Є кілька робіт, у яких описана наявність помітних кількостей *транс*-єнолів. Але згодом ці дані були спростовані. Таким чином, можна говорити про реальне існування тільки форм А, Б, В. Рівновага А с Б і В називається *кет-єнольною таутомерією*; рівновага форм Б и В – *єнол-єнольною таутомерією*. Серед багатьох методів дослідження цих процесів сьогодні найкращими є методи ЯМР ^1H и ^{13}C . Зв'язок кет-єнольної таутомерії зі структурою і природою β -дикарбонільних сполук добре відомий. β -Дикетони мають ступінь єнолізації більше, ніж інші β -дикарбонільні сполуки. Істотний вплив на ступінь єнолізації чинять замісники в α -, β - і γ -положеннях, при цьому важливу роль відіграє як стеричний фактор, так і електронна будова замісників. З огляду термодинаміки, положення таутомерної рівноваги визначається як енергетичним, так і ентропійним фактором. Кількість єнольної форми буде визначатися виражем в енергії від утворення ВМВЗ ($\Delta H < 0$), а частка дикетонної форми буде визначатися ентропійним фактором ($\Delta S < 0$).

Значно менш вивчена єнол-єнольна рівновага. Вона має сенс тільки для несиметричних β -дикетонів і зводиться до якісної оцінки частки форм Б и В. У перших роботах по величинах хімічних зсувів протонів (δ) передбачалося оцінити частки форм Б и В. Але виявилось, що в рядах бензоїлоцтових кислот і бензоїлметанів не спостерігалось помітної зміни δ , що говорить про слабкий вплив замісника на δ для обох форм. Тільки в ряду заміщених бензоїлацетонів вдалося простежити збільшення δ зі зростанням електронегативності замісників у фенільному заміснику. За допомогою ЯМР ^{13}C оцінювалася змі-

на величини δ зі зміною температури в широкому інтервалі від +50 до -50 °C. Виявилося, що зсуви ^{13}C для двох карбонілів при зменшенні температури зміщаються в протилежних напрямках. Атоми карбону у карбонільній групі екрануються при єнолізації кетогрупи замісником, що знаходиться поруч. Це приводить до зниження δ і чим менша ця величина, тим більше єнольної форми в цього вуглецевого атома. Так, метакрилоїлацетон має велику єнолізацію (~80 %) з боку ненасиченого фрагменту.

Єнол-єнольна таутомерія досліджена для широкого кола заміщених β -дикетонів із застосуванням методів ЯМР ^{13}C и ^1H . Виявилося, що використання хімічних зсувів ^{13}C значно надійніше і точніше, ніж ^1H . Вивчені замісники в ацетилацетоні можна розташувати в ряд, у якому частка таутомеру з єнольним протоном зростає: $\text{OC}_2\text{H}_5 \ll \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Найбільшу єнолізацію забезпечує метакрилоїльний фрагмент, що має більш довгий ланцюг спряження. Оцінка єнол-єнольної таутомерії має практичну цінність у зв'язку з різною реакційною здатністю таутомерів у процесі полімеризації. Проте, на сьогодні відсутні які-небудь кількісні закономірності єнол-єнольної таутомерії.

Контрольні запитання:

1. Що таке таутомерія і чим таутомери відрізняються від ізомерів функціональної групи. Який тип таутомерії характерний для β -ДКС?
2. Наведіть схему кето-єнольної таутомерії на прикладі ацетооцетового естеру. Які фактори впливають на співвідношення таутомерних форм?
3. Якими фізико-хімічними методами можна дослідити кето-єнольну таутомерію та як визначається константа рівноваги процесу?
4. Якими якісними реакціями можна підтвердити наявність різних таутомерних форм у розчині ацетилацетону?

Тема 4. Спектральні методи дослідження β -ДКС

Для дослідження будови та хімічної поведінки β -дикетонів найбільш широко застосовують спектральні методи аналізу: електронну, інфрачервону (ІЧ-) та ЯМР-спектроскопію.

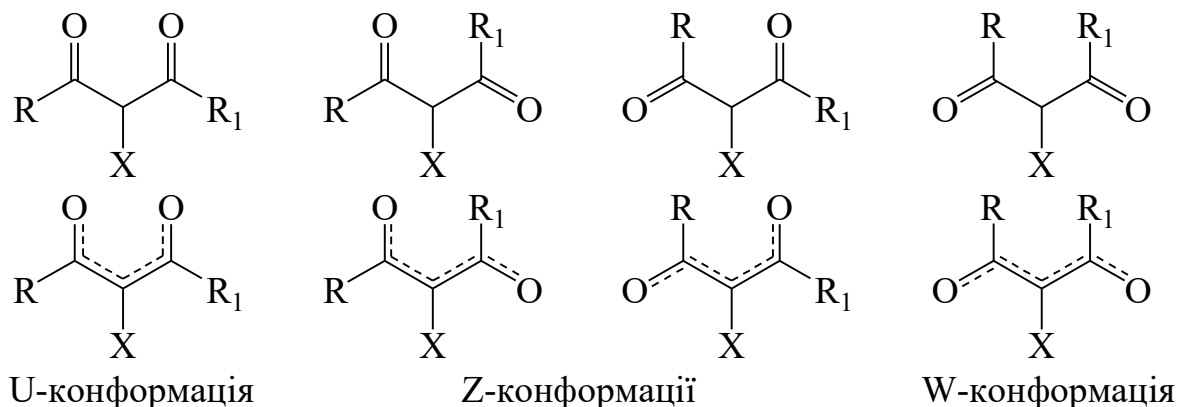
Електронні спектри поглинання β -дикарбонільних сполук дозволяють оцінити вміст таутомерних форм. Єнольні і аніонні форми містять супряжену π -електронну систему і характеризуються інтенсивними електронними переходами, що виявляються в УФ і видимій області (215-600 нм).

Малоновий естер. Дикарбонільна форма практично не поглинає в УФ і видимій області. Якщо в якості замісників введені групи з π -електронною системою, то в спектрі з'являється їх власне поглинання. Єнольна форма присутня у дуже малій кількості і тому не досліджується. Аніонна форма вивчена тільки для заміщених малонових естерів і має інтенсивне поглинання в області 230-270 нм.

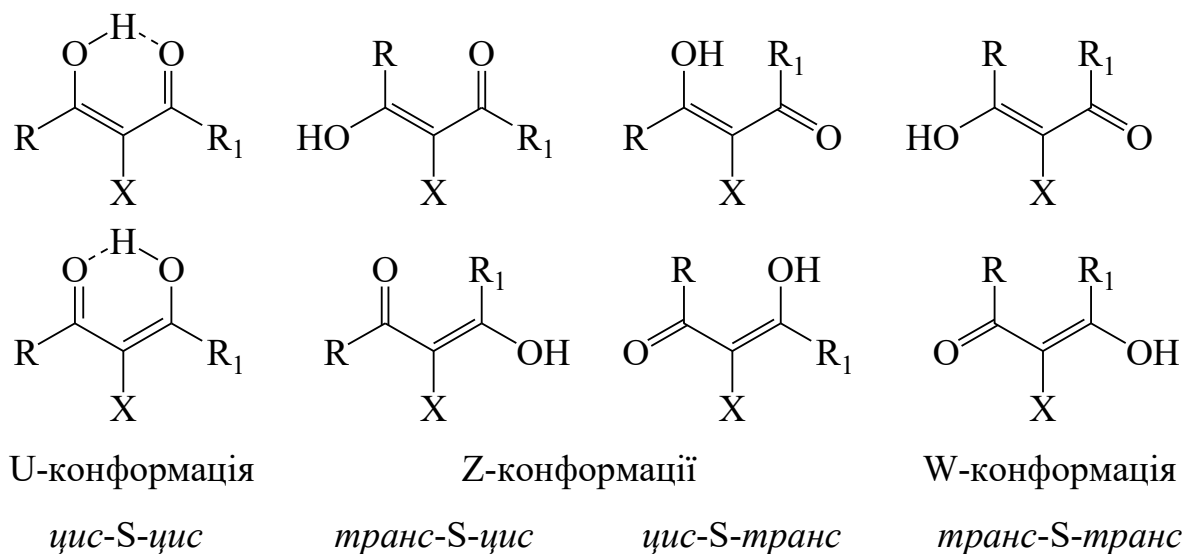
Ацетооцтовий естер. Дикарбонільна форма має малоінтенсивне поглинання в інтервалі 260-290 нм, що обумовлено n - π^* переходами кетогрупи. Єнольна форма поглинає в області 240-245 нм. Причому утворюються *цис*-єноли з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Аніонна форма поглинає в області 270 ± 15 нм.

Ацетилацетон. Дикарбонільна форма ацетилацетону і його заміщених без спряжених замісників має лише слабкий максимум при 270-290 нм ($\epsilon = 30$ -150) (n - π^* перехід). Єнольна форма має інтенсивне поглинання в області 250-300 нм, викликане π - π^* переходами. Положення максимуму залежить від структури єнолу (*цис*- чи *транс*-), наявності водневого зв'язку і природи розчинника. Так, ацетилацетон у воді має $\lambda = 275$ нм ($\lg \epsilon = 4,08$). При введенні алкільної групи в γ -положення $\lambda = 286$ нм ($\lg \epsilon = 4,04$), а для фенільного замісника $\lambda = 285$ нм. Як правило, електрононоорні замісники (алкіл, феніл) викликають батохромні зсуви на 10-15 нм, а електроноакцепторні – гіпсохромні. Аніонна форма поглинає в області 290 ± 20 нм, що зв'язано з π - π^* переходами в 6π -електронній системі.

Інфрачервоні спектри дикетонної, енольної форм і амбідентного аніона істотно розрізняються в областях поглинання подвійних зв'язків і гідроксильної групи. Крім того, для β -дикетонів можливе існування великого числа конформацій. Дикетонна й аніонна форми несиметричних β -дикетонів ($R \neq R_1$) можуть утворювати по 4 конформації, що позначають U, Z, W



Для енольної форми можливе утворення 8 конформацій.



Найбільш інформативними в ІЧ-спектрах β -дикетонів є смуги поглинання дикетонної і енольної форм. Ці частоти дають інформацію не тільки про структуру речовин, але і дозволяють оцінити реакційну здатність цих сполук у процесах комплексоутворення. Для дикетоформи характерні частоти в області $1760-1640\text{ см}^{-1}$ у вигляді дублету з розщепленням $\sim 20\text{ см}^{-1}$, що відповідають $\nu_{C=O}$. Необхідною умовою розщеплення смуг є копланарність карбонілів. Спектри енольної форми включають $\nu_{C=O}$; $\nu_{C=C}$ і поглинання за рахунок водневих

зв'язків спряженої хелатної структури. Часто ця смуга спостерігається у діапазоні $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, має велику ширину, складний контур і високу інтенсивність. Але чутливість водневих зв'язків до конформаційних змін, природи розчинника й інших факторів роблять цю смугу малоінформативною, залежною від ступеня спряження в циклі. Тому діапазон поглинання єнольної форми знаходиться в межах $1640\text{--}1540\text{ см}^{-1}$. Якщо в β -дикетонах реалізується *транс*-єнольна форма, що буває вкрай рідко, то єдиної кон'югованої системи не спостерігається, і тоді коливанням $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ і $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ відповідають роздільні смуги. Варто підкреслити, що міцність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку U-конформації в шестичленних квазіароматичних структурах, до яких відносяться β -дикетони, складає ~ 20 ккал/моль, у той час як для міжмолекулярного водневого зв'язку вона складає тільки 3–5 ккал/моль. У зв'язку з цим *транс*-єноли можуть існувати лише при стабілізації за рахунок стеричних, індукційних і мезомерних ефектів замісників і полярності розчинника.

Найбільш характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах різних форм β -дикетонів наведені в табл. 3.

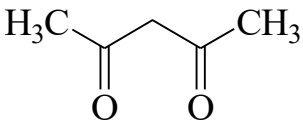
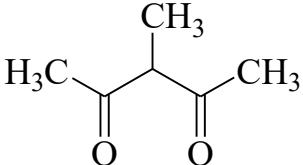
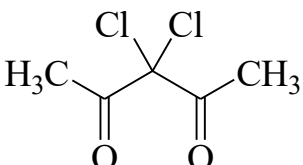
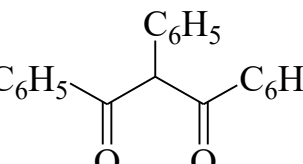
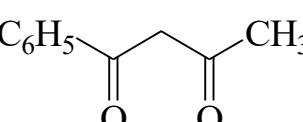
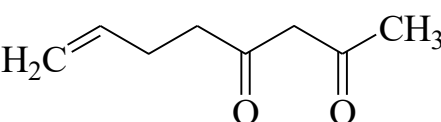
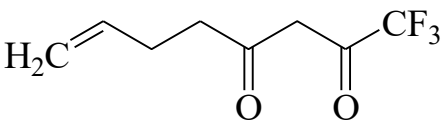
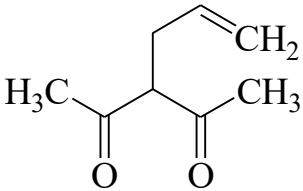
Дикетоформа. Розщеплення смуги $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ у спектрах симетричних ациклічних β -дикетонів не має надійного пояснення в літературі. Для ацетилацетону дублет $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ знаходиться в області 1715 і 1735 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}} = 20\text{ см}^{-1}$). У заміщених ацетилацетонатах $\Delta\nu$ мають близькі значення. У випадку несиметричних ациклічних β -дикетонів появу дублета можна пояснити незбуреними коливаннями двох карбонільних груп, оточених різними замісниками. Так, для бензоїлацетону, що має дублет при 1685 і 1730 см^{-1} , першу смугу відносять до коливань ацетильної, а другу – до бензоїльної груп.

Єнольна форма. Вільна *транс*-єнольна форма виявлена тільки для γ -заміщених β -дикетонів з об'ємним замісником. Вона характеризується двома смугами валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{C}$ зв'язків (1620 і 1610 см^{-1}). Абсолютна більшість єнольних форм реалізується у вигляді *цис*-ізомерів, при цьому спостерігається широка смуга при $1620\text{--}1570\text{ см}^{-1}$ зі складним контуром і великою інтенсивністю. Цю смугу

варто приписувати сумарному поглинанню, обумовленому: а) $\nu_{C=O}$, частота яких знижена через спряження з подвійним зв'язком і наявність ВМВЗ; б) $\nu_{C=C}$, частота яких, навпаки, підвищена завдяки їх взаємодії з деформаційними коливаннями гідроксильної групи (δ_{O-H}).

Таблиця 3

Характеристичні смуги поглинання деяких β -дикетонів в ІЧ спектрах

β -Дикетон	$\nu_{C=O}$, cm^{-1}		$\Delta\nu_{C=O}$, cm^{-1}	$\nu_{C=O} + \nu_{C=C}$, cm^{-1}
	as	s		
	1715	1735	20	1625
	1700	1725	25	—
	1740	1758	18	1615
	1678	1701	23	—
	1685	1730	45	1610
	1680	1718	38	1570
	1690	1710	20	1640
	1700	1720	20	1620

ПМР спектроскопія є надійним методом ідентифікації і дозволяє з високою точністю ($\sim 1\%$) визначити частку дикетонної і єнольної форм у β -дикарбонільних сполуках.

Застосування для цих цілей кількісної ^1H -спектроскопії вимагало синтезу модельних сполук (єнолових естерів і дизаміщених у метиленовій групі β -дикетонів). У ПМР спектроскопії визначення вмісту єнолу проводиться по інтенсивності сигналу протонів єнольної групи ($\delta_{\text{ОН}}$), який знаходиться у межах 14-16 м. ч. Для ацетилацетону цей протон у ПМР спектрі має положення 15,6 м. ч. Розрахована кількість єнольної форми складає 81 %. Введення в β -дикетон CF_3 -групи (трифлуорацетилацетон) зміщує $\delta_{\text{ОН}}$ у бік сильного поля 14,1 м. ч., при цьому частка єнолу складає 97 %. У випадку гексафлуорацетилацетону $\delta_{\text{ОН}}$ має положення 13,0 м. ч. при 100 % вмісті єнолу. Для флуоровмісних вініл- β -дикетонів зазначені закономірності зберігаються. Положення єнольних протонів знаходиться в інтервалі 14,4-16,2 м. ч., а частка єнольної форми складає 70-100 %. І тільки для алілацетилацетону частка єнольної форми – 40 %, що добре узгоджується з результатами для метилзаміщеного в метиленовій групі ацетилацетону (30 %). Цей ефект впливу замісників у метиленовій групі пов'язаний із просторовими утрудненнями при утворенні *цис*-єнолів.

Отже, положення єнольного сигналу суттєво залежить від будови β -ДКС та розчинника в якому проводять вимірювання, який може утворювати міжмолекулярні зв'язки з різними формами β -дикетону, зміщуючи тим самим кето-єнольну рівновагу. Крім того, слід пам'ятати, що дейтеровані розчинники, які мають кислий протон (точніше, дейтерій), наприклад, хлороформ, можуть обмінювати його на протон метиленової групи β -ДКС.

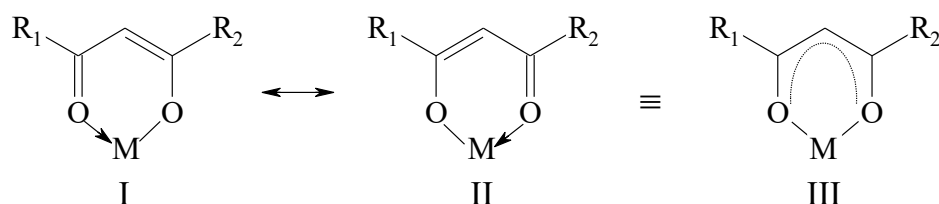
Контрольні запитання:

1. Для кожного з описаних спектральних методів вкажіть найбільш характеристичні смуги, що дозволяють визначити вміст єнольної форми в β -ДКС.
2. Які особливості β -дикетонів слід враховувати при виборі розчинника для зняття спектрів ПМР?

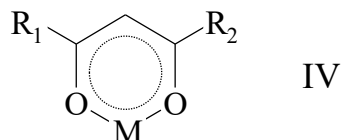
Тема 5. Будова та методи синтезу металохелатів β-ДКС

Наявність кислого гідрогену у метиленовому фрагменті дикето-форми або в гідроксильній групі енольної форми приводить до можливості β-ДКС реагувати з іонами металів та утворювати відповідні металокомплекси.

Основним способом зв'язування металу з β-дикетонатним лігандом є координація через два атоми Оксигену з утворенням шестичленного циклу:



Причому структури I і II відображують енол-енольну таутомерію та при різних R_1 і R_2 не будуть еквівалентними. Про утворення структури III свідчать багато експериментальних даних, тобто п'ять атомів утворюють єдину плоску сполучену систему з вирівняними довжинами зв'язків. Але можливо припустити ще одну структуру :



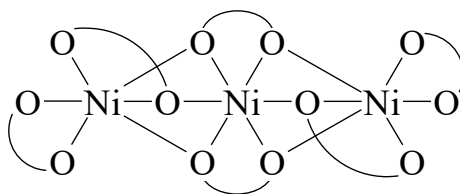
в якій атом металу також входить у сполуку з утворенням шестичленної кон'югованої системи. При цьому π -електроні системи і два р-електрони атома Оксигену зв'язку $Me-O$ узагальнені за участю вільних орбіталей атому металу.

Деякі автори вважають більш вірною структуру III, мотивуючи це тим, що згідно з експериментальними даними, відстань $C-C$, $C-O$, $M-O$ в β-дикетонатах еквівалентні. Але найбільш часто в літературі зустрічається думка на користь структури IV, згідно з якою шестичленному хелатному циклу β-дикарбонільних комплексів приписують псевдоароматичний характер. У цьому випадку поряд з ковалентним та донорно-акцепторним зв'язком припускають можливість додаткової π -взаємодії між π -електроном ліганду і вільним d-електроном чи неподіленою парою d-електронів атомів металу. Аргументом на ко-

ристь наявності псевдоароматичного циклу є той факт, що в ІЧ-спектрах ацетилацетонатів, знайдено підвищення частот коливань зв'язків $C=C$ і $C=O$ у порівнянні з ацетилацетоном. Це свідчить про делокалізацію d-електронів, що призводить до появи кон'югації. В той же час проведення рентгенографічного дослідження кристалів ацетилацетонату $Cr(III)$, який не має d-електронів, показали, що і в цьому випадку також має місце делокалізація. Вважається, що π -взаємодія між атомом металу і атомом Оксигену не є необхідною умовою делокалізації. Припускають, що зміщення електронів в циклі за появи σ -донорно-акцепторного зв'язку у сприятливих умовах може викликати делокалізацію подвійного зв'язку.

Переважає більшість β -дикетонатів – O-координовані хелати. Але серед комплексів ртуті та платини виявлено інший тип взаємодії – C-зв'язані хелати. В них взаємодія ліганду з металом здійснюється через метиновий атом вуглецю. Подібний тип зв'язку виявлений і у хелатів ауруму. У випадку C-зв'язування карбоніли, що не беруть участь у комплексі, можуть знаходитися як в дикетоформі, так і в енольній формі. Причому енольна форма, у зв'язку з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, значно вигідніше енергетично, і тому всі β -дикетонати в кристалах знаходяться в енольній формі. Однак, у супереч цьому відомому факту молекули ауринових β -дикетонатів існують всеж-таки у дикетоформі. Хелати плюмбуму та ауруму також можуть мати C-зв'язування, внаслідок того, що їх катіони є «м'якими» кислотами. Збільшення «твердості» енолят-іонів за рахунок введення акцепторних CF_3 -груп перешкоджає C-зв'язуванню. Наприклад, фероценілтрифлуорацетилацетон, що має середній ступінь «твердості», утворює як C-, так і O-зв'язані хелати, які в розчині представляють собою рівноважну таутомерну суміш.

Окрім O- та C- зв'язаних хелатів, існує велика група β -дикетонатів в олігомерній та полімерній формах, що містять мостикові енолятні ліганди. Подібні структури легко утворюють координаційно ненасичені β -дикетонати, наприклад, кобальту(II) ацетилацетонат утворює тетраметр, нікелю(II) ацетил- та бензоїлацетонати утворюють тример наступної будови:



У питаннях олігомеризації та полімеризації β -дикетонатів виявлені деякі загальні закономірності у виборі β -дикетонатним аніоном тієї чи іншої структурної функції в залежності від природи металу, а також відносних розмірів металу та радикалів β -дикетонатних лігандів:

1. Двовалентні перехідні метали, Pd(II), Pt(II) і всі метали M(II) четвертого періоду, які містять Zn(II), а також Cd(II), переважно координують атоми Оксигену β -дикетонатного ліганду з утворенням металоциклів.
2. Більш «м'які» (за Пірсоном) метали, які надають перевагу зв'язку з менш електронегативними лігандами, а саме Pt(IV), Hg(II) координують β -дикетонатні ліганди і через атоми C_γ .

Структура комплексів істотно залежить не тільки від електронних, але і від розмірних факторів, і в першу чергу, від атомного радіусу атому комплесоутворювача та об'єму замісників у лігандах. Включення до бічного ланцюга β -дикетонатів металів великих за розміром замісників призводить до пригнічення процесу полімеризації та отримання мономерних комплексів навіть із втратою октаедричної конфігурації. Збільшення розміру атома металу, проте, викликає олігомеризацію навіть за наявності великих замісників. Критерієм можливості полімеризації може слугувати співвідношення між об'ємом замісників R_1 та R_2 у β -дикетонаті та довжиною зв'язку M-O. У разі невеликої довжини M-O ліганди з великими за розміром замісниками (бутил, феніл) пригнічують олігомеризацію.

В залежності від їх будови β -дикетонати розділяють на координаційнонасичені та координаційноненасичені:

- до *координаційнонасичених* β -дикетонатів відносять ті сполуки, в яких всі зв'язуючі орбіталі β -дикетона і атомні орбіталі металу заповнені. Це β -дикетонати Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), U(IV), Ru(IV), Ge(IV), Be(II), Al(III), V(III), Fe(III), Co(III), Mn(III) тощо;

- до *координаційноненасичених* відносять β -дикетонати Ni(II), Co(II), Zn(II), Ca(II), Cu(II), Sr(II), Mo(V), Mo(VI), V(V), V(IV) та інші. Такі сполуки реалізують свою насиченість шляхом утворення міжмолекулярних зв'язків (що приводить до утворення олігомерних чи полімерних молекул), а також шляхом утворення аддуктів з молекулами основ (водою, розчинниками).

Координаційноненасичені β -дикетонати здатні до насичення координаційної сфери не лише за рахунок олігомеризації, а й шляхом аддуктоутворення з молекулами, що є основами Льюїса. Сполуки, які містять Нітроген, дають більш стійкі аддукти, ніж Оксигенвмісні. Так, наприклад, відомо, що кобальту(II) бісацетилацетонат утворює аддукти з водою, амоніаком, піридином, *n*-бутиламіном. Останній дає найбільш міцний комплекс. Часто роль аддуктоутворювачів виконують донорні розчинники, наприклад, диметилсульфоксид, диметилформамід, спирти тощо. Утворення аддуктів β -дикетонатів використовують як спосіб, який дозволяє уникнути олігомеризації, а також це значно знижує леткість металокомплексів. Комплексоутворення β -дикетонатів з мономерами та донорними добавками приводить до збільшення ініціюючої активності ацетилацетонатів деяких перехідних металів, що можуть виступати як ініціатори радикальної полімеризації (див. тему 8).

Висока схильність до утворення комплексів β -ДКС дозволила одержати хелати практично з усіма металами, а також рядом неметалів. Це сприяло ефективному застосуванню β -дикетонатів у різних новітніх галузях техніки і технологіях.

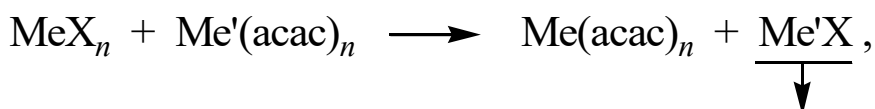
Різноманітність **методів синтезу** визначається характером металовмісного реагенту та умовами реакції. Як металуючі реагенти використовують: метали, їх солі, оксиди та гідроксиди. Процес проводять у водних та органічних середовищах. Вибір методу синтезу визначається гідролітичною стійкістю хелату і технологічністю (ступінь чистоти, вихід, доступність реагентів, безпека).

Синтез хелатів у неводних середовищах

1. Використовують сіль металу + β -дикарбонільна сполука в органічному розчиннику



Можна проводити обмінну реакцію між сіллю металу і хелатом іншого металу:

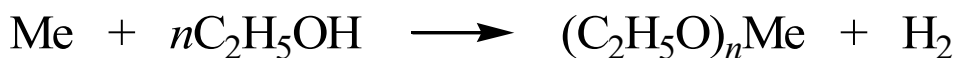


де асас – ліганд ацетилацетону.

Використовують солі: хлориди, сульфати, ацетати, нітрати, оксалати та ін. Метод застосовують рідко, тому що важко підібрати систему органічних розчинників, в якій розчинялися б солі металів. У процесі синтезу звичайно реакційну суміш нагрівають протягом декількох годин зі зворотним холодильником. Вихід реакції невисокий. Тому значно більш популярним є спосіб, при якому сіль розчиняють у воді, а ліганд в органічному розчиннику, який змішується з водою (наприклад, у етанолі). Але слід враховувати, що в цьому випадку у разі координаційноненасиченого металу, металокомплекс може являти собою аддукт з розчинником.

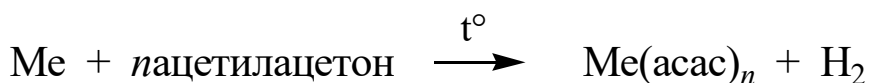
2. Метал + β -дикарбонільна сполука.

а) Метал попередньо активують, перетворюючи його в алкоголят



За рядом параметрів цей метод є добрим, але багато металів не утворюють алкоголятів.

б) Дрібнодисперсний порошок металу диспергують в органічному розчиннику і довгостроково нагрівають, додавши ацетилацетон.



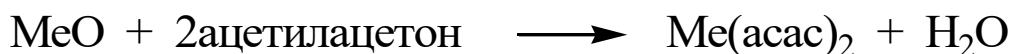
При цьому утворюється чистий продукт, але з малим виходом.

в) З потрібного металу готують електрод і використовують його в електролітичній комірці. Туди заливають електроліт і β -дикарбонільну сполуку. При цьому протікає процес: $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{n+}$. Катион металу легко утворює хелат. У такий спосіб отримані хелати міді, заліза, нікелю, алюмінію та ін.



При цьому утворюється чистий хелат, але метод застосовують рідко через складне апаратурне оформлення.

3. Оксид металу + β -дикарбонільна сполука. У якості органічних розчинників часто використовують суміші, наприклад, етанольно-ацетоновий розчин. Метод застосовують для отримання гідролітично стійких хелатів, тому що в процесі синтезу утворюється вода:



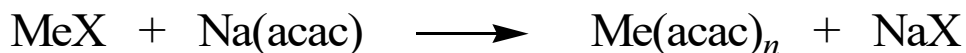
4. Гідроксид металу + β -дикарбонільна сполука.



У цьому випадку також утворюється вода. Для її вилучення в процесі реакції застосовують азеотропний відгін (нагрівання з бенzenом або іншим органічним розчинником) з насадкою Діна-Старка. При синтезі за методами 3 і 4 можуть утворюватися гідрати хелатів.

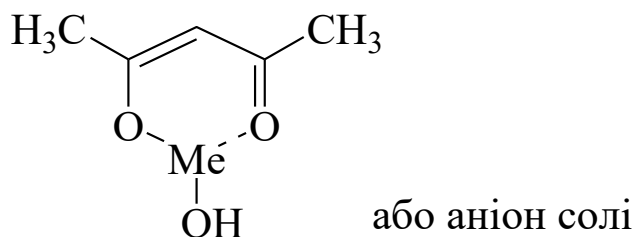
Синтез хелатів у водних середовищах

1. Сіль металу + сіль β -дикарбонільної сполуки. До суспензії β -дикарбонільної сполуки у воді додають розчин Na_2CO_3 до утворення гомогенної системи. При цьому утворюється натрієва сіль β -ДКС. Цей розчин додають до водного розчину солі металу. При цьому необхідно контролювати рН, використовуючи буферні суміші.

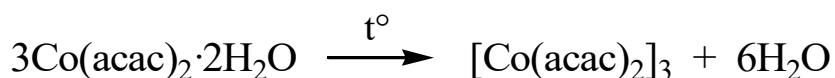


2. Сіль металу + β -дикарбонільна сполука. До водно-спиртового розчину β -ДКС додають концентрований водний розчин солі металу.

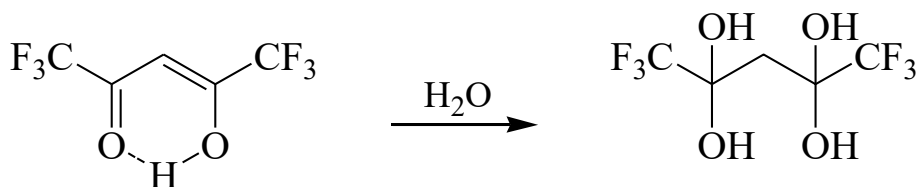
При синтезах у водних середовищах можливе утворення змішаних комплексів.



Утворені хелати, що містять воду, при нагріванні її втрачають, перетворюючись на олігомери:



Флуоровані β -дикарбонільні сполуки легко гідратуються, перетворюючись в гідрокси-сполуки, що не утворюють хелатів.



Цими методами одержують хелати металів, солі яких слабо гідролізуються, а комплекси координаційно насичені.

3. Екстракційний метод. Використовують водний розчин солі металу та органічний розчин β -ДКС. Хелат у воді не розчиняється. Гетерогенну систему інтенсивно перемішують. При цьому процесі утворення хелату проходить на межі розділу фаз.

4. Газофазний метод. На флуоропластову пластину наносять шар будь-якого металуючого агента, висушують і поміщають у трубку, через яку пропускають газ-носіє (аргон) з парами β -ДКС. На виході утворюється хелат. Метод можна застосовувати для летких хелатів.

Серед інших металів найлегше утворюються хелати купруму(II). Тому взаємодію лігандів із солями цього металу використовують в органічному синтезі для виділення ліганду з реакційної суміші і його очищення. Це пояснюється заповненням d-підрівня іонів Cu^{2+} , а також каталізом депротонування β -дикетонів при утворенні комплексів металів. Максимальний каталітичний ефект Cu^{2+} пояснюють відносно великим значенням його окисно-відновного потенціалу.

Проблема чистоти й індивідуальності синтезованих хелатів пов'язана з процесами аддуктоутворення. Поряд з існуванням комплекс-

них сполук β -дикетонів, що містять метал і один тип ліганду, широко відомі комплекси, що містять більш, ніж один тип ліганду (часто два типи лігандів) за рахунок координації різних функціональних груп. Це так звані *змішанолігандні комплекси*. Вони представляють великий науковий і практичний інтерес. При їх утворенні істотно змінюються властивості комплексів: розчинність, летючість, міцність. Різнолігандні комплекси мають низьку термостабільність у розчинах, що дає можливість успішно використовувати їх як ініціаторів полімеризації. Методи синтезу таких різнолігандних хелатів, їх властивості і застосування широко освітлено в літературі. Опубліковано цілий ряд робіт із синтезу змішанолігандних хелатів β -дикетонів з Нітрогеновмісними лігандами. Вивчено комплекси європію(III) з ароматичними β -дикетонами і 1,10-фенантроліном. Отримано і досліджено змішанолігандні комплекси типу $[\text{CuL}(\text{Tmed})]\text{X}$, де L – новий β -дикетонатний ліганд (2,4-діацетил-5-гідрокси-5-метил-3-фенілциклогексанон), Tmed – N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін, X – NO_3 чи BPh_4 . Становлять інтерес змішанолігандні комплекси β -дикетонів з такими відомими комплексоутворювачами як краун-етери, ферроцени, порфірини. Отримані β -дикетонат-краун-етерні комплекси лужноземельних металів, купруму(II) і європію(III).

Контрольні запитання:

- 1. Які типи зв'язування є характерними для металокомплексів β -ДКС? Які фактори сприяють їх утворенню? Наведіть приклади.*
- 2. Чим обумовлена здатність металохелатів β -дикетонатного типу до аддуктоутворення? Які сполуки можуть входити як аддукти?*
- 3. Що представляють собою змішанолігандні комплекси β -ДКС і в яких випадках вони утворюються?*
- 4. Назвіть відомі вам методи синтезу хелатів β -дикетонатного типу? Напишіть відповідні рівняння реакцій.*

Тема 6. Термічна стійкість та ІЧ-спектроскопія металокомплексів β -ДКС

β -Дикетонати металів мають підвищену леткість при відносно невеликих температурах (100-300 °C) та розчинність в органічних розчинниках, завдяки чому їх використовують у газо-рідинній хроматографії для розділення та аналізу сумішей металів. Перехід летких хелатів β -ДКС у газоподібний стан та їх подальший хімічний розклад призводить до утворення плівок вільного металу на різних поверхнях («металізація» поверхонь), що обумовлює використання цих сполук як вихідних реагентів для CVD-процесів (Chemical Vapor Deposition).

Отже, **термічна стійкість** у твердому стані є однією з найважливіших характеристик β -дикетонатів. Для цих цілей використовують метод термогравіметрії. Описані в літературі дериватограми β -дикетонів, вказують на складний і різноманітний характер розкладу цих сполук. У табл. 4 представлені стадії терморозкладу ацетилацетонатів деяких перехідних металів $\text{Mn(II)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Co(II)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni(II)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Cu(II) .

Таблиця 4

Температури основних стадій термічного розкладу ацетилацетонатів, °C

Процес	Mn	Co	Ni	Zn	Cu
Дегідратація	70	90	100	80	—
Сублімація	—	125	120	110	160
Полімеризація	—	175	150	140	—
Відщеплення ацетилацетону	180	205	205	—	—
Розклад	200	300	300	180	250

Як видно з таблиці, усі гідрати ацетилацетонатів відщеплюють воду за температур 70-100 °C. Це перша область втрати ваги. При цьому утворюються безводні хелати. Усі безводні хелати, крім хелату мангану(II), сублімуються в області 110-160 °C. Відбувається поступова втрата ваги. Імовірно, на цій стадії хелати існують у вигляді мономерів. За подальшого підвищення температури починається оліго-

меризація, причому хелати кобальту(II), нікелю (II), цинку(II) дають різні теплові ефекти. Хелат нікелю (II) дає чіткий екзоефект при 150 °С. Хелат кобальту (II) дає ендоефект при 175 °С. Розплав цинку(II) при 140 °С твердіє, що пояснюється полімеризацією. Це приводить до уповільнення процесу сублімації. При цьому спостерігається ендоефект. Варто підкреслити, що всі теплові ефекти для хелату цинку(II) на кривій ДТА значно менші, ніж для інших хелатів. Хелат купруму(II) не утворює олігомерів.

Подальше збільшення температури приводить до відщиплення ліганду. Це доведено експериментально. Розклад тримеру $Mn(acac)_2$ супроводжується відщипленням трьох молекул ацетилацетону. При 200 °С сполука швидко розкладається з виділенням тепла. Тетрамер $Co(acac)_2$ при 205 °С різко темніє, і відбувається відщиплення чотирьох молекул ацетилацетону. Початок і кінець цього процесу проходять у температурному інтервалі 175-230 °С. За температур вищих 300 °С відбувається швидкий розклад залишку. Тример $Ni(acac)_2$ відщеплює дві молекули ацетилацетону. Сполука, що утворюється, є стійкою при 220 °С. Розклад тримеру $Zn(acac)_2$ встановити складно, тому що в цьому випадку накладаються два процеси: сублімація і розклад. Варто підкреслити, що інтенсивний розклад $Zn(acac)_2$ проходить за доволі низької температури – 180 °С. Для хелату $Cu(acac)_2$ при 160 °С починається сублімація, яка проходить до 230 °С. Разом із процесом сублімації відбувається і процес розкладу, кінцевими продуктами якого для всіх хелатів є оксиди металів. Таким чином, основною причиною різноманітності термічної поведінки ацетилацетонатів є їхнє прагнення до олігомеризації і накладання процесів з різними енергетичними характеристиками.

Вплив флуорованих замісників у ліганді на термічну стійкість β -дикетонатів двовалентних мангану, кобальту, нікелю, цинку і купруму наведений у табл. 5. на прикладі трифлуор- (ТФА) та гексафлуор-(ГФА) ацетилацетонатів металів.

$Mn(TFA)_2 \cdot 2H_2O$ дегідратується при 65 °С. Процеси сублімації і розкладу відбуваються одночасно.

**Термічна стійкість трифлуорацетилацетонатів (ТФА) та
гексафлуорацетилацетонатів (ГФА) деяких перехідних металів, °С**

Процес	Хелат nH ₂ O				
	ТФА/ГФА <i>Mn</i>	ТФА/ГФА <i>Co</i>	ТФА/ГФА <i>Ni</i>	ТФА/ГФА <i>Cu</i>	ТФА/ГФА <i>Zn</i>
Дегідратація	65/65	70/70	85/70	—/35	50/50
Сублімація	120/100	100/90	100/100	105/50	60/50
Розклад	110/120	135/130	160/140	190/105	100/90

$Co(TFA)_2 \cdot 2H_2O$ дегідратується при 70 °С. Сублімація виникає в інтервалі до 130 °С, а потім починається перша стадія розкладу. Далі на кривій ДТА є два інтенсивних ендоефекти, яким відповідають дві втрати ваги на кривій ДТГ при 215 °С та 240 °С.

$Ni(TFA)_2 \cdot 2H_2O$ дегідратується при 90 °С. Сублімація максимальна при 135 С. Розклад починається при 160 °С. Відзначене уповільнення сублімації в інтервалі 135-160 °С, зв'язане, імовірно, з олігомеризацією, як в ацетилацетоні. Двом сильним ендоефектам при 190 °С і 250 °С та екзоефектові при 350 °С відповідають інтенсивні втрати ваги, особливо при 250 °С.

$Zn(TFA)_2 \cdot 2H_2O$ дегідратується при 50 °С. При 140 °С сублімація припиняється і склад проміжного продукту $nZn_2OH(TFA)_3$. Після 150 °С сублімація відновляється й відбувається швидкий розклад.

Сублімація $Cu(TFA)_2$ починається при 105 °С і продовжується при розкладі. При 190 °С речовина топиться з розкладом. Для фторовмісних хелатів дегідратація відбувається за нижчих температур. Сублімація добре протікає до температур олігомеризації, а потім сповільнюється. Це чітко видно для хелатів кобальту, цинку, нікелю. Хелат купруму не олігомеризується, тому для нього й відсутнє уповільнення сублімації.

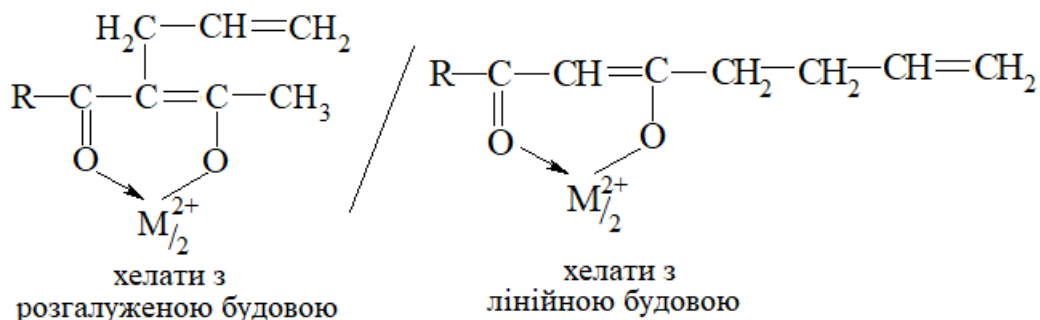
Гексафлуорзаміщені хелати всіх металів розкладаються подібним чином. Температури їхнього розкладу нижчі, ніж у трифлуорзаміщених. Дуже інтенсивно проходить сублімація. Цікаво, що в цьому

випадку і купрум утворює гідрат $\text{Cu}(\text{ГФА})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Таким чином, введення в β -дикетони групи $-\text{CF}_3$ приводить до ослаблення зв'язку метал–ліганд і, як наслідок цього – зменшення термічної стійкості. Це справедливо для флуорованих хелатів інших металів. Для флуорпохідних хелатів, так само як і для ацетилацетонатів, головною особливістю є протікання процесу олігомеризації і взаємозв'язок цього процесу із сублімацією.

Що стосується продуктів терморозкладу хелатів, то їхній якісний склад мало залежить від характеру замісників. Це – ацетон, метан, етан, бутен, оксид та діоксид карбону. Якісний і кількісний склад продуктів істотно залежить від природи центрального атому і ліганду, причому вихід $\text{CO} + \text{CO}_2$ при підвищенні температури може досягати 60-70 % від загальної втрати ваги. Кінцевим продуктом розпаду для вищевказаних хелатів є оксиди металу і частково метал у відновленому вигляді.

При дослідженні термічного поведінки ненасичених ацетилацетонатів, що були синтезовані на кафедрі органічної та фармацевтичної хімії (табл. 6), не виявлено будь-яких закономірностей в залежності від будови ліганду. Хелати з лінійними і розгалуженими лігандами поведуться по-різному в залежності від типу металу і замісника. Все флуоровані металлокомплекси, як лінійні, так і розгалужені, у порівнянні з CH_3 -заміщеними аналогами виявляють ту ж особливість, що відзначена для насичених ацетилацетонатів купруму, нікелю, і кобальту – зменшення термічної стійкості при введенні CF_3 -замісника. У той же час спостерігається декілька відмінностей у термічній поведінці всіх ненасичених металохелатов від насичених аналогів. Це, в першу чергу, відсутність термoeфектів, пов'язаних з олігомеризацією зразків. Крім того, розпад ненасичених комплексів проявляється на дериватограмах у вигляді екзоeфектів. Наявність подвійних зв'язків у складі ліганду приводить до збільшення леткості ацетилацетонатів і підвищенню їх термічної стійкості.

**Стадії термічного розкладу ненасичених β -дикетонатів
кобальту(II), нікелю(II) та купруму(II) різної будови**



Замісник, назва ліганду	М	Температура, °С		
		Дегідратація	Відщеплення ліганду	Розклад
R = -CH ₃ , АПД / ОД	Co*	68/105	225/387	457/500
	Ni*	77/69	310/214,248	500/430
	Cu	125/152**	215, 307/219	425/500
R = -CF ₃ , АТПФ / ТОД	Co*	132/72	260/279	442/436
	Ni*	110/143	264/214,340	405/500
	Cu	85/65**	225, 249/200,240	460/450
R = -C ₆ H ₅ , АФБД / ФГД	Co*	126/80	229/277	229/485
	Ni*	78/93	298/290,388	475/500
	Cu	92/118**	228, 260/260, 353	500/>500

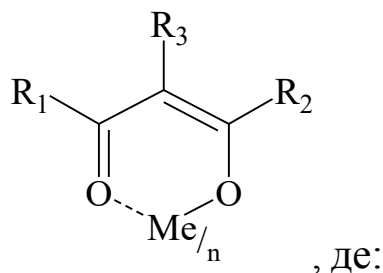
* металокомплекси містять 2H₂O;

** процес топлення

Будова і структура металокомплексів β -дикарбонільних сполук є предметом численних досліджень. Для цих цілей використовується весь арсенал фізико-хімічних методів аналізу (рентгеноструктурний аналіз, ЯМР, ІЧ, ЕПР, УФ спектроскопія, термохімічні і магнетохімічні дослідження, метод дипольних моментів і кристалографічні методи аналізу), а також розрахункові методи оцінки будови β -дикетонатів.

Проте, **ІЧ-спектроскопія** є найбільш простим і зручним методом для вивчення металокомплексів, тому саме нею найчастіше користуються дослідники. Коливальні спектри β -дикетонатів можна використовувати для ідентифікації, вивчення структури комплексів, дослідження процесів аддуктоутворення β -дикетонатів з донорними молекулами, для попередньої оцінки термічної стійкості хелатів і ін. Спектри β -дикетонатів включають велике число смуг, але найбільш важливими з них є смуги валентних коливань карбонільної групи і подвійного C=C зв'язку. Хоча не можна однозначно стверджувати, що смуги, які характеризують ці зв'язки, індивідуальні, а не описують спряжену хелатну систему подвійних зв'язків як єдине ціле, з великим чи малим внеском конкретного зв'язку. Крім означених зв'язків становлять інтерес смуги валентних коливань, що характеризують зв'язок Me-O. У табл. 7 наведені віднесення цих смуг для цілого ряду β -дикетонатів, що відрізняються природою металу, його валентністю та будовою ліганду.

Представлені β -дикетонати загальної формули:



R ₁	R ₂	R ₃	
CH ₃ -	CH ₃ -	H	ацетилацетон (АА)
CH ₃ -	C ₆ H ₅ -	H	бензоїлацетон (БА)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -	H	добензоїлметан (ДБМ)
-			
CH ₃ -	CF ₃ -	H	трифлуорацетилацетон (ТФА)
CH ₃ -	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C} =$	H	метакрилоїлацетон (МАЦ)
CH ₃ -	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₂ -	H	7-октен-2,4-діон (ОД)
CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₂ -	3-алілпентен-2,4-діон (АПД)

Віднесення основних смуг в ІЧ спектрах деяких β -дикетонатів

Сполука	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{C=C}}^*$
Co(AA) ₃	1580	1528	1383 1394 пл 1367 пл	1281	466	—
Co(БА) ₃	1560	1524	1367 пл 1387	1300	—	—
Co(ДБМ) ₃	1540	1528	1378 1385	1310	—	—
Co(AA) ₂	1594	1530	1365 пл 1398	1270	422	—
Co(БА) ₂	1570	1527	1365 пл 1390 пл	1285	—	—
Co(ДБМ) ₂	1546	1523	1383 1397	1284	—	—
Co(ТФ) ₂	1630	1532	1365 1385	1295	—	—
Fe(AA) ₃	1582	1510 пл 1525 пл 1542	1370 1395	1280	434	—
Mn(AA) ₃	1588	1505 пл 1522 1540 пл	1348 пл 1360 1387	1260	—	—
Mn(AA) ₂	1606	1525 пл 1535 1542 пл	1360 1405	1258	—	—
Ni(AA) ₂	1600	1525 пл 1534 1540	1370 пл 1390 пл 1408	1265 1290	452	—
Cu(МАЦ) ₂	1550	1515	1360 1370	1315	450 480	1630

Сполука	$\nu_{s(C\equiv O)}$	$\nu_{as(C\equiv C)}$	$\nu_{as(C\equiv O)}$	$\nu_{s(C\equiv C)}$	ν_{M-O}	$\nu_{C=C}^*$
Co(МАЦ) ₂	1565	1516	1360	1280	485	1625
Ni(МАЦ) ₂	1580	1560	1370 1390	1315	450	1630
Cu(ОД) ₂	1560	1510	1350 1365	1260 1280 1295	440 460	1630
Co(ОД) ₂	1560	1510	1360	1290	415	1630
Ni(ОД) ₂	1575	1500	1370	1270	430	1625
Cu(АПД) ₂	1570	1510	1360 1380	1270 1290 1302	450 470	1640
Co(АПД) ₂	1570	1503	1325 1362	1240 1260	410	1630
Ni(АПД) ₂	1580	1500	1370	1330	420	—
Cu(АА) ₂	1578	1527	1397	1281	458 426	—

* у ненасиченому фрагменті

З таблиці видно, що у випадку незаміщених ацетилацетонатів смуга $\nu_{s(C\equiv O)}$ чуттєва до зміни природи і ступеня окиснення металу. Так, при зміні ступеня окиснення $Co(III) \rightarrow Co(II)$ і $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ спостерігається значне збільшення частоти коливань. Частота валентних коливань $\nu_{as(C\equiv C)}$ мало змінюється. Однак для деяких металів спостерігається розщеплення цієї смуги, причому розщеплення збільшується з ростом порядкового номеру металу. Цей ефект обумовлений асиметричними коливаннями зв'язку $(C\equiv C)$ різних хелатних кілець комплексу (ν_{as}). Таке ж розщеплення у всіх випадках спостерігається і для смуги $\nu_{as(C\equiv O)}$.

Заміщення CH_3 -групи в ацетилацетоні на C_6H_5 - ($\text{Co}(\text{БА})_3$, $\text{Co}(\text{ДБМ})_3$, $\text{Co}(\text{БА})_2$, $\text{Co}(\text{ДБМ})_2$) приводить до значного зменшення частоти $\nu_{\text{s}(\text{C}\equiv\text{O})}$ і збільшення частоти $\nu_{\text{s}(\text{C}\equiv\text{C})}$, але мало позначається на смузі $\nu_{\text{as}(\text{C}\equiv\text{C})}$. Введення в ацетилацетонат CF_3 -групи, навпроти, приводить до збільшення всіх частот хелатного кільця.

Зіставлення спектрів ненасичених β -дикетонатів з відповідними ацетилацетонатами показує, що при заміщенні CH_3 - на ненасичений фрагмент $\nu_{\text{s}(\text{C}\equiv\text{O})}$, $\nu_{\text{as}(\text{C}\equiv\text{C})}$, $\nu_{\text{as}(\text{C}\equiv\text{O})}$ збільшують частоту, а $\nu_{\text{s}(\text{C}\equiv\text{C})}$ зменшують. Причому також спостерігається розщеплення смуги $\nu_{\text{as}(\text{C}\equiv\text{O})}$ і $\nu_{\text{s}(\text{C}\equiv\text{C})}$, хоча для ацетилацетонатів розщеплення останньої не відзначалося. Цікавим є розщеплення смуги $\nu_{\text{M}-\text{O}}$. Воно спостерігалось у випадку безводних хелатів купруму і не виявлялося для комплексів з координаційно зв'язаною водою. Але відомо, що аксіальна координація води підвищує симетрію комплексу. Отже, розщеплення цієї смуги може служити додатковою характеристикою симетрії хелатного циклу.

Контрольні запитання:

1. Назвіть стадії термічного розкладу металокомплексів β -ДКС. Які фактори впливають на термічну стійкість β -дикетонатів?
2. Які особливості термічного розкладу є характерними для β -дикетонатів ненасиченої природи? В яких процесах термічна стійкість хелатів має практичне значення?
3. Назвіть найбільш характерні смуги поглинання в ІЧ-спектрах, за якими можна ідентифікувати металокомплекси β -дикетонатного типу. Які особливості їх прояву, і про що вони можуть свідчити?
4. Металокомплекс АФБД- Ni має в ІЧ-спектрі найбільш інтенсивні смуги поглинання, см^{-1} : група I (1590, 1560, 1510, 1470, 1440, 1405); 1630; група II (420, 525, 630, 685); група III (2825, 2870, 2955); група IV (905, 960, 990, 2955); група V (760, 1095, 1140, 1175, 1280). Визначте відповідність перелічених груп смуг коливанням зв'язків, наявних у цьому хелаті.

Тема 7. Процеси радикалоутворення за участю

β -дикетонатів металів

Окисно-відновлювальні системи як джерела вільних радикалів знаходять широке застосування в різноманітних хімічних процесах, в першу чергу в реакціях радикальної полімеризації та окиснення. Серед окисно-відновлювальних систем особливе місце займають системи за участю сполук металів змінної валентності, зважаючи на їх високу ефективність і універсальність. При цьому метал може знаходитися у різних хімічних сполуках: солях металів, металоорганічних та комплексних сполуках (у тому числі у β -дикетонатах). Цікаво, що незалежно від типу металовмісних сполук багато закономірностей окисно-відновлювального процесу є тотожними.

β -Дикетонати самі по собі можуть бути джерелами вільних радикалів для проведення радикальної полімеризації. Але, порівняно з пероксидами, вони є більш високотемпературними ініціаторами. Тому застосування β -дикетонатів в індивідуальному вигляді можливе тільки для деяких металохелатів, в інших випадках процес ведуть за присутності донорних добавок. З іншого боку, β -дикетонати перехідних металів самі проявляють каталітичну активність при радикальному терморозкладі гідропероксидів (ГП) та діацильних пероксидів. Зазвичай у всіх випадках використання β -дикетонатів для генерації радикалів найважливішою стадією є процес їх комплексоутворення з різними молекулярними та радикальними компонентами системи. Детально вивчено комплексоутворення між β -дикетонатами та пероксидами, спиртами, ізоціанатами, нафтолами, різними органічними розчинниками, вініловими мономерами, а також радикальними продуктами.

7.1. Комплексоутворення β -дикетонатів з органічними

молекулами

β -Дикетонати є кислотами Льюїса, але вони значно менше вивчені в порівнянні із звичними кислотами Льюїса – солями металів III-V груп. Для них є характерними низька константа рівноваги ад-

дуктоутворення і теплота процесу. Так, величини ΔH для процесу взаємодії $\text{Cu}(\text{acac})_2$ з піридином складають 25-42 кДж/моль, тоді як для солей металів 42-170 кДж/моль. β -Дикетонати можуть взаємодіяти з основами за рахунок внутрішньосферної координації основ до атома металу плоского комплексу уздовж осі Z аксіальної площини або в екваторіальній площині XY . Утворення комплексу можливе також шляхом зовнішньосферної координації, яка здійснюється за рахунок донорно-акцепторних зв'язків з π -електронною системою хелату або водневих зв'язків з атомами кисню першої координаційної сфери. З каталітичними властивостями β -дикетонатів найбільш пов'язана внутрішньосферна координація молекул уздовж осі Z або площини XY . На рис. 1 показана геометрична конфігурація комплексу гідропероксиду (ГП) кумолу з $\text{Co}(\text{acac})_2$.

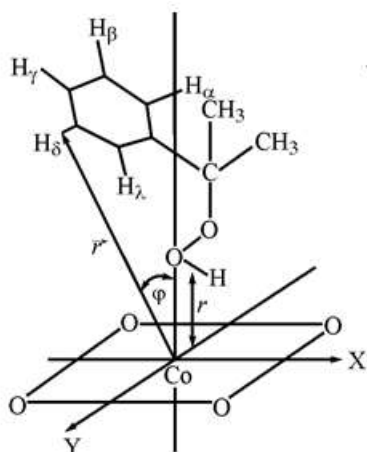


Рис. 1. Геометрична конфігурація комплексу $\text{Co}(\text{acac})_2$ з гідропероксидом кумолу

Внутрішньосферний комплекс утворюється за рахунок взаємодії електронної пари атома Оксигену групи $-\text{OH}$ ГП з атомом кобальту уздовж осі Z , тобто уздовж площини, яка є перпендикулярною площині хелатного циклу. При координації молекул, які є донорами електронів, уздовж осі Z перенесення заряду через донорні σ -зв'язки буде більшим, ніж через акцепторні π -зв'язки. Це приводить до перерозподілу електронної густини по

зв'язках основи і сприяє його активації, полегшуючи хімічні перетворення.

Методом ЯМР спектроскопії була вивчена структура комплексів гідропероксидів *трет.*амілу і *трет.*бутилу з ацетилацетонатами $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{VO}(\text{II})$, $\text{Mo}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ та ін. Зокрема, комплекс $\text{Co}(\text{acac})_2$ має октаедричну симетрію, яка підтримується за рахунок асоціації в тетрамер. За присутності ГП комплекс переходить у мономерну форму і стає тетраедричним, при цьому ГП заміщує один ліганд ацетилацетону в координаційній сфері іона кобальту. У іона кобальту існують дві координаційні сфери молекул, і відбувається обмін закомплексо-

ваних молекул ГП з вільними молекулами з розчину. Молекули ГП у першій сфері приєднуються до іона за допомогою орбіталей атома Оксигену групи -ОН. Молекули другої сфери приєднуються за рахунок водневих зв'язків до тих молекул ГП, які увійшли до першої сфери. Комплекс з ГП у першій координаційній сфері іона може утворюватися і без заміщення ліганда ацетилацетону.

Оцінка структури комплексів може бути проведена за допомогою термодинамічних розрахунків. Кінетичні і активаційні параметри процесу підтверджують одержані раніше експериментальні дані і дають нову інформацію. Таким шляхом було показано, що на характер розкладу комплексу β -дикетонату з ГП впливає спосіб координації гідропероксида у другій координаційній сфері. ГП першої координаційної сфери в цьому процесі може виступати як донор, при цьому зв'язок О–Н послаблюється і як акцептор, де такого ефекту немає. Було показано також, що в таких комплексах відбувається внутрішньосферне перенесення електронної густини з молекули ГП на β -дикетонат. При цьому електронна густина переходить не на центральний атом, а на атоми кисню хелатного циклу.

У літературі окрім комплексів β -дикетонатів з ГП описано утворення комплексів з різними іншими органічними молекулами. Детально вивчені комплекси β -дикетонатів зі спиртами. Показано, що молекули спирту здатні до взаємодії не тільки з центральним атомом β -дикетонатів двовалентних металів (при цьому утворюються внутрішньосферні комплекси), але й до утворення зовнішньосферних комплексів за рахунок водневого зв'язку з атомами кисню хелатного циклу. У випадку Fe(III) ацетилацетонату, який є каталізатором утворення уретанів зі спирту та ізоціанату, методом ЯМР-спектроскопії було показано утворення комплексів з обома компонентами. Утворюються зовнішньосферні комплекси типу $[\text{Fe}(\text{acac})_3]\text{L}$, де $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, CH_3NCO . В цих комплексах молекули спирту орієнтовані у напрямку до ацетилацетонатної групи гідроксильним протоном, а ізоціанат – метильною групою. Зовнішньосферні комплекси між спиртом і $\text{Fe}(\text{acac})_3$ утворюються за рахунок водневого зв'язку з атомами кисню ліганда, а у разі ізоціаната взаємодія відбувається з π -

електронною системою ліганда. Але координація реагентів у зовнішній сфері β-дикетонату не приводить до реакції. Для цього необхідне утворення внутрішньосферного комплексу хоча б з одним з реагентів. Утворення внутрішньосферного комплексу зі спиртом показано на рис. 2.

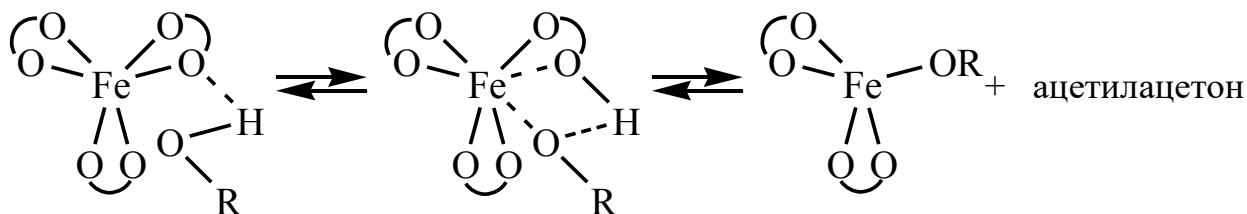
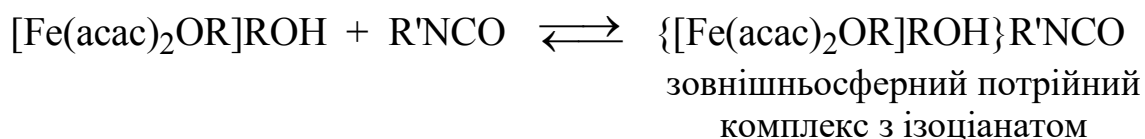
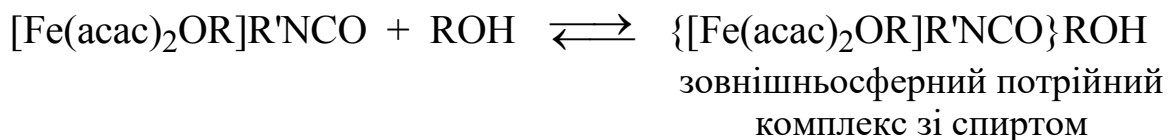
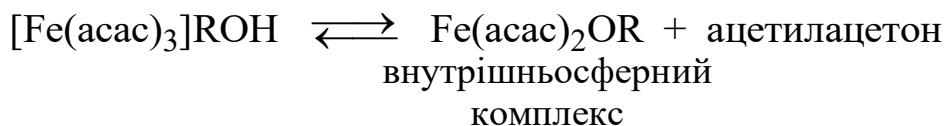
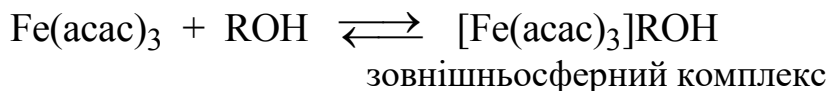


Рис. 2. Утворення комплексів спирту з Fe(acac)₃

Виведення ацетилацетону з координаційної сфери феруму в Fe(acac)₃ супроводжується злягодженням входом до неї молекули спирту із зовнішньої сфери комплексу. Оскільки Fe(acac)₂OR, який утворився, є координаційно ненасиченим (іон феруму має 6 координаційних місць, ліганди ацетилацетону займають 4 місця, одне місце займає група OR), то можливе комплексоутворення однієї молекули спирту або ізоціанату по шостому координаційному місцю.



Зважаючи на полярні ефекти, утворення зовнішньосферного потрійного комплексу є більш переважним. Питання про природу пот-

рійного комплексу і його пряме експериментальне визначення залишається відкритим. Далі з потрійного комплексу утворюється уретан. За відсутності каталізатора $\text{Fe}(\text{acac})_3$ спирт з уретаном також можуть утворювати комплекс, але він не приводить до утворення уретану зі стеричних причин. Тобто, роль каталізатору полягає у забезпеченні можливості утворення такого комплексу між реагентами, в якому має місце оптимальна взаємна орієнтація ізоціанату і спирту.

Оскільки β -дикетонати найчастіше використовують в процесах радикалоутворення в розчинах, то вкрай важливо оцінити можливість їх комплексоутворення з розчинниками. Залежно від того, чи є хелат координаційно насиченим або ненасиченим, має місце зовнішньосферна або внутрішньосферна координація розчинника. Зазвичай сольватація β -дикетонатів двовалентних металів пов'язана з входженням розчинника у внутрішню координаційну сферу, а для сольватації тривалентних металів характерною є зовнішньосферна координація.

Раніше вважали, що зовнішньосферні комплекси з β -дикетонатами утворюють тільки молекули, які здатні до утворення водневих зв'язків. Але це лише один спосіб утворення таких комплексів. Відомо, що при утворенні зовнішньосферних комплексів, коли має місце зв'язок між лігандами першої і другої координаційної сфери, природа металу відіграє незначну роль. На прикладі ацетилацетонатів $\text{Fe}(\text{III})$ і $\text{Cr}(\text{III})$ було показано, що розчинники можна поділити на дві групи. Перша – хлороформ, спирти, оцтова кислота, метилхлорид, дихлоретан – це донори протонів. Друга – ацетон, бензен, толуен, ацетонітрил – акцептори протонів. Механізми зовнішньосферного комплексоутворення для цих груп будуть різними. Молекули першої групи утворюють водневі зв'язки з атомами Оксигену хелатного кільця, молекули другої групи взаємодіють з π -електронною системою хелату, оскільки належать до донорів електронів. Введення в хелатне кільце електронегативних замісників (наприклад, для $\text{Fe}(\text{III})$ трифлуорацетилацетонату) ускладнює утворення зовнішньосферних комплексів першої групи і, навпаки, полегшує утворення комплексів для розчинників другої групи. Введення флуору в хелат, крім того, створює стеричні перешкоди для комплексоутворення. Слід зазначи-

ти, що дипольна взаємодія між зовнішньосферними лігандами і металлокомплексами відіграє другорядну роль.

Досить детально вивчено комплексоутворення між β -дикетонатами перехідних металів і мономерами. Але це питання буде розглянуто у наступній темі, присвяченій полімеризації.

Важливу роль в процесах радикалоутворення при розкладі ГП, окисленні вуглеводнів і при радикальній полімеризації має комплексоутворення радикалів з β -дикетонатами. Цей процес призводить до втрати активності β -дикетонатних каталізаторів, ініціаторів та істотно позначається на кінетичних характеристиках реакцій.

Найбільш вивчена взаємодія $\text{Co}(\text{acac})_2$ з радикалами. Можливі три варіанти утворення комплексів: взаємодія радикала з лігандом, заміщення ліганда в координаційній сфері метала на радикал, а також шляхом перенесення електрона через середовище. Перший тип взаємодії можна показати на прикладі взаємодії неспареного електрона з хелатною системою β -ДКС. Підтвердженням цього є зменшення швидкості кополімеризації стиролу з β -дикетонатними мономерами, а також зменшення молекулярних мас і збільшення ступеня полідисперсності одержаних кополімерів (рис. 3).

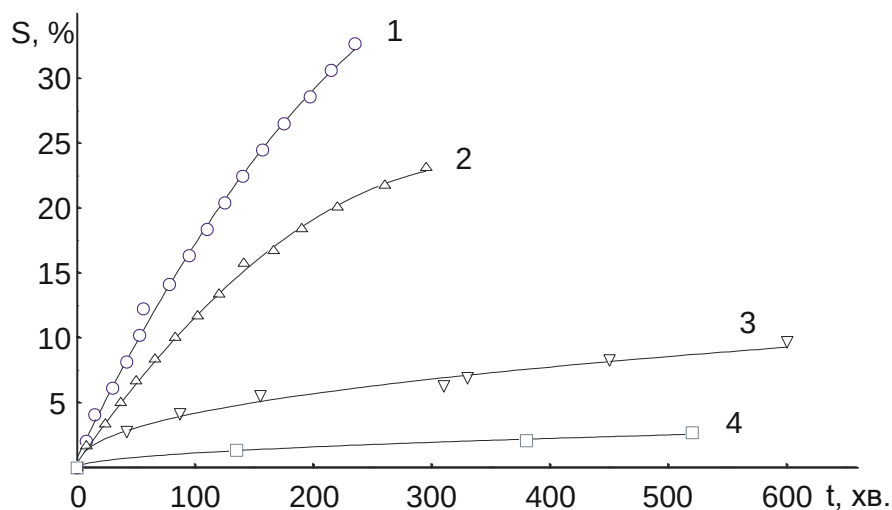


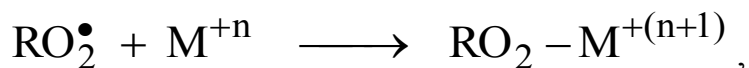
Рис. 3. Залежність конверсії кополімеризації від часу при різних співвідношеннях комономерів 3-алілпентан-2,4-діон : стирол:

1 – 1:10; 2 – 1:5; 3 – 1:1; 4 – 5:1. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{ПБ}} = 0,01\text{ моль/л}$

На прикладі взаємодії $\text{Co}(\text{acac})_2$ з *o*-метилфеноксильним радикалом показано утворення комплексу за рахунок перенесення заряду.

Про це свідчить утворення нової смуги в електронному спектрі поглинання при $\lambda = 440\text{-}445$ нм. Феноксильний радикал має 7π -електронну систему і є донором π -типу. $\text{Co}(\text{acac})_2$ має вакантну $3d$ -орбіталь і є акцептором. Зв'язок в комплексі здійснюється за рахунок перекриття π -орбітали феноксильного радикалу та $3d$ -орбіталі кобальту. Це досить слабкий зв'язок. Про це говорить той факт, що у полярних середовищах спектр вихідного радикалу за присутності $\text{Co}(\text{acac})_2$ не змінюється. Отже, енергія зв'язку комплексу менше енергії сольватації донору та акцептору у полярному середовищі. Комплексоутворення радикалів з $\text{Co}(\text{acac})_2$ при достатній концентрації хелату буде призводити до загибелі активних радикалів і тоді ацетилацетонати діятимуть як інгібітори радикальних процесів.

Для ацетилацетонату ванадилу $\text{VO}(\text{acac})_2$ показано взаємодію з оксирадикалами $\text{RO}\bullet$, яка проходить через швидку рівноважну стадію утворення комплексу $[\text{VO}\cdots\text{OR}]$ з подальшою повільною стадією утворення кінцевих продуктів. При взаємодії $\text{VO}(\text{acac})_2$ з пероксирадикалами відбувається реакція з перенесенням електрону від атома металу до радикалу

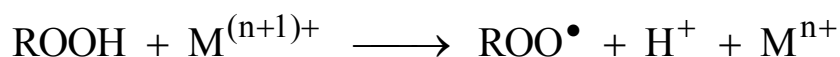


тобто метал окиснюється. При цьому можливі зміна забарвлення системи та вигляду електронних і ІЧ-спектрів.

Аналогічні результати одержані при окисненні амінів молекулярним киснем за присутності ацетилацетонатів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$. Показано, що в цій реакції хелати при взаємодії з активними радикалами інгібують процес. При цьому обрив радикалів проходить не лише в ході окиснення, як показано для $\text{VO}(\text{acac})_2$, але й відновлення. Отже, інгібування радикальних процесів ацетилацетонатами перехідних металів обумовлено чергуванням реакцій окиснення та відновлення при взаємодії пероксидного радикалу $\text{ROO}\bullet$ з металом у низькому та вищому ступеню валентності. Найбільш ефективні в процесах інгібування $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Для них константи швидкості взаємодії з пероксидними радикалами на 2-3 порядки вищі, ніж для традиційних інгібіторів – амінів та фенолів.

7.2. Закономірності розкладу органічних гідропероксидів за присутності сполук перехідних металів

Загальні уявлення про механізм каталітичного розкладу ГП за присутності сполук перехідних металів запропоновані Габером і Вейсом.



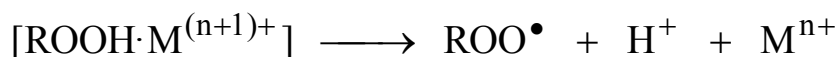
У результаті двох видів реакцій забезпечується каталітичний цикл. Кількість молекул ROOH, що розклалися під дією однієї молекули каталізатора, досягає 10^3 . Цей каталітичний цикл може здійснюватися не тільки у водних, але й в органічних середовищах. Цикл Габера-Вейса ілюструє тільки загальний напрям процесу. Залежно від природи ГП та металовмісної сполуки можуть спостерігатися специфічні особливості. Так, при розпаді ГП тетраліну під дією карбоксилатів кобальту, враховуючи склад продуктів розпаду, замість реакції I циклу Габера-Вейса запропоновано інший механізм:



Крім того, ГП не завжди бере участь в обох стадіях циклу. Іноді ці функції виконують продукти розпаду гідропероксиду, розчинник або добавки. Так, Ni (III) переходить в Ni (II), реагуючи з бензальдегідом, а Mn(III) переходить в Mn(II) за присутності альдегідів. При розкладанні ГП за присутності купрум стеарату в системі накопичуються продукти реакції: спирти, кетони, органічні кислоти, які зменшують швидкість утворення радикалів. При розкладанні ацильних гідропероксидів Co(II) повністю переходить в Co(III). Ця реакція відбувається і при розкладі алкільних гідропероксидів, але швидкість переходу значно менша.

Дуже багато особливостей розкладення ГП у неводних середовищах за присутності сольових каталізаторів можна пояснити, виходячи з уявлень про утворення проміжних комплексів ГП – каталізатор. Утворення таких комплексів є характерним для різних пероксидів і солей металів, металоорганічних сполук, β-дикетонатів металів. У відповідних розділах ми детально розглянемо це явище. Ціка-

во, що ГП утворює комплекси як з окисненою, так і з відновленою формою каталізатора.



Утворення радикальних продуктів відбувається тільки шляхом розкладу таких комплексів. Тому процеси, що приводять до зменшення концентрації комплексів або збільшення їх стійкості, зменшують вихід радикальних продуктів. Так, якщо до системи купрум(II) стеарат – гідропероксид *n*-децилу додавати спирти або кетони, то спостерігається значне зменшення швидкості розпаду ГП. Відомо, що спирти і кетони можуть утворювати комплекси за рахунок водневого зв'язку з ГП та купрум(II) стеаратом. А оскільки швидкість розкладу ГП визначається концентрацією комплексу гідропероксид–купрум(II) стеарат, то будь-яке зв'язування цих компонентів в інші комплекси буде зменшувати загальну швидкість розкладу ГП на радикали. В літературі припускають також існування потрійного комплексу гідропероксид–купрум(II) стеарат–спирт (кетон). Такі комплекси є більш стабільними і не приводять до утворення радикальних продуктів. Утворення потрійних комплексів в окиснювально-відновних системах на основі сполук перехідних металів показано для різних класів сполук.

У цілому ряді робіт визначено порядки реакції розкладу гідропероксидів за присутності каталізаторів – солей металів по ГП і каталізатору. Ця величина для різних ГП, каталізаторів і розчинників може змінюватися в широких межах від 0 до 2 і часто залежить від концентрації ГП, зменшуючись до 0 при збільшенні концентрації останнього. Другий порядок за каталізатором пояснюють тим, що комплекс ГП–каталізатор розкладається на радикальні продукти тільки після приєднання другої молекули каталізатора. А другий порядок за

гідропероксидом у присутності купрум(II) солей пояснюють утворенням проміжного комплексу ГП–каталізатор складу 2:1.

Слід підкреслити, що запропонований вище механізм розпаду систем ГП – сіль металу з утворенням радикальних продуктів не є повним. Безперечним фактом є утворення комплексу ГП – каталізатор. Але надалі його розпад може йти двома шляхами: за радикальним механізмом або з утворенням молекулярних продуктів. Оцінка частки радикальних продуктів може бути проведена методом інгібіторів. Значний молекулярний розпад спостерігається у разі гідропероксиду *n*-децилу за присутності купрум(II) стеарату та при розкладі гідропероксиду тетраліну за присутності солей кобальту. Частка молекулярного розпаду залежить від природи каталізатора і ГП. Цікавим є також вплив температури на частку радикального розкладу. Так, при розкладі ГП кумолу за присутності купрум(II) стеарату вихід радикалів зростає від 1 до 100 % при підвищенні температури від 70 до 120 °С. Заміна металу у складі каталізатора, за всіх інших рівних умов, також істотно позначається на частці молекулярного розкладу. Так, частка радикального розкладу *трет*-бутилгідропероксиду за присутності кобальту(II) стеарату складає 100 %, а за присутності манган(II) стеарату – не більше 10 %. Причиною утворення нерадикальних продуктів при розкладі ГП за присутності солей металів вважається клітинний ефект.

Слід підкреслити, що при каталітичному розкладі ГП за присутності солей металів можливий індукований розклад. Це явище добре відоме для некаталітичного процесу і відбувається за умов високих концентрацій пероксидів. У разі каталітичних систем причиною цього явища є здатність каталізатора вступати у взаємодію з радикалами. Наявність таких взаємодій з перекисними і алкоксильними радикалами, а також з радикалами, утвореними з розчинника, внаслідок передачі ланцюга, описано в літературі. Наявність ланцюгового розкладу істотно залежить від природи всіх компонентів системи і є характерним для розкладання третинних гідропероксидів в апротонних розчинниках. Взагалі, роль розчинників, включаючи мономер, в каталітичному розкладі ГП за присутності солей металів є величезною. Основ-

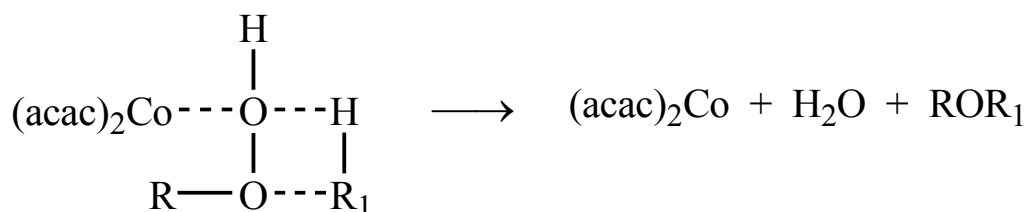
ний механізм впливу розчинників на розклад – це конкуренція за комплексоутворення з компонентами системи ГП і каталізатором. Крім того, розчинники можуть брати участь у циклі Габера-Вейса, реагуючи замість ГП з вищою валентною формою металу, і як було вказано вище, розчинник може брати участь у ланцюговому розкладі ГП. Особливу роль серед розчинників відіграють мономері, здатні до утворення потрійних комплексів з ГП і каталізатором.

7.3. Розклад гідропероксидів під каталітичною дією β -дикетонатів

Всі закономірності каталітичного розпаду пероксидів, які були описані для солей металів та елементоорганічних сполук у певній мірі можуть бути віднесені і до β -дикетонатів. Крім того, в літературі є обширний матеріал стосовно каталітичного розкладу ГП за присутності ацетилацетонатів перехідних металів. Велика частина цих робіт присвячена хелатам кобальту.

При окисненні етилбензену за присутності Co(II) і Co(III) ацетилацетонатів в інертному розчиннику і за відсутності кисню Co(асас)_3 перетворюється на Co(асас)_2 . Експериментально доведено взаємодію радикалів $\text{RCOO}^\bullet$ як з Co(асас)_3 , так і з Co(асас)_2 . Розклад α -фенілетилгідропероксиду за присутності Co(асас)_2 і Co(асас)_3 проходить через стадію утворення комплексу ГП – Co(асас)_2 у співвідношенні 1:2. Кисень не впливає на кінетику розпаду ГП. При змішуванні ГП з Co(асас)_2 відбувається швидка реакція, яка триває 0,3-0,5 с і приводить до утворення Co(III) . Подібний процес спостерігали для різних пероксидів і різних ацетилацетонатів. Було показано, що один пероксидний радикал окиснює 4 молекули Co(асас)_2 . Відзначено також малий вплив кисню на цей процес. З часом активність хелатного каталізатора зменшується. Припускають, що неактивною формою каталізатора може бути $\text{Co(асас)}_2 \cdot \text{X}$, де X – молекулярні та/або радикальні продукти реакції, наприклад, вода, спирти і т. п. Цей висновок зроблений на підставі великої кількості публікацій і, ймовірно, відображає дійсну картину процесу.

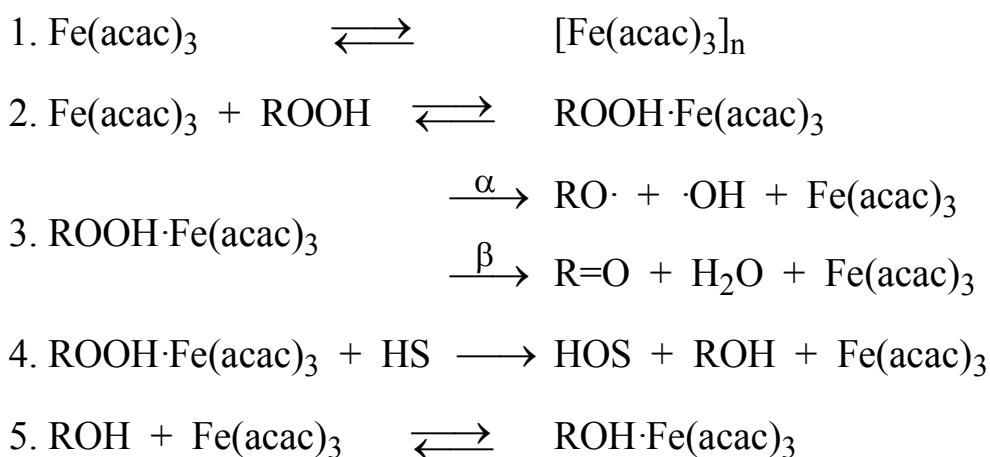
При каталітичному розкладі ГП можливі два шляхи: з утворенням радикальних і молекулярних продуктів. На напрямок процесу впливають багато факторів: природа розчинника, природа металу, «клітинний ефект», в'язкість середовища тощо. Так, при розпаді ГП кумолу за присутності $\text{Mn}(\text{acac})_3$ і $\text{Co}(\text{acac})_2$ частка радикального розпаду складає 50 %, а для $\text{Cu}(\text{acac})_2$ – 100 %. При додаванні в цю систему органічних розчинників із рухомим зв'язком С–Н частка молекулярного розпаду зростає. Це пов'язано з утворенням потрійного комплексу вуглеводня R_1H з комплексом $\text{Co}(\text{acac})_2$ – ГП за схемою:

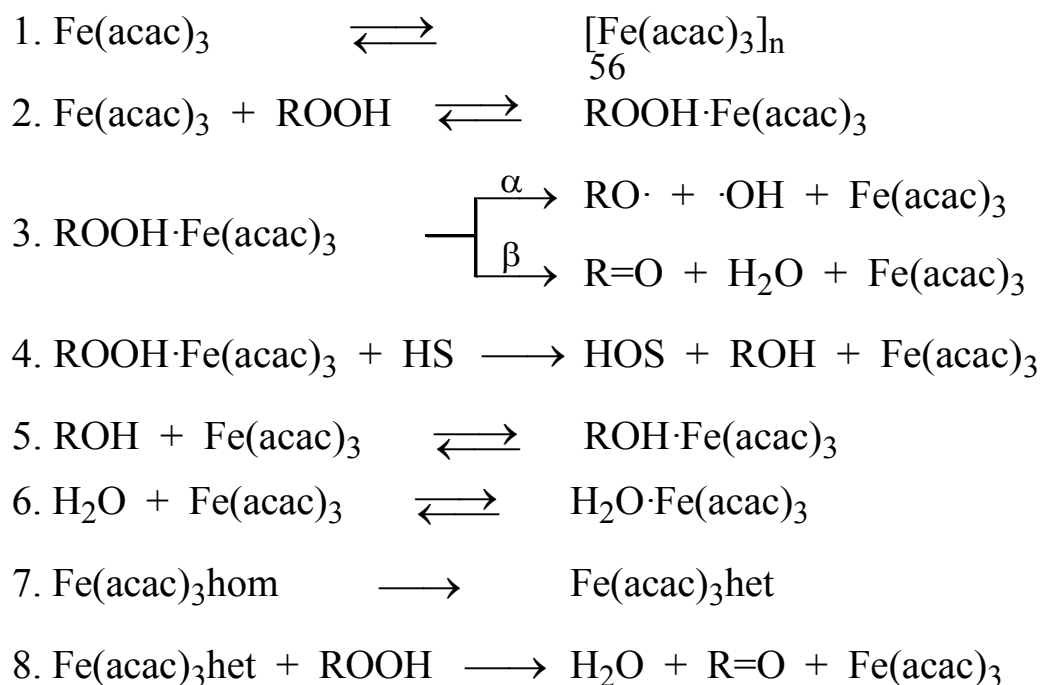


Для підтвердження комплексоутворення між ГП і хелатами використовують різні фізико-хімічні методи: електронну, ІЧ-, ПМР-спектроскопію. У ряді випадків спостерігається зсув смуг поглинання, зміна їх інтенсивності або розширення. Всі ці ознаки вказують на наявність комплексоутворення. В комплексному дослідженні розклад ГП кумолу, етилбензену, *трет.*бутилу і *трет.*амілу за присутності деяких ацетилацетонатів було показано, що у всіх випадках через певний час відбувається різке гальмування швидкості розпаду ГП і при цьому каталізатор випадає в осад. Причиною втрати активності каталізатору є комплексоутворення між хелатом та продуктами реакції.

Наведений вище аналіз літературних даних дозволяє зробити висновок про те, що перша стадія каталітичного розкладу ГП і пероксиду водню за присутності ацетилацетонатів – утворення проміжних комплексів – є характерним також і для солей металів, металоорганічних і елементоорганічних сполук. Далі розклад проміжних комплексів відбувається з високими швидкостями з утворенням як радикальних, так і молекулярних продуктів. Проте, цей процес не завжди досягає глибоких ступенів перетворення. Часто процес закінчується внаслідок так званого «отруєння» каталізатора з причини утворення комплексів між сполуками металів та компонентами системи. Виникає конкурентне комплексоутворення, яке приводить до утворення

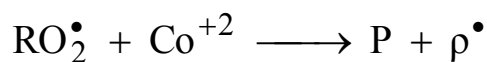
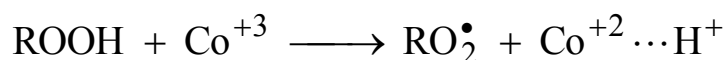
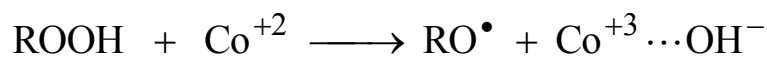
неактивних комплексів, при цьому може змінюватися і валентність металу. Новоутворені комплекси часто не мають каталітичних властивостей і це є однією з причин «отруєння» каталізатора. Всі ці особливості було показано експериментально при вивченні каталітичного розкладу циклогексилгідропероксиду за присутності стеаратів і ацетилацетонатів різних металів. Співвідношення концентрацій каталізатор – ГП змінювалося в широкому інтервалі від 1:1 до 1:3000. При температурі 95 °С у початковому періоді (~10 хв) спостерігається швидкий розпад ГП. Потім швидкість різко зменшується і через 30-40 хв розпад зупиняється. Наприклад, для $\text{Fe}(\text{асас})_3$ розкладання ГП відбувається до глибини ~22 %. Ацетилацетонати перехідних металів утворюють комплекс з ГП складу 1:1. В процесі розкладання ГП в розчині присутні окиснена і відновлена форми каталізатора. Порядки реакції розкладання за ГП завжди вищі, ніж за каталізатором. Так, для $\text{Fe}(\text{асас})_3$ порядок за ГП дорівнює 1,0, а за каталізатором – 0,6. Утворені при розпаді продукти реакції конкурують за комплексоутворення з каталізатором, що приводить до зменшення каталітично активного комплексу і зниженню швидкості процесу. Каталізатор, дезактивований продуктами розкладу, частково випадає в осад. Граничний ступінь розкладу ГП залежить від природи і концентрації каталізатора. Так, для $\text{Fe}(\text{асас})_3$ при зростанні концентрації каталізатора в 10 разів граничний ступінь розкладу зростає від 15 % до 50 %. Частка радикального розпаду ГП істотно залежить від природи металу каталізатора. Так, для $\text{Co}(\text{асас})_2$ вона дорівнює 15 %, для $\text{Fe}(\text{асас})_3$ – 36 %, для $\text{Cu}(\text{асас})_2$ – 44 %. У процесі реакції метали в ацетилацетонатах змінюють валентність (Co, Mn, Cr, Cu) або валентність в процесі розкладу ГП не змінюється (Zn, Fe). Схема каталітичного розкладу ГП для каталізатора $\text{Fe}(\text{асас})_3$ має наступний вигляд:





Стадії: 1 – асоціація каталізатора; 2 – утворення комплексу з ГП; 3 – радикальний і молекулярний шляхи розпаду комплексу; 4 – участь розчинника в розпаді комплексу; 5 і 6 – конкурентне комплексоутворення з продуктами реакції спиртом і водою; 7 і 8 – випадіння каталізатора в осад і участь гетерогенного каталізатору у розкладі ГП.

Процес «отруєння» каталізатора досліджений також на прикладі розкладу гідропероксиду кумолу за присутності Co(асас)_2 . В цьому випадку ацетилацетонат виконує подвійну функцію: бере участь в утворенні вільних радикалів (ініціювальна функція) і бере участь в обриві ланцюгів (інгібувальна функція), причому ініціювальна дія каталізатора спостерігається при малих, а інгібувальна – при великих концентраціях Co(асас)_2 .



де P – продукт, який містить метал; $\rho \cdot$ – неактивний вільний радикал.

У цьому випадку процес розкладу ГП проходить до глибоких ступенів конверсії, тобто не має явного «отруєння» каталізатора, проте Co(асас)_2 також зазнає змін, які приводять до втрати його каталітичної активності. Якщо до системи, в якій весь ГП розклався, додати нову порцію, то процес відбуватиметься вже із значно меншою швидкістю, ніж у першому циклі, коли реакція протікала за участю вихід-

ного $\text{Co}(\text{acac})_2$. Причому, якщо замість вихідного каталізатора взяти продукти взаємодії його з радикалами (перекисними або алкільними), то швидкості розкладу ROOH за їх присутності будуть близькими до тих, які спостерігалися у другому циклі. Це означає, що застосування $\text{Co}(\text{acac})_2$ у першому циклі призвело до його дезактивації внаслідок взаємодії з різними радикалами, при цьому утворюється нова металовмісна сполука. Реакція $\text{Co}(\text{acac})_2$ з радикалами супроводжується витрачанням $\text{Co}(\text{II})$ і переходом кобальту в інший валентний стан. Цікаво, що активність $\text{Co}(\text{acac})_2$ зменшується, якщо перед введенням ROOH витримати його в інертному розчиннику в атмосфері кисню протягом 3-10 год.

Таким чином, однією з найбільш вагомих причин дезактивації комплексів перехідних металів в процесах розкладу ГП є їх взаємодія з вільними радикалами.

У літературі є серія робіт, в яких для модифікації розпаду ГП за присутності ацетилацетонатів в систему вводяться різні добавки, які істотно впливають на механізм процесу. Відомо, що органічні кислоти гальмують розпад ГП, який каталізується солями Co , Cu , Mn . Це пояснюють утворенням комплексу солі металу з кислотою, який є неактивним. Вивчено вплив оцтової кислоти і фенолу на розклад гідропероксиду етилбензену, який каталізується ацетилацетонатами Mo^{6+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . При додаванні в реакційну систему оцтової кислоти і фенолу для більшості ацетилацетонатів швидкість розкладу ГП зменшується, а для хелатів Mo^{6+} і V^{3+} спостерігається зворотний ефект. Заміна лігандів не змінює картину процесу. Дослідженням ПМР спектрів встановлено, що гальмуюча або прискорена дія добавок пов'язана з природою координаційного центру і структурою комплексу каталізатор – ГП. Для Mo^{6+} і V^{3+} можливе утворення циклічних пероксокомплексів, а для інших металів характерні аксіальні комплекси. Перший тип комплексів характеризується зв'язком метал– α -атом кисню ГП або метал – зв'язок $\text{O}-\text{O}$ ГП. Другий має зв'язок метал– β -атом кисню ГП ($(\text{Me} \cdots \overset{\text{H}}{\text{N}} \text{---} \text{OOR})$). Тому додавання протонних добавок інгібує каталітичну активність через конкуренцію за атом Оксигену. У разі хелатів Mo^{6+} і V^{3+} , де зв'язок металу з ГП здійснюється по типу зв'язку в пероксокомплексах, оцтова кисло-

та або фенол утворюють водневі зв'язки із ГП, який зв'язаний у комплекс, тим самим прискорюючи його розклад. При цьому, ймовірно, утворюються потрійні комплекси метал – ГП – добавка. Цей висновок підтверджується дослідженням каталітичного розпаду *трет*-бутилгідропероксиду за присутності $\text{VO}(\text{асас})_2$ з добавками органічних кислот. Тут кислоти також мають прискорювальну дію на розпад ГП, що також пояснюють утворенням потрійних комплексів. Тобто тут немає конкуренції за каталізатор при утворенні подвійних комплексів каталізатор – ГП і каталізатор – кислота, останній з яких є неактивним. Таким чином, спеціальне введення в каталітичну систему різних добавок дозволяє оцінити їх вплив на кінетичні характеристики процесу.

7.4. Радикалоутворення в системах β -дикетонати – пероксид бензоїлу

Цікавим об'єктом для досліджень є система β -дикетонати–пероксид бензоїлу (ПБ). В такій системі, з одного боку, β -дикетонати повинні прискорювати розклад ПБ, як у разі гідропероксидів, з іншого, ПБ, як донорна добавка, сама прискорюватиме їх розклад. Було досліджено термічну стійкість систем β -дикетонати–ПБ і її окремих компонентів, визначено частку радикального розпаду, оцінено роль розчинника в процесі термолізу і розраховані його кінетичні параметри.

Результати терморозкладу систем $\text{Mn}(\text{асас})_3$ –ПБ і $\text{Fe}(\text{асас})_3$ –ПБ наведені в табл. 8. В усіх випадках сумарна концентрація компонентів системи була постійною 0,1 моль/л, а змінювалося тільки їх співвідношення. Для системи $\text{Mn}(\text{асас})_3$ –ПБ швидкість розкладу в 5–10 разів вища, ніж для індивідуальних сполук. Розклад індивідуальних $\text{Mn}(\text{асас})_3$ і ПБ відбувається за температури 70 °С з однаковими швидкостями, але енергії активації процесу термолізу дуже різняться. В системі енергія активації зменшується із зростанням частки хелату. Зміна співвідношення компонентів в системі мало позначається на швидкості термолізу. Для системи $\text{Fe}(\text{асас})_3$ –ПБ спостерігаються такі ж особливості, як і для системи $\text{Mn}(\text{асас})_3$ –ПБ, що говорить про ма-

лий вплив природи металу на процес термолізу. Цікаво, що для обох систем при малих концентраціях ПБ (співвідношення 4:1) спостерігаються найменші швидкості реакції.

Таблиця 8

Кінетичні параметри терморозкладу систем $\text{Mn}(\text{асас})_3$ –ПБ і $\text{Fe}(\text{асас})_3$ –ПБ за різних співвідношень компонентів у розчині хлоробензену

Співвідношення компонентів	$C_{\text{хел}} \cdot 10^2$	$C_{\text{ПБ}} \cdot 10^2$	$K_{\text{розк}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$		$E_{\text{розкл}},$ кДж/моль
	моль/л		70 °С	80 °С	
Mn(асас) ₃ –ПБ					
1:4	2,0	8,0	0,8	2,0	90
1:2	3,3	6,6	0,7	1,7	83
1:1	5,0	5,0	0,8	2,0	86
2:1	6,6	3,3	0,9	1,6	57
4:1	8,0	2,0	0,6	1,1	59
1:0	10	—	0,1	0,2	60
0:1	—	10	0,1	0,5	130
Fe(асас) ₃ –ПБ					
1:4	2,0	8,0	0,9	1,7	61
1:2	3,3	6,6	0,8	1,6	72
1:1	5,0	5,0	0,6	1,2	72
2:1	6,6	3,3	0,8	1,9	88
4:1	8,0	2,0	0,4	0,8	67
1:0	10	—	—	—	—

Для оцінки частки радикального розкладу використовували α -нафтиламін. Для системи $\text{Mn}(\text{асас})_3$ –ПБ при еквімолекулярному співвідношенні компонентів ($C=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), $t=80$ °С, $K_{\text{розкл}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, $f = 21$ %.

У разі системи $\text{Fe}(\text{асас})_3$ –ПБ визначення терморозкладу компонентів проводилося роздільно. Для визначення швидкості термолізу ПБ використовували метод ІЧ-спектроскопії. Розрахунок проводили за інтенсивністю смуги поглинання карбонілу при 1770см^{-1} . Близькі результати одержано і для смуги 1000см^{-1} . Дані термолізу ПБ при різних співвідношеннях $\text{Fe}(\text{асас})_3$ в розчинах хлороформу і стиrolу за температур 20 і 40 °С наведені в табл. 9.

Розклад ПБ відбувається з дуже високими швидкостями для всіх співвідношень компонентів. Розрахунок $K_{\text{розкл}}$ проводився за рівнянням першого порядку.

**Кінетичні параметри терморозкладу ПБ за присутності Fe(facac)₃
та різних співвідношень компонентів**

Fe(facac) ₃ -ПБ	C·10 ² , моль/л		K _{розкл} ПБ, с ⁻¹		E _{розкл} , кДж/моль
	Fe(facac) ₃	ПБ	20 °C	40 °C	
Розчинник – хлороформ					
1:5	1,0	5,0	2,2	4,2	25
1:2	5,0	10,0	2,1	4,0	25
1:1	5,0	5,0	2,6	4,8	24
2:1	5,0	2,5	1,7	3,8	31
Розчинник – стирол					
1:5	5,0	25,0	3,8	7,0	23
1:1	5,0	5,0	4,5	8,5	24
5:1	25,0	5,0	4,1	8,4	27
10:1	50,0	5,0	4,7	9,9	28

У всіх випадках, як в розчині хлороформу, так і в розчині стиролу, спостерігалися чіткі лінійні залежності в координатах $\lg(C_o/C) - f(\tau)$, що свідчить про перший порядок реакції розкладу ПБ. Порівняння констант термолізу ПБ в хлороформі за відсутності Fe(facac)₃ ($K_{розкл} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$) і в сумішах з хелатом показує збільшення швидкості термолізу на ~ 4 порядки (див. табл. 8). Ефективні значення енергії активації при цьому складають 24-31 кДж/моль, що в 4 рази нижче, ніж для ПБ у відсутності хелата. Визначення виходу радикалів за витратою інгібітору I₂ показало, що в температурному інтервалі 40-90 °C і співвідношенні компонентів 1:10 і 1:15 $f = 20-25 \%$. Застосування стиролу як розчинника збільшує швидкість термолізу $\sim$ у 2 рази. Витрату Fe(facac)₃ аналізували за електронними спектрами поглинання при $\lambda = 438-445 \text{ нм}$. Невеликий зсув смуги спостерігається при використанні різних розчинників – толуену, хлороформу, стиролу, метилметакрилату (ММА). В системах, що містять ПБ, положення смуг зберігається. Вивчена кінетика витрати Fe(facac)₃ в системах, що містять ПБ, із співвідношенням компонентів 1:10, 1:4, 1:1, 4:1, 10:1 у чотирьох розчинниках. Як приклад, на рисунку 4 наведені кінетичні криві розкладу Fe(facac)₃ у толуені. З рис. 4 можна бачити, що у випадку кривих 1-3 процес розкладу Fe(facac)₃ припиняється. Це

відбувається за еквімолекулярних співвідношень компонентів або за-
при надлишку хелату.

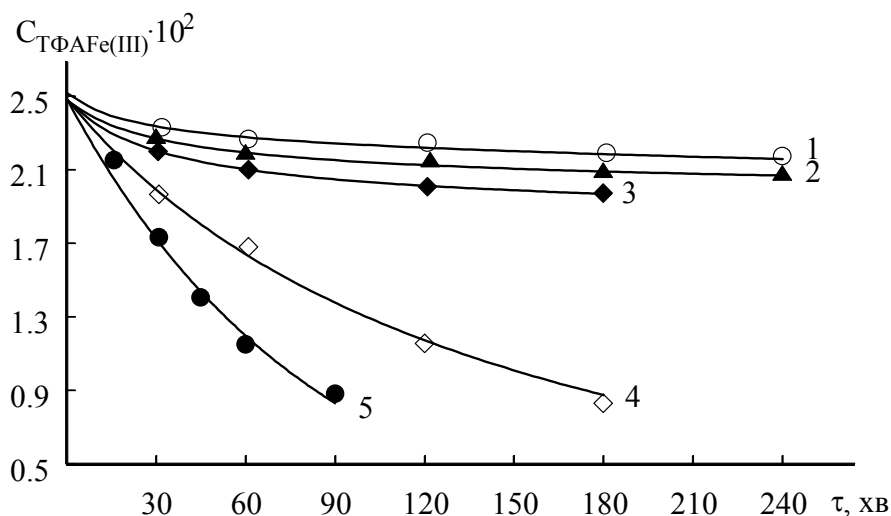


Рис. 4. Залежність концентрації Fe(facac)_3 від часу при його розкладі у системі з ПБ за співвідношень компонентів Fe(facac)_3 : ПБ:

1 – 10:1; 2 – 4:1; 3 – 1:1; 4 – 1:4; 5 – 1:10.

$C_{\text{Fe(facac)}_3} = 0,025$ моль/л; розчинник – толуен; $t = 70^\circ\text{C}$

Процес розкладу хелату припиняється не тільки в толуені, але і в хлороформі, і в стиролі. При цьому час зупинки реакції зменшується при збільшенні частки хелата у вихідній суміші і залежить від природи розчинника. Час зупинки розкладу Fe(facac)_3 зростає в ряду толуен, хлороформ, стирол. При використанні ММА як розчинника ефект зупинки розкладу відсутній. Після зупинки не вдається відновити процес додаванням одного з компонентів. Добавки Fe(facac)_3 не відновлюють процес, оскільки через високі швидкості термолізу ПБ в системі його концентрація швидко вичерпується. Добавки ПБ не відновлюють процес розпаду внаслідок «отруєння» каталізатора.

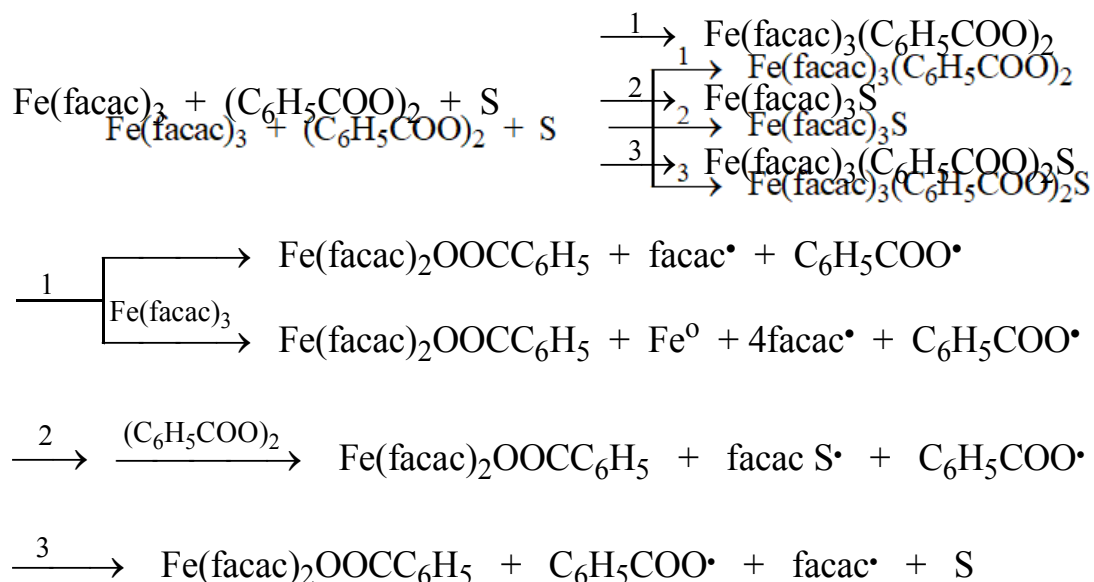
По кінетичних кривих термолізу були визначені початкові швидкості процесу (табл. 10). За цими даними були побудовані графічні залежності $\lg V_{\text{розкл}} - \lg C_{\text{ПБ}}$, і визначені порядки реакції розкладу Fe(facac)_3 за ПБ. В толуені, хлороформі, стиролі, ММА порядки дорівнюють 0,31, 0,65, 0,16, 0,18, відповідно. Високі порядки розкладу хелату₃ за ПБ в толуені і хлороформі підтверджують утворення комплексу між хелатом і ПБ. У разі мономерів – стиролу і ММА – порядки реакції значно нижчі. Ймовірно, в цьому випадку мономер конкурує з ПБ за утворення комплексу з Fe(facac)_3 .

**Кінетичні параметри терморозкладу $\text{Fe}(\text{facac})_3$ у присутності ПБ
за різних співвідношень компонентів**

Fe(facac) ₃ - -ПБ	C, моль/л		V _{розкл} Fe(facac) ₃ · 10 ⁴ , моль/(л·с)					Е _{розкл} у хлоро- формі,
			Толуен	Стирол	ММА*	Хлороформ		
	Fe(facac) ₃	ПБ	70°С			70°С	80°С	
1:10	2,5	25,00	2,0	1,3	1,5	7,4	10,7	35
1:4	2,5	10,00	1,2	0,9	1,6	7,4	10,6	34
1:1	2,5	2,50	0,6	0,8	1,3	3,3	4,5	33
4:1	2,5	0,62	0,5	0,8	0,9	0,8	1,0	32
10:1	2,5	0,25	0,4	0,6	0,78	0,6	0,8	35

Таким чином, при використанні систем β -дикетонати–ПБ спостерігаються деякі особливості. Розклад систем відбувається зі швидкостями, що значно перевищують швидкості розкладу індивідуальних ПБ і хелатів, особливо у випадку $\text{Fe}(\text{facac})_3$. Термоліз $\text{Fe}(\text{acac})_3$ і $\text{Fe}(\text{facac})_3$ в умовах експерименту взагалі не відбувається. Причина прискорення розкладу компонентів системи – утворення комплексів між ПБ і хелатами. Це доведено на підставі наявності ізобестичної точки для спектрофотометричних даних. У тому випадку, якщо розчинник сам схильний до утворення комплексів з хелатом, можлива конкуренція розчинника і ПБ за комплексоутворення. Енергії активації розкладання системи і окремих компонентів значно нижчі, ніж для ПБ, що дозволяє використовувати її при невеликих температурах. Частка радикального розкладу становить 20-25 %, що є прийнятним для проведення різних процесів за участю радикалів. До недоліків систем β -дикетонати–ПБ слід віднести зупинку терморозкладу системи, пов'язану із вичерпанням ПБ і «отруєнням» хелату внаслідок утворення стабільних комплексів з продуктами реакції.

Враховуючи вищевказане, можна запропонувати наступну схему радикалоутворення на прикладі системи $\text{Fe}(\text{facac})_3$ –ПБ:



Реакція може проходити по трьох напрямках. Перший напрямок передбачає утворення проміжного комплексу між хелатом і ПБ. Розчинник (S) інертний і не утворює комплексів з хелатом. Цей випадок реалізується у разі толуену. Комплекс між хелатом і ПБ розкладається з високими швидкостями і низькими енергіями активації. При цьому зміни валентності металу не відбувається. Про це свідчить те, що забарвлення системи не змінюється. Хоча відома схема радикалоутворення з $\text{Fe}(\text{асас})_3$ (див. с. 65) передбачає утворення $\text{Fe}(\text{асас})_2$, в літературі є цілий ряд робіт, в яких стверджується, що валентність металу в хелаті в процесі термолізу не змінюється. Крім того, наявність в системі ПБ забезпечує миттєвий перехід $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$.

При розкладі комплексу вихід трифлуорацетилацетонатного радикалу $\text{facac}^\bullet$ з координаційної сфери атома феруму супроводжується злагодженим входженням до неї $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ -групи. При цьому утворюється змішанолігандний комплекс Fe(III) і два радикали. Радикал $\text{facac}^\bullet$ може давати трифлуорацетилацетон, що було доведено методом газо-рідинної хроматографії. В літературі також наголошується на тому, що одним з основних продуктів розкладу різних β -дикетонатів є ацетилацетон. Можливий і другий шлях розкладу комплексу – шляхом приєднання до нього ще однієї молекули $\text{Fe}(\text{асас})_3$. При цьому утворюється змішанолігандний комплекс Fe(III) , металеве залізо і радикальні продукти. З метою виявлення Fe(II) , були поставлені спеціальні досліді з високими концентраціями компонентів. Во-

ни показали, що в результаті термолізу системи розчин має забарвлення, яке є характерним для Fe(III), а на стінках спектрофотометричної камери спостерігається утворення «залізного дзеркала».

Другий напрямок реакції передбачає утворення комплексу між хелатом і розчинником. В нашому випадку він реалізується у разі ММА. Комплекс Fe(facac)₃–ПБ в цьому розчиннику не утворюється. Проте, ПБ все ж таки бере участь в процесі. Це видно з даних табл. 10. Тут швидкості термолізу Fe(facac)₃ зростають зі збільшенням концентрації ПБ в системі, при цьому утворюється змішанолігандний комплекс, радикал із ПБ і радикал facac• S, який започатковує зростання полімерного ланцюга. Утворення останнього підтверджується дослідями з полімеризації.

Не можна виключати і можливість третього напрямку реакції з утворенням потрійних комплексів, хоча прямого доказу утворення потрійних комплексів хелатів немає. Цей напрям за продуктами реакції мало відрізняється від першого. Можливо, що ці три механізми терморозкладу реалізуються у різних комбінаціях залежно від умов проведення процесу, співвідношення компонентів, природи розчинника, температури, а частка кожного з механізмів визначає загальну картину процесу.

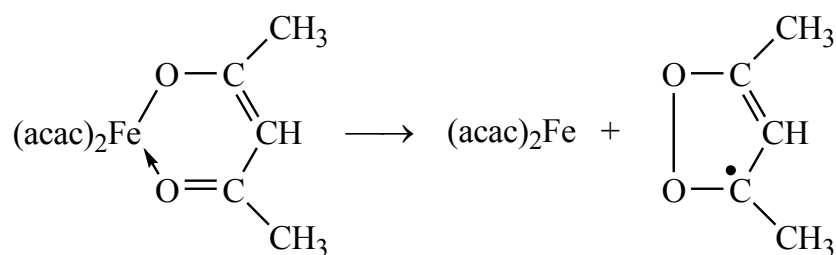
Контрольні запитання:

1. Які прийоми використовують для зменшення температури розкладу β-дикетонатів з метою генерації з них вільних радикалів?
2. Вкажіть причину уповільнення з часом реакції радикалоутворення під час розкладу гідропероксидів за присутності металовмісних сполук.
3. Які факти свідчать про те, що ненасичені β-дикетони уповільнюють радикальну полімеризацію, і чому це відбувається?
4. Чи може один і той самий хелат одночасно пришвидшувати та уповільнювати радикальні реакції? Від чого залежить той чи інший ефект?
5. На прикладі системи Fe(facac)₃–ПБ поясніть, у чому полягає причина прискорення розкладу компонентів системи β-дикетонат–ПБ, і які недоліки вона має?

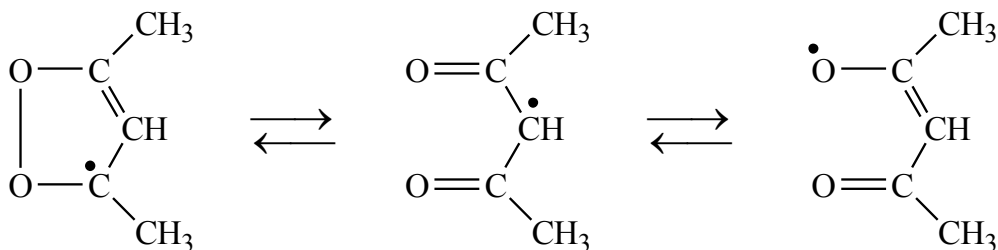
Тема 8. Ініціювання радикальної полімеризації β-дикетонатами перехідних металів

8.1. Блокова полімеризація вінілових мономерів ініційована β-дикетонатами перехідних металів

Перші згадки про застосування ацетилацетонатів металів для ініціювання полімеризації і кополімеризації описані в англійських патентах 1948-1949 рр. Потім Арнет і Мендельсон, досліджуючи ініціюючу активність деяких ацетилацетонатів, запропонували на прикладі $\text{Fe}(\text{acac})_3$ схему утворення радикалів при гомолітичному розкладі хелатного циклу:

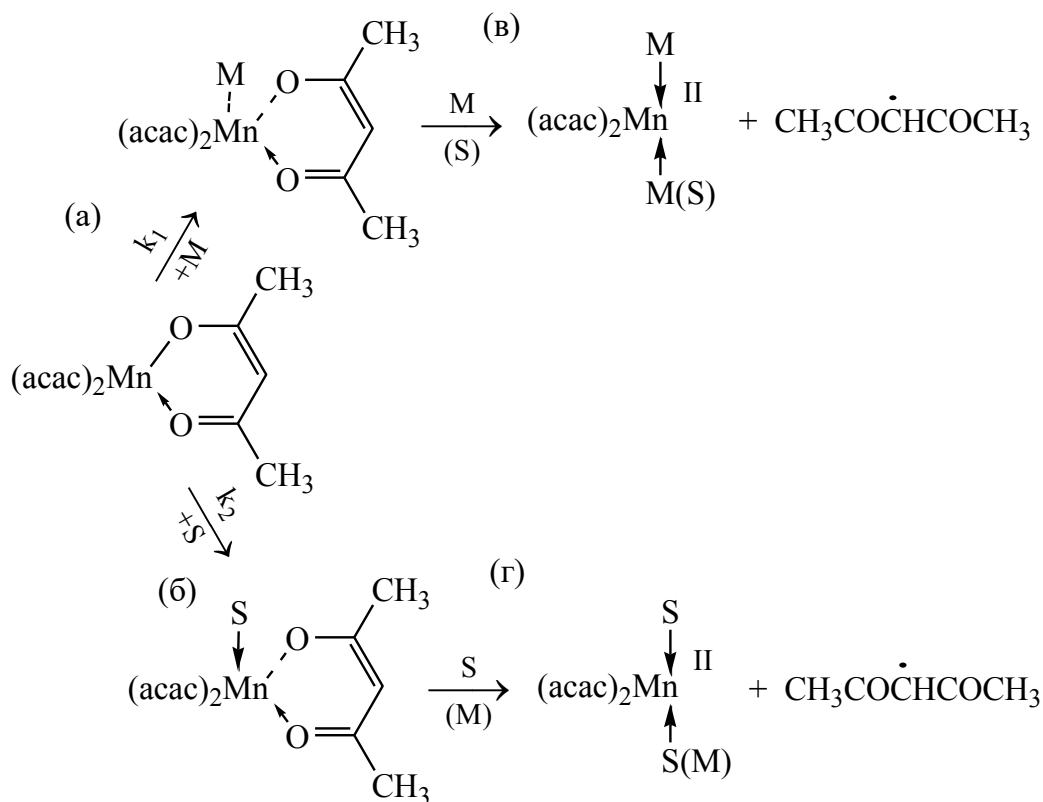


Пероксидна форма радикалу була пояснена передбачуваною інертністю продукту до кисню. Радикал, який утворився, може існувати у різних формах:



Потім Бемфорд і Лінд експериментально показали на прикладі $\text{Mn}(\text{acac})_3$, що в процесі розкладу $\text{Mn}(\text{III})$ переходить у $\text{Mn}(\text{II})$, тобто схема радикалоутворення для $\text{Fe}(\text{acac})_3$ підтвердилася. Що надалі відбувається з двовалентними хелатами феруму та мангану дотепер не встановлено.

Подальші дослідження показали, що залежно від природи розчинника швидкість розкладу хелатів істотно змінюється. Особливо великі швидкості термолізу хелатів спостерігалися у мономерах. Тому було висунуто припущення, що хелати утворюють стійкі комплекси з розчинниками (мономерами), які згодом розкладаються з високими швидкостями, утворюючи радикали. Схема цього процесу на прикладі $\text{Mn}(\text{acac})_3$ має такий вигляд:



$\text{Mn}(\text{acac})_2$, який при цьому утворюється, стабілізується за рахунок координації з двома молекулами розчинника (мономера).

Найбільш активним в процесах полімеризації є хелат $\text{Mn}(\text{acac})_3$. За своєю активністю він близький до діацильних пероксидів. Інші хелати, як наприклад, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ мають низьку ініціюючу активність при полімеризації вінілових мономерів. Найбільш ефективними є хелати перехідних металів у вищому валентному стані. Вважають, що ацетилацетонати є порівняно високотемпературними ініціаторами, які мають достатню активність при температурах $> 100^\circ\text{C}$.

Для ацетилацетонатів спостерігається незвичайна залежність ініціювальної активності від концентрації. Деякими авторами було показано, що швидкість полімеризації, яка ініційована β -дикетонатами, зростає пропорційно $C_{\text{ін}}^{1/2}$ лише до деякої граничної концентрації. Для різних мономерів і за даними різних авторів ця гранична концентрація знаходиться у межах 10^{-3} – 10^{-4} моль/л. За більших концентрацій спостерігається уповільнення процесу полімеризації, тобто ініціатор починає проявляти властивості інгібітору. Вірогідною причиною цього є взаємодія зростаючих радикалів з хелатним циклом і атомом металу (див. тему 7).

Наведені вище особливості ініціювання хелатами перехідних металів підтверджені експериментально цілим рядом робіт. Так, при ініціюванні полімеризації ММА і стиролу $\text{Fe}(\text{асас})_3$ було показано, що введення гідрохинону або дифенілпікрилгідрозилу інгібує процес, що говорить про наявність саме радикальної полімеризації. Порядок реакції за ініціатором дорівнює 0,5 (так само, як і для перекисних ініціаторів), а за мономером – 1,5 (для пероксидних ініціаторів він дорівнює 1). Цей факт говорить про участь мономеру у ініціюванні і підтверджує утворення комплексу між мономером і хелатом. Пряме підтвердження комплексоутворення між мономером і хелатом було показано за допомогою спектрофотометрії. Так, в бензені, хлороформі і спирті $\text{Fe}(\text{асас})_3$ має смугу поглинання в області 278 нм, яка пов'язана з π - π^* переходом. В розчині стиролу і ММА цей пік зсувається в область 308 і 298 нм, відповідно, що говорить про утворення комплексу.

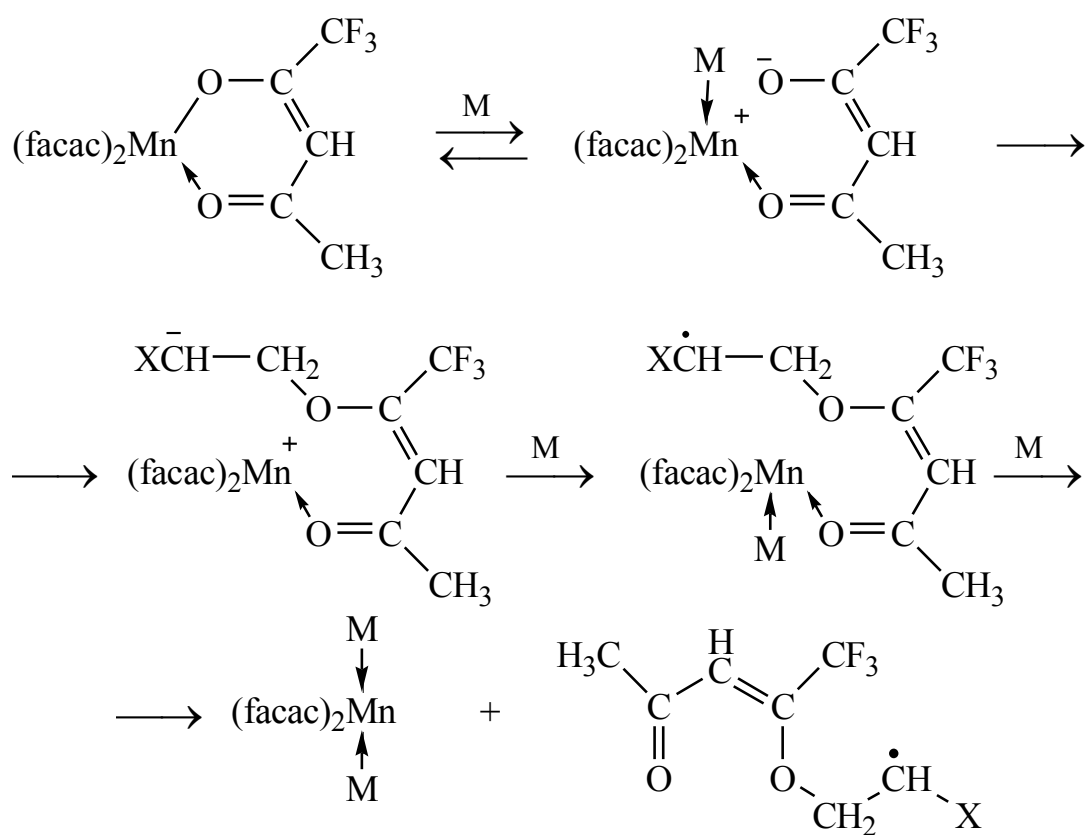
Якщо вплив природи металу на ініціюючу активність β -дикетонатів добре вивчено, то роль природи ліганду і наявності в ньому функціональних груп практично не досліджено. Цікавим в цьому плані є співставлення ініціюючої активності $\text{Mn}(\text{асас})_3$ і $\text{Mn}(\text{фасас})_3$ при полімеризації вінілових мономерів. Було показано, що $\text{Mn}(\text{фасас})_3$ – сильний сповільнювач полімеризації стиролу. У присутності цього хелату швидкість полімеризації, при ініціюванні ПБ або AIBN, суттєво зменшується. Слід відмітити високу селективність мономерів при ініціюванні $\text{Mn}(\text{фасас})_3$ у порівнянні з $\text{Mn}(\text{асас})_3$ (табл.11).

Таблиця 11

**Порівняння швидкостей полімеризації вінілових мономерів
при ініціюванні $\text{Mn}(\text{асас})_3$ і $\text{Mn}(\text{фасас})_3$**

Мономер	Хелат	$C_{\text{хел}} \cdot 10^4$, моль/л	Температура, °C	$V_{\text{пол}} \cdot 10^6$, моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
Стирол	$\text{Mn}(\text{асас})_3$	2,5	80	34
Стирол	$\text{Mn}(\text{фасас})_3$	2,5	80	1,6
Вінілацетат	$\text{Mn}(\text{асас})_3$	4,0	60	190
Вінілацетат	$\text{Mn}(\text{фасас})_3$	4,0	60	38
Метилметакрилат	$\text{Mn}(\text{асас})_3$	4,0	80	210
Метилметакрилат	$\text{Mn}(\text{фасас})_3$	4,0	80	530
Акрилонітрил	$\text{Mn}(\text{асас})_3$	5,8	60	15
Акрилонітрил	$\text{Mn}(\text{фасас})_3$	5,8	60	1090

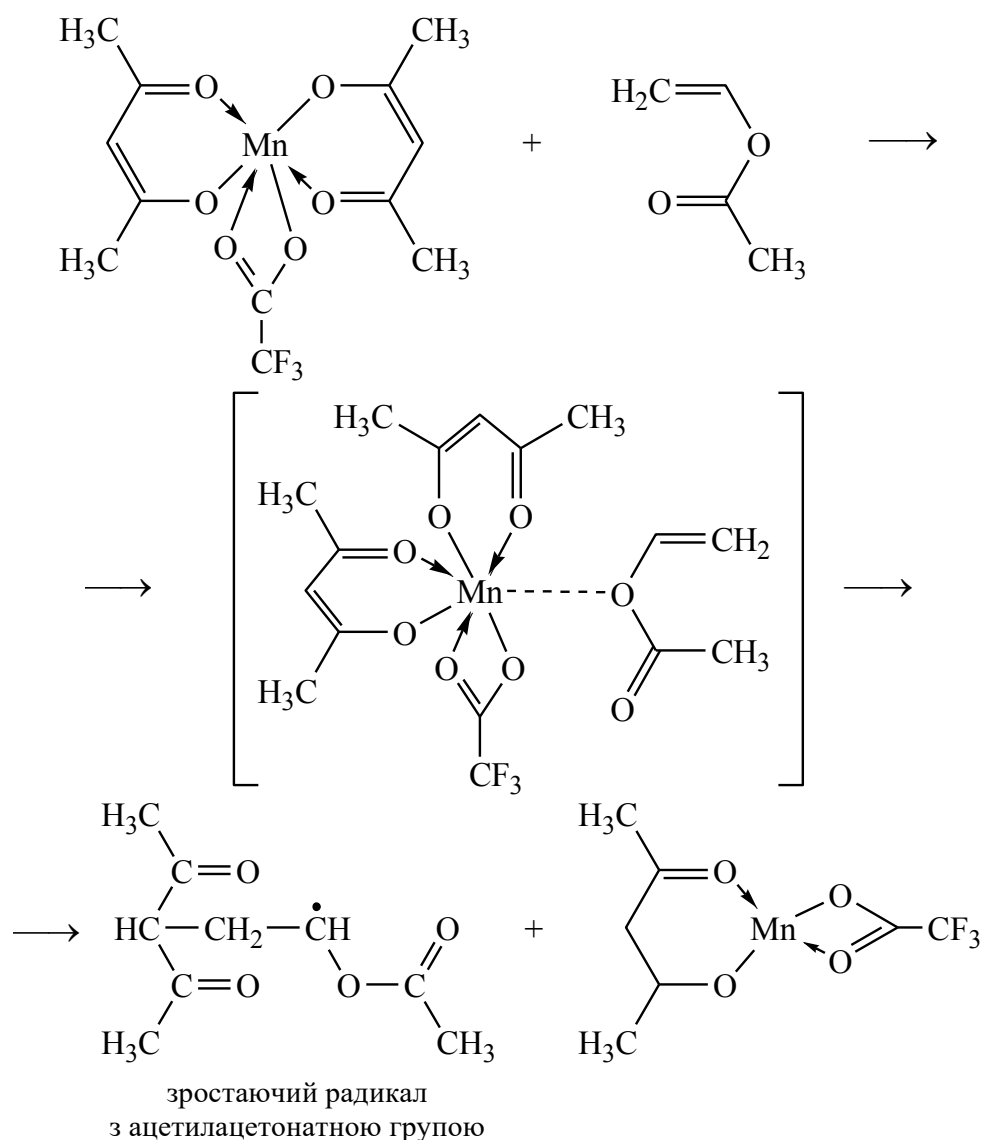
Ймовірно, селективність пов'язана з полярністю мономерів. Для оцінки полярності мономерів використовують схему Q-е Алфрея-Прайса. Величина e характеризує полярність мономерів. В ряду стирол, вінілацетат, метилметакрилат, акрилонітрил фактор e має значення -0,8, -0,22, +0,4, +1,2 відповідно. Стирол і вінілацетат є донорними мономерами, а ММА і акрилонітрил – акцепторними. В таблиці чітко простежується тенденція – із зростанням акцепторних властивостей мономера зростає швидкість полімеризації. Механізм ініціювання при застосуванні як ініціатора $\text{Mn}(\text{facac})_3$ має наступний вигляд:



У разі $\text{Mn}(\text{acac})_3$ першою стадією процесу є координація мономера і гомолітичний розрив зв'язку $\text{Mn}-\text{O}$ з утворенням радикалу з ацетилацетонатного ліганду. Для $\text{Mn}(\text{facac})_3$ після координації мономера, внаслідок відтягування електронів групою $-\text{CF}_3$, відбувається гетеролітичний розрив зв'язку $\text{Mn}-\text{O}$. При цьому на атомі кисню з'являється негативний заряд. І, якщо мономер $\text{CH}_2=\text{CHX}$ має достатньо високу електроноакцепторну здатність (як ММА або акрилонітрил), то він залишає координаційну сферу Mn і приєднується до аніонної частини хелата з утворенням мономерного аніону. На третій

стадії відбувається одночасна координація манганом ще однієї молекули мономеру і перенесення електрону від аніона до Mn^+ , при цьому з ліганду утворюється радикал. На четвертій стадії процесу координується третя молекула мономеру і утворюються два продукти: новий хелат $Mn(facac)_2$ і зростаючий радикал, що включає ліганд як кінцеву групу. Селективність процесу для різних мономерів проявляється на другій стадії. Таким чином, для певних лігандів можна зберегти радикальний характер процесу. Якщо надати йому риси іонного механізму, будемо мати проміжний варіант між радикальною і іонною полімеризацією. Отже, в умовах радикальної полімеризації стає можливим змінювати реакційну здатність як мономеру, так і радикалу, що утворюється з нього. Подібні результати дозволяють підійти до рішення питання про реалізацію комплексно-радикальної полімеризації при ініціюванні β -дикетонатами. Існування комплексно-радикальної полімеризації безперечно доведено для елементоорганічних сполук і галогенідів металів. При цьому важливу роль відіграє природа мономеру, його здатність утворювати комплекси з металами і структура цих комплексів. В літературі є декілька робіт, в яких стверджується, що структура полімерів, які були одержані на β -дикетонатних ініціаторах, відрізняється від структури полімерів, які одержані за допомогою перекисних ініціаторів. Інші автори заперечують цей факт. На жаль, в абсолютній більшості робіт структура полімерів, які одержували при ініціюванні β -дикетонатами, не досліджувалась. Тому це питання не має однозначної відповіді.

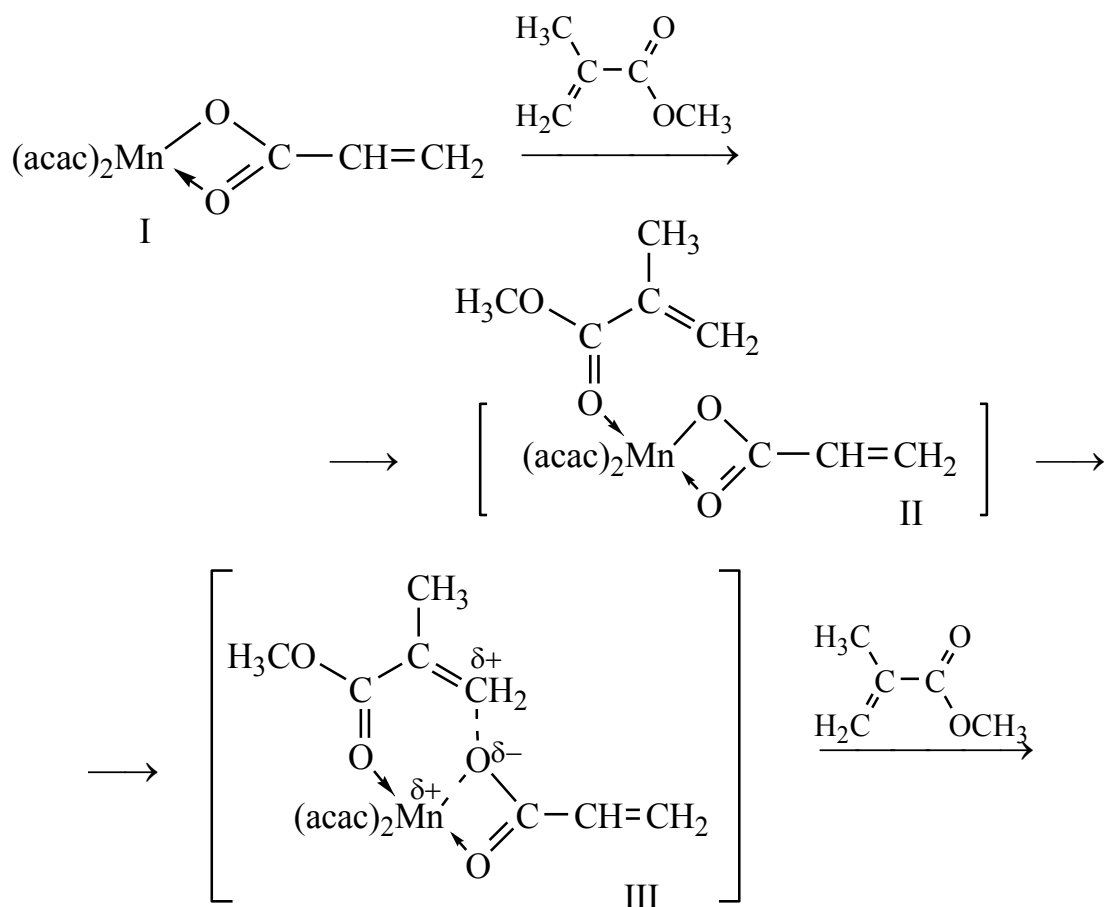
Застосування різнолігандних металокомплексів для ініціювання радикальної полімеризації відкриває нові можливості. Реакцією між $Mn(acac)_3$ і одноосновними органічними кислотами було синтезовано змішанолігандні хелати – *bis*-ацетилацетонатокарбоксилати загальної формули $Mn(acac)_2 \cdot OCOR$ (де R: -H, CH_3 -, CH_2Cl -, $CHCl_2$ -, CCl_3 -, CF_3 -). Ці сполуки в твердому стані і в розчинах термічно є менш стійкими, ніж $Mn(acac)_3$. В процесах полімеризації найбільшу ініціюючу активність має $Mn(acac)_2 \cdot OCOCF_3$ і $Mn(acac)_2 \cdot OCOCCL_3$, а найменшу – $Mn(acac)_3$. На прикладі вінілацетату був запропонований механізм ініціювання за участю $Mn(III)$ *bis*-ацетилацетонатотрифлуорацетату:

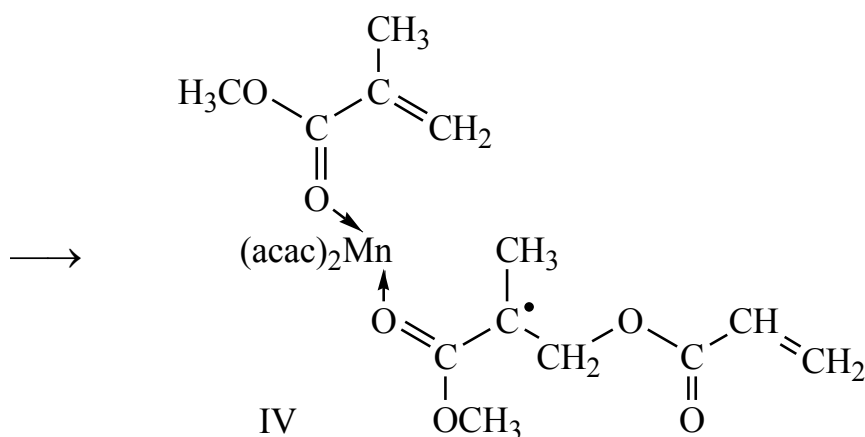


У процесі ініціювання утворюється комплекс хелату з мономером. Більш полярний зв'язок кислотного ліганду з манганом і координаційний зв'язок мангану з мономером сприяють гомолітичному розриву ковалентного зв'язку між ацетилацетонатним лігандом і манганом, при цьому утворюється ацетилацетонатний радикал, який ініціює полімеризацію.

Змішанолігандні комплекси, які були синтезовані на основі $\text{Mn}(\text{acac})_3$ і ненасичених карбонових кислот (акрилової, метакрилової, кротонової і малеїнової), мають цілий ряд особливостей. Вони добре розчиняються у мономерах, що сприяє їх застосуванню як ініціаторів. Швидкості розкладу змішанолігандних комплексів і швидкості полімеризації при їх ініціюванні у 3-5 разів вищі, ніж для $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Швидкість полімеризації ММА залишається практично постійною до

глибини 70-80 % і далі, маючи невелике зменшення, процес досягає повного завершення. Для полімеризації стиролу, при конверсіях більших 40 %, спостерігається істотне уповільнення процесу, що є не характерним для хелату $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Порядок реакції полімеризації за мономером дорівнює 1,35 для стиролу і 1,50 для ММА, що вказує на участь мономеру у процесі ініціювання. Але основною особливістю полімеризації є вибірковість по відношенню до мономерів. Швидкість процесу полімеризації зменшується в ряду: акрилонітрил > бутилакрилат > ММА > стирол >> вінілацетат. Цей ефект відсутній для $\text{Mn}(\text{acac})_3$ і змішанолігандних комплексів на основі насичених карбонових кислот. Це пов'язано з механізмом процесу ініціювання, який відбувається з відщепленням карбоксилатного ліганду. Для насичених карбоксилатних змішанолігандних комплексів процес ініціювання проходить через відщеплення ацетилацетонатного ліганду. Схема ініціювання полімеризації ММА змішанолігандним хелатом на основі акрилової кислоти має такий вигляд:





Розриву метал-оксигенового зв'язку сприяє утворення полярної перехідної сполуки. Це полегшує приєднання мономерів з високою електроноакцепторною здатністю (акрилонітрил, бутилакрилат, ММА). Надлишок електронної густини на подвійному зв'язку у вінілацетаті є причиною дуже низької швидкості його полімеризації. Особливістю проілюстрованого вище механізму є стадія II, де відбувається координація мономера. Далі на стадії III, при певній будові мономера, і виявляється вибірковість по відношенню до останнього. Подвійний зв'язок, який присутній в ініціюючому карбоксилатному радикалі, входить до полімерного ланцюга і надалі може брати участь в процесі полімеризації. Цей факт пояснює підвищення в'язкості розчинів полімерів, які були одержані на різних конверсіях перетворення (рис. 5). Ініціювання бензоїлпероксидом не має подібного ефекту (пряма 4 на рис. 5).

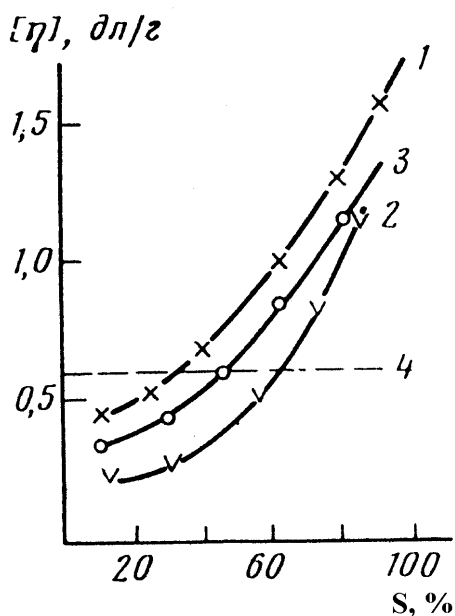


Рис. 5. Залежність характеристичної в'язкості полістиролу (1,2,4) та поліметилметакрилату (3) від конверсії. Концентрація ПБ у комплексі з I, моль/л: 1, 3 – 0,01; 2 – 0,03; 4 – 0,01

8.2. Ініціювання полімеризації β -дикетонатами перехідних металів за присутності донорних добавок

З результатів попереднього розділу виходить, що більшість мономерів можна вважати донорними добавками, оскільки вони утворюють комплекси з хелатами. Розклад цих комплексів приводить до прискорення виникнення ініціюючих радикалів порівняно з інертними розчинниками, наприклад, толуеном. Проте, донорні властивості мономерів значно нижчі, ніж цілого ряду сполук, які спеціально додають у полімеризаційну систему для зменшення температури полімеризації. Як донорні добавки частіше за все використовують галогеноводні, органічні кислоти, диметилсульфоксид, піридин та ін. Всі ці сполуки містять атоми галогенів, кисню, сульфуру, нітрогену, які мають неподілені електронні пари і тому здатні утворювати проміжні комплекси з ацетилацетонатами. Застосування донорних добавок для підвищення ефективності ініціювання хелатів почалося у 60-х роках ХХ ст. і до теперішнього часу з цього питання опубліковано велику кількість робіт. Зупинимося на основних особливостях, які мають місце при застосуванні донорних добавок.

Було вивчено полімеризацію ММА за присутності 12 β -дикетонатів в розчинах бензену і циклогексану з добавками CCl_4 , а також полімеризацію стиролу за присутності 5 металохелатів з добавками *o*-фенантроліну, піридину, дипіридилу. Показано, що CCl_4 прискорює полімеризацію у разі ініціювання ацетилацетонатами Fe(III) , Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) , Co(II) . Найактивнішою добавкою є фенантролін. Оскільки фенантролін має 2 координаційні центри, його молекула, взаємодіючи з Mn(acac)_3 , витісняє ацетилацетонатний ліганд, який ініціює полімеризацію (рис. 6). Фенантролін прискорює полімеризацію за присутності хелатів Mn(III) , Mn(II) , Fe(III) , Co(III) , Cu(II) ; не впливає на процес у разі хелату Ni(II) і інгібує полімеризацію під впливом хелату Co(II) . Дипіридил активний тільки у разі хелатів Mn(III) і Mn(II) , а піридин тільки для хелату Mn(III) . Порядок за мономером дорівнює 1, що вказує на те, що мономер не бере участі в процесі ініціювання. Введення в систему полімеризації *o*-

фенантроліну істотно знижує енергію і ентропію активації полімеризації.

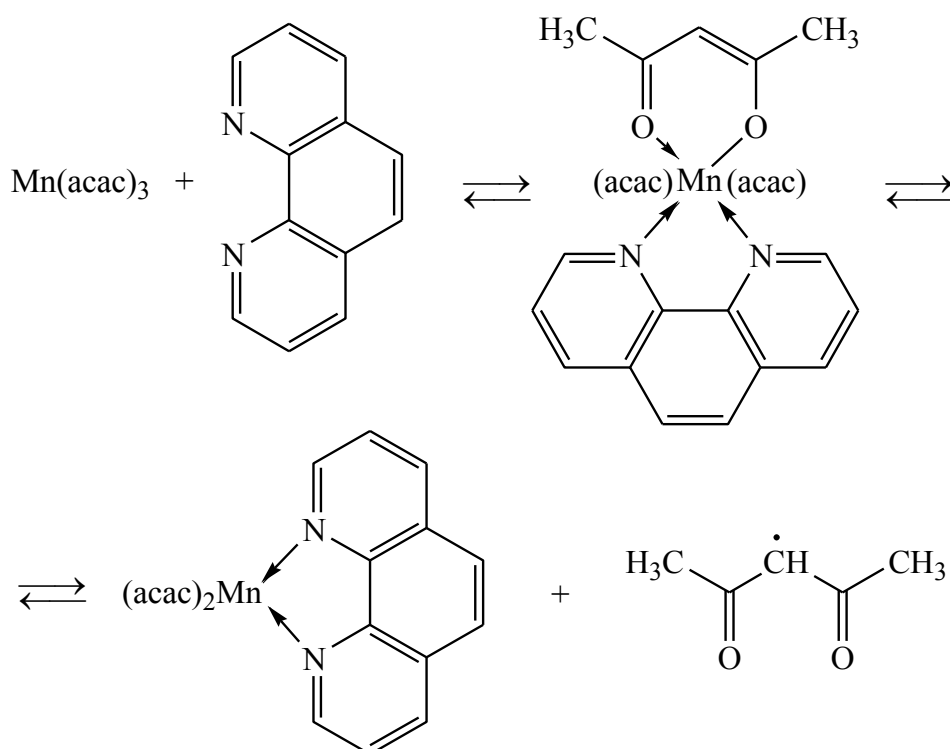
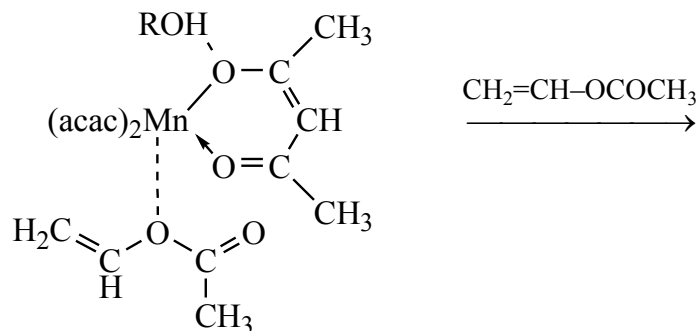
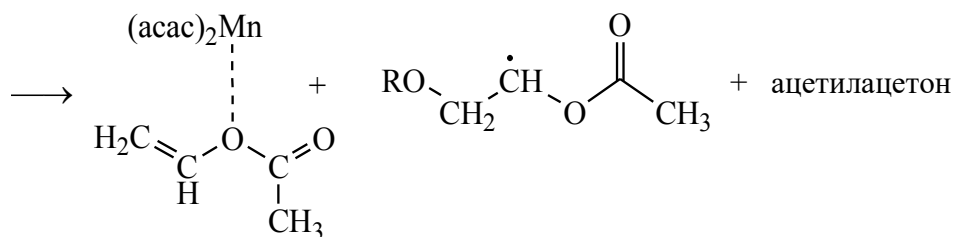


Рис. 6. Схема утворення ацетилацетонатного радикалу в системі $\text{Mn}(\text{acac})_3$ – фенантролін

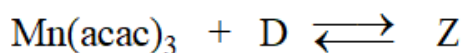
Під час полімеризації вінілацетату, яку ініціювали $\text{Mn}(\text{acac})_3$ за присутності спиртів, також спостерігається значне збільшення швидкості процесу. Відмічено, що з найбільшою швидкістю процес проходить при додаванні метанолу. Зроблено припущення, що процес ініціювання містить стадію, на якій утворюється потрійний комплекс $\text{Mn}(\text{acac})_3$ – вінілацетат – спирт. При розкладі цього комплексу за участю ще однієї молекули вінілацетату утворюється зростаючий радикал, який складається з молекули вінілацетату з кінцевою групою спирту OR.

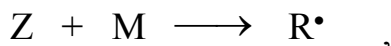
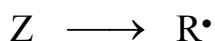
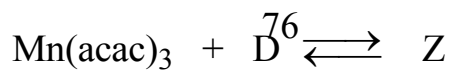




Така схема передбачає входження фрагменту спирту в полімер, що суперечить результатам інших робіт. Проте, автори довели входження спиртового залишку в полімер за допомогою міченого метанолу. Цікаво, що каталітичні кількості спирту, викликаючи різке підвищення швидкості полімеризації, не змінюють молекулярні маси одержаних полімерів. Введення спиртів приводить до різкого зменшення енергії активації полімеризації. Так, для метанолу $E_{\text{акт}} = 33$ кДж/моль, а без нього $E_{\text{акт}} = 96$ кДж/моль. За присутності інших донорних добавок $E_{\text{акт}}$ також різко зменшується.

Цікаві результати було одержано при вивченні полімеризації стиролу, ММА, акрилонітрилу, яку ініціювали ацетилацетонатами Mn(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), Cu(II) за присутності диметилсульфоксиду і 1,2-діамінопропану. Знайдено, що для полімеризації стиролу і ММА при збільшенні концентрації добавки швидкості полімеризації проходять через максимум. Ефективність добавки визначається в першу чергу її донорною силою. Більш ефективним є 1,2-діамінопропан. Так, при полімеризації ММА у його присутності швидкість збільшується в 10^3 раз. Відзначено, що величини $K_p/K_o^{1/2}$ є функціями складу системи, оскільки K_p залежить від присутності добавки. Цей факт підтверджує існуючу думку, що така полімеризація є координаційно-радикальною. Відзначена також селективність мономерів по відношенню до ініціюючої системи хелат – добавка. Враховуючи факт комплексоутворення між хелатом і добавкою, було запропоновано механізм процесу, який складається з 3 стадій: утворення первинного комплексу між добавкою і хелатом, розпад комплексу з утворенням ініціюючих радикалів, селективна взаємодія первинного комплексу з мономером, в результаті якого утворюються зростаючі радикали.

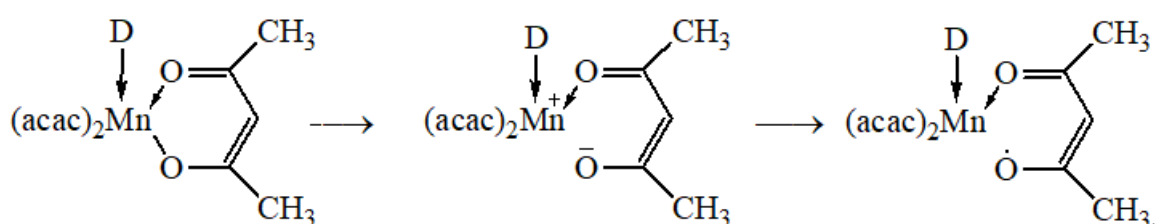




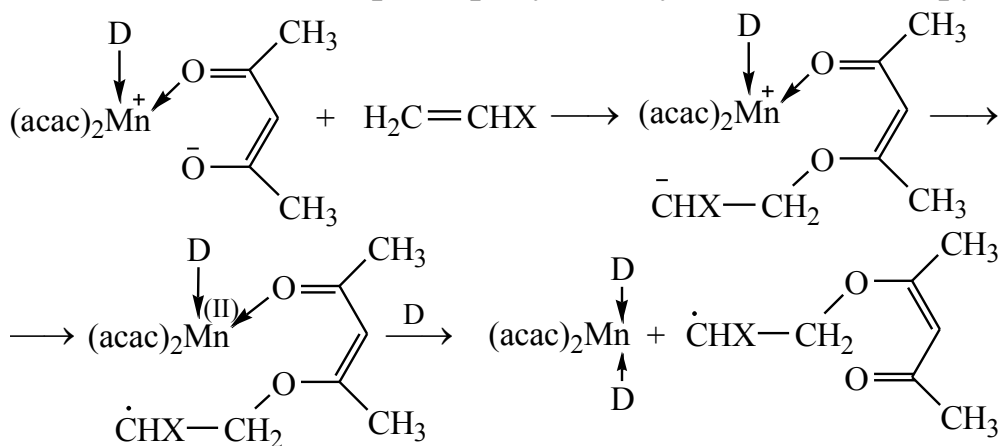
де D – добавка; Z – комплекс хелату з добавкою; M – мономер.

При високих концентраціях добавки, які досягають 30 % від кількості мономеру, весь хелат переходить в комплекс. Порядки за мономером у відсутності добавки або в інертних розчинниках завжди більші за 1, а при використанні добавок дорівнюють 1.

Кінетичній схемі реакції, яка наведена вище, відповідає механізм:



Під дією донорної добавки відбувається розрив зв'язку Mn–O з утворенням зарядів, а наступне одноелектронне перенесення дає радикал з ацетилацетонатного ліганду і хелат Mn(II). Це неселективний шлях. Селективний шлях характеризується участю мономеру:



Приєднання мономеру до комплексу обумовлено його полярністю. Електроноакцепторні мономери (акрилонітрил, MMA) приєднуюватимуться до негативно зарядженого фрагменту хелату, а для донорних мономерів (стирол, вінілацетат) цей процес буде важчим. Порівняння поведінки двох хелатів мангану $\text{Mn}(\text{acac})_3$ і $\text{Mn}(\text{facac})_3$ у полімеризації MMA при введенні добавки 1,2-діамінопропану показало, що хелат, який містить флуор, виявляє швидкості менші, ніж $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Причина цього полягає в тому, що за наявності електроно-

акцепторного замісника в молекулі $Mn(facac)_3$, відбувається дезактивація комплексу Z , коли він починає взаємодіяти з мономером.

У всіх випадках частка неселективного і селективного шляхів визначатиметься рядом причин і в першу чергу полярним фактором. Якщо як добавки використовувати альдегіди, то комплекс Z міститиме 2 молекули альдегіду.

На жаль, в літературі практично не описана структура полімерів, які одержані за присутності донорних добавок. В одній з робіт структура ПММА, який був синтезований при ініціюванні $Cu(acac)_2$ у присутності трихлорацетаміда, має стереорегулярну будову полімерного ланцюга, що підтверджує здійснення координаційно-радикальної полімеризації. Закономірності процесу полімеризації за присутності систем хелат–добавка в основному зберігаються і при кополімеризації. Цікаво, що кополімеризація ММА зі стиролом, яку ініціювали $Ni(acac)_2$ і $Co(acac)_2$ з добавками малеїніміду, дає кополімери, які збагачені ММА, в порівнянні зі звичайною радикальною полімеризацією. Виходячи з цього, зроблено висновок про перебіг полімеризації за аніонним механізмом.

8.3. Радикальна полімеризація, ініційована системами пероксид бензоїлу–ацетилацетонати металів

Дослідження радикальної полімеризації вінілових мономерів при ініціюванні системами ПБ–ацетилацетонати, представляє інтерес з теоретичної і практичної точок зору. Розрахунок кінетичних параметрів процесу і вивчення ПМР спектрів одержаних полімерів дозволили запропонувати схеми процесу полімеризації, які у разі стиролу і ММА мають істотні відмінності.

Кінетичні параметри полімеризації стиролу при ініціюванні системами купруму(II) трифлуорацетилацетонат–пероксид бензоїлу ($Cu(facac)_2$ –ПБ), купруму(II) гексафлуорацетилацетонат–пероксид бензоїлу ($Cu(facfac)_2$ –ПБ), мангану(III) трифлуорацетилацетонат–пероксид бензоїлу ($Mn(facac)_3$ –ПБ), мангану(III) гексафлуорацетилацетонат–пероксид бензоїлу ($Mn(facfac)_3$ –ПБ), триферуму(III) флуорацетилацетонат–пероксид бензоїлу ($Fe(facac)_3$ –ПБ), наведені в табл.12, 13.

Таблиця 12

Кінетичні параметри полімеризації стиролу і метилметакрилату при ініціюванні системами Cu(facac)₂–ПБ, Cu(facfac)₂–ПБ, Mn(facac)₃–ПБ, Mn(facfac)₃–ПБ з різним співвідношенням компонентів

Хелат: ПБ	C·10 ² , МОЛЬ/Л		V _{пол} ·10 ⁴ , МОЛЬ·Л ⁻¹ ·С ⁻¹		Е _{эф} , кДж МОЛЬ	V _{пол} ·10 ⁴ , МОЛЬ·Л ⁻¹ ·С ⁻¹		Е _{эф} , кДж МОЛЬ
	хелат	ПБ	80 °С	70°С		80 °С	70 °С	
Стирол								
			Cu(facac) ₂			Mn(facac) ₃		
0:1	—	2,50	3,8	1,6	88	—	—	—
1:4	0,50	2,00	3,0	1,4	77	2,0	1,0	69
1:1	1,25	1,25	2,6	1,3	69	1,2	0,5	89
4:1	2,00	0,50	1,6	0,8	68	0,7	0,3	76
			Cu(facfac) ₂			Mn(facfac) ₃		
1:4	0,50	2,00	3,5	1,5	86	4,3	1,7	92
1:1	1,25	1,25	2,9	1,2	87	2,1	1,1	70
4:1	2,00	0,50	1,4	0,6	91	0,6	0,3	71
Метилметакрилат								
			Cu(facac) ₂			Mn(facac) ₃		
0:1	—	2,50	8,1	3,6	76	—	—	—
1:0	2,50	—	0,7	0,3	62	22,1	12,7	52
1:4	0,50	2,00	6,0	2,7	75	16,2	7,4	73
1:1	1,25	1,25	5,0	2,4	69	20,6	11,0	59
4:1	2,00	0,50	3,8	2,0	60	22,1	12,4	54
			Cu(facfac) ₂			Mn(facfac) ₃		
1:0	2,50	—	0,7	0,4	57	25,7	13,3	62
1:4	0,50	2,00	6,1	3,4	55	18,4	9,4	63
1:1	1,25	1,25	4,9	2,7	56	23,0	11,8	63
4:1	2,00	0,50	3,4	1,8	59	24,0	13,0	58

Таблиця 13

Кінетичні параметри полімеризації і молекулярні маси полістиролів, які були одержані полімеризацією стиролу при ініціюванні системою Fe(facac)₃–ПБ, за різних співвідношень компонентів

Fe(facac) ₃ : ПБ	C·10 ² , моль/л		V _{пол} ·10 ⁵ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹		E _{эф} , кДж/моль	M·10 ⁻⁴	S*, % (70 °C)
	Fe(facac) ₃	ПБ	50°C	70°C			
0:1	0	1,00	1,8	10,7	81	23,6	—
1:10	0,10	1,00	1,9	10,0	76	23,0	—
1:4	0,25	1,00	2,4	11,0	70	15,8	—
1:2	0,50	1,00	2,9	12,4	67	6,4	—
1:1	1,00	1,00	3,7	12,8	57	4,1	37,5
2:1	2,00	1,00	5,0	13,1	45	2,5	24,0

* Тут і в табл. 14 S – конверсія зупинки полімеризації.

Полімеризація стиролу, яку ініціювали хелатами купруму, мангану і феруму, що містять флуор, при вивчених температурах не відбувається. У разі систем $\text{Cu}(\text{facac})_2$ –ПБ і $\text{Cu}(\text{facfac})_2$ –ПБ збільшення швидкості полімеризації пропорційне концентрації ПБ у ступеню 0,5. Додатки цих хелатів не впливають на швидкість полімеризації. Для систем $\text{Mn}(\text{facac})_3$ –ПБ і $\text{Mn}(\text{facfac})_3$ –ПБ зниження швидкості полімеризації відбувається значно інтенсивніше спаду концентрації ПБ у ступеню 0,5. Отже, не тільки $\text{Mn}(\text{facac})_3$ є сповільнювачем полімеризації стиролу, як відзначено в літературі, але і $\text{Mn}(\text{facfac})_3$ також має інгібувальну дію. Енергії активації полімеризації для хелатів купруму та мангану є близькими до ПБ.

У разі полімеризації стиролу, яку ініціювали системою $\text{Fe}(\text{facac})_3$ –ПБ, спостерігається ряд особливостей. В табл.12 наведені деякі експериментальні дані. При постійній концентрації ПБ спостерігається монотонне збільшення швидкості полімеризації від $1,9 \cdot 10^{-5}$ до $5,0 \cdot 10^{-5}$ (для ПБ $V_{\text{пол}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) і монотонне зменшення ефективної енергії активації з 76 до 45 кДж/моль зі зростанням концентрації хелату. При еквімолекулярних співвідношеннях компонентів або надлишку хелату процес полімеризації стиролу повністю зупиняється. Так, при співвідношеннях $\text{Fe}(\text{facac})_3$:ПБ = 1:1, 2:1, 4:1, 10:1 максимальна глибина полімеризації складає 37,5 %, 24 %, 13 %, 6 %, відповідно. Це може бути пов'язано з вичерпанням компонентів. Але швидкість розкладу ПБ в системі значно вища, ніж $\text{Fe}(\text{facac})_3$. Тоді хелат в системі повинен залишитися. Проте, додавання ПБ або $\text{Fe}(\text{facac})_3$ після зупинки полімеризації не приводить до поновлення процесу. Ймовірно, $\text{Fe}(\text{facac})_3$, який не розклався, дезактивується радикальними продуктами.

Використовуючи одержані результати, була проведена спроба визначити порядок реакції полімеризації за $\text{Fe}(\text{facac})_3$ і ПБ або за всією системою в цілому. У всіх випадках графічні залежності $V_{\text{пол}} - \lg C$ (де C – концентрація $\text{Fe}(\text{facac})_3$, ПБ або $\text{Fe}(\text{facac})_3 + \text{ПБ}$) не є прямими. Вдалося визначити порядок реакції за системою, лише не змінюючи співвідношення компонентів, оскільки зміна співвідношення, можливо, приводить до зміни механізму ініціювання. Цікаво, що зна-

чна зміна енергії активації, яка відзначена в табл. 12, відсутня в експериментальних даних, які використовували для визначення порядку при фіксованому співвідношенні компонентів. Співвідношенню $\text{Fe}(\text{facac})_3\text{:ПБ}$, яке дорівнює 2:1, відповідає порядок за системою 0,57 і 0,47 при 50 °С і 70 °С, відповідно, а співвідношенню 1:4 відповідає порядок 0,35 і 0,43, відповідно, для тих же температур. Таким чином, визначення порядку за компонентами системи принципово неможливе.

Для оцінки участі мономеру у процесах ініціювання було визначено порядок за мономером. Для співвідношення компонентів 4:1 і 1:4 порядок за стиролом дорівнює 1,5 і 1,1, відповідно. Отже, в обох випадках мономер бере участь в процесах ініціювання, утворюючи комплекси з хелатом. Проте, при надлишку ПБ відбувається конкуренція за утворення комплексів між хелатом та мономером або між хелатом та ПБ. Переважним є утворення комплексу хелат – ПБ, що приводить до зменшення порядку за мономером. Виходячи з даних табл.12 та побудувавши графічну залежність $(1/P) - f(V_{\text{пол}}/[M]^2)$, була обчислена величина $K_p/K_0^{1/2}$ для 50 °С. Її значення дорівнювало $0,79 \cdot 10^{-2}$ і було значно меншим, ніж для пероксидних ініціаторів – $1,63 \cdot 10^{-2}$. Зменшення $K_p/K_0^{1/2}$ було відзначено в літературі при полімеризації вінілових мономерів, яку ініціювали β -дикетонатами. Ймовірно, це відбувається за рахунок зменшення значення саме K_p . Відомо, що в процесах полімеризації радикали, що зростають, утворюють комплекси з компонентами системи (мономерами, розчинниками, добавками). Причому ці радикали можуть бути як акцепторами, так і донорами електрону, а радикали, що зв'язані в комплекс, є не активними у процесах полімеризації. За наявності в системі хелату він буде переважно від інших компонентів утворювати комплекс зі зростаючими радикалами, і саме утворення такого комплексу, на думку багатьох авторів, є причиною «отруєння» каталізаторів. В даному випадку це і буде причиною втрати активності хелату. Оскільки хелат завжди акцептор, такі комплекси утворюватимуться переважно у випадку, коли радикали є донорами. Серед мономерів донорні властивості мають стирол ($e = -0,8$) і вінілацетат (ВА) ($e = -0,22$), а радикали метилметакрилату (ММА) є акцепторами електрону ($e = +0,4$). Отже, для

стиролу і ВА утворення комплексів між зростаючими радикалами і $\text{Fe}(\text{facac})_3$ буде цілком вірогідним, а для ММА такий процес ускладнений.

Було вивчено полімеризацію ВА, яку ініціювали системою $\text{Fe}(\text{facac})_3$ –ПБ. Результати представлено в табл. 14.

Таблиця 14

Кінетичні параметри полімеризації вінілацетату і метилметакрилату при ініціюванні системою $\text{Fe}(\text{facac})_3$ –ПБ за різних співвідношень компонентів

Fe(facac) ₃ :ПБ	С·10 ² , моль/л		V _{пол} ·10 ⁵ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹		E _{эф} , кДж моль	S, %
	Fe(facac) ₃	ПБ	50 °C	60 °C		
Вінілацетат						
0:1	0	1,0	3,0	8,3	90	—
1:10	0,10	1,0	1,7	4,4	87	—
1:4	0,25	1,0	1,8	5,5	89	14,0
1:2	0,50	1,0	2,3	6,1	85	12,0
1:1	1,00	1,0	2,7	7,0	8,5	5,5
2:1	2,00	1,0	3,6	8,6	78	4,0
Метилметакрилат						
1:0	0,25	0	3,0	8,4	47	
0:1	0	0,10	4,1	48,9	70	
1:10	0,010	0,10	3,5	17,0	72	
1:4	0,025	0,10	4,2	19,2	70	
1:2	0,050	0,10	3,8	17,4	70	
1:1	0,100	0,10	4,1	18,0	68	
2:0	0,200	0,10	4,0	19,9	73	
2,5:1	0,250	0,10	4,2	18,5	68	

Як і у випадку стиролу, полімеризація ВА, яку ініціювали індивідуальним $\text{Fe}(\text{facac})_3$, не відбувається. Для систем $\text{Fe}(\text{facac})_3$ –ПБ спостерігається монотонне зростання швидкості полімеризації зі збільшенням концентрації хелату в системі, а ефективні значення енергії активації змінюються мало. Спільною властивістю для стиролу і ВА також є зупинка полімеризації. Але якщо для стиролу зупинка проходила лише в системах з надлишком хелату або за еквімолекулярних співвідношень $\text{Fe}(\text{facac})_3$:ПБ, то для ВА цей процес спостерігається і за надлишку ПБ (співвідношення 1:4). При цьому конверсії полімеризації, при яких процес зупиняється, є значно меншими (див. табл. 13, 14).

Була вивчена полімеризація ММА, яку ініціювали системами $\text{Cu}(\text{facac})_2\text{--ПБ}$, $\text{Cu}(\text{facfac})_2\text{--ПБ}$, $\text{Mn}(\text{facac})_3\text{--ПБ}$, $\text{Mn}(\text{facfac})_3\text{--ПБ}$, $\text{Fe}(\text{facac})_3\text{--ПБ}$ (див. табл. 12, 14). Для цього мономеру, на відміну від стиролу, всі вказані хелати у індивідуальному вигляді є ініціаторами полімеризації. Ініціювання системами $\text{Cu}(\text{facac})_2\text{--ПБ}$ і $\text{Cu}(\text{facfac})_2\text{--ПБ}$ не приводить до високих швидкостей полімеризації. Введення хелату в систему мало впливає на швидкість полімеризації. Хелати мангану є активними ініціаторами полімеризації ММА, вони значно перевершують ПБ, а низькі значення енергії активації дозволяють ефективно використовувати їх в полімеризації за знижених температур. При ініціюванні сумішами хелати мангану– ПБ швидкість полімеризації може бути оцінена, виходячи з адитивності ініціювальних дій хелату та ПБ.

Полімеризація ММА, яку ініціювали системою $\text{Fe}(\text{facac})_3\text{--ПБ}$, була вивчена за тими же параметрами, що і у випадку стиролу: визначені порядки реакції полімеризації за хелатом і ПБ окремо та за всією ініціювальною системою. На відміну від стиролу, індивідуальний $\text{Fe}(\text{facac})_3$ є активним ініціатором полімеризації ММА з низькою енергією активації (47 кДж/моль). Порядки реакції полімеризації ММА за ПБ і $\text{Fe}(\text{facac})_3$ дорівнюють 0,4 і 0,03, відповідно, і не залежать від температури процесу. Порядки за ініціювальною системою при співвідношеннях 1:2 і 4:1 дорівнюють 0,4 для обох співвідношень. Оскільки обидва компоненти системи $\text{Fe}(\text{facac})_3$ і ПБ є активними ініціаторами полімеризації ММА, то для сумішей слід було чекати адитивності їх дії або зростання ініціювальної активності, як це було для стиролу та ВА. Проте, виявилось (табл. 13), що для всіх концентрацій хелату і постійної концентрації ПБ швидкість полімеризації і енергія активації процесу залишаються практично незмінними. Порядок реакції полімеризації ММА за мономером при співвідношеннях компонентів 4:1 і 1:4 дорівнює 1,45 і 1,35, відповідно. Отже, на відміну від стиролу, співвідношення компонентів мало впливає на величину порядку. Таким чином, у разі полімеризації ММА, яку ініціювали системою $\text{Fe}(\text{facac})_3\text{--ПБ}$, лише високі порядки за мономе-

ром відрізняють цей процес від закономірностей, які є властивими для пероксидних ініціаторів.

У полімерах стиролу і ММА, які отримали при ініціюванні системою $\text{Fe}(\text{facac})_3$ –ПБ, методом спектроскопії ЯМР ^{13}C була вивчена мікроструктура і визначені кінцеві (бензоїльні) групи (табл. 15).

Таблиця 15

Вміст бензоїльних фрагментів (%) у полістиролах і поліметилметакрилатах, які одержані за різних співвідношень компонентів ініціувальної системи, моль/л. $T=70^\circ\text{C}$

Полімер	0:1	1:4	1:1	4:1	1:0
	[ПБ] = 0,025	[Fe(facac) ₃] = 0,025			
		[ПБ] = 0,100	[ПБ] = 0,025	[ПБ] = 0,0062	
Полістирол	0,19	0,47	0,49	0,53	—
ПММА	0,8	0,48	0,41	—	0

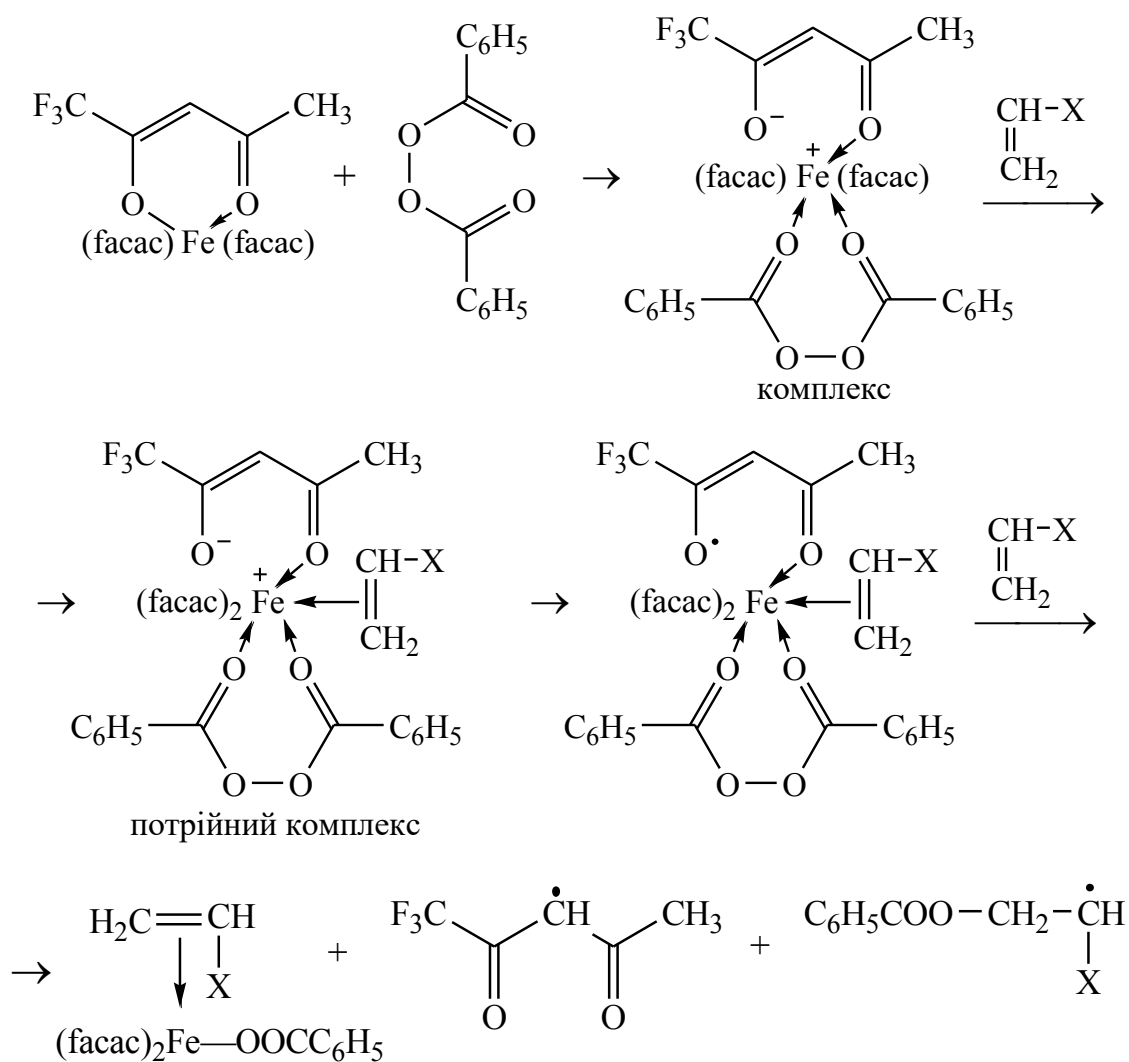
У вивчених спектрах полістиролів відсутні трифлуорацетилацетонатні фрагменти, що свідчить про відсутність ініціювання цими радикалами. Як показано вище, $\text{Mn}(\text{facac})_3$ і $\text{Mn}(\text{facfac})_3$ не тільки не ініціюють полімеризацію стиролу, але і уповільнюють процес за наявності ПБ як ініціатора. Це пов'язано з несприятливим полярним фактором стиролу. У даному випадку $\text{facac}^\bullet$ утворює трифлуорацетилацетон і бере участь в обриві полімерних ланцюгів, що приводить до значного зниження молекулярної маси полістиролів (див. табл. 14).

В ЯМР спектрах полістиролів, які отримали при ініціюванні системою $\text{Fe}(\text{facac})_3$ –ПБ, присутні бензоїльні групи, причому, чим більша концентрація хелату в системі, тим більше таких фрагментів у полімері, що пов'язано зі збільшенням швидкості термолізу ПБ за присутності $\text{Fe}(\text{facac})_3$. Всі зразки полістиролу мають блоковий характер з перевагою синдіотактичних ділянок. Значення середніх довжин мезо- $\langle nm \rangle$ і рацемічних $\langle nr \rangle$ ділянок ланцюга показують, що наявність у системі хелату приводить до зниження мікроблоковості. Це засвідчує комплексно-радикальний механізм полімеризації.

У поліметилметакрилаті (ПММА) при ініціюванні індивідуальним $\text{Fe}(\text{facac})_3$ не було знайдено трифлуорацетилацетонатних фрагментів. Єдиною причиною цього можуть бути високі молекулярні ма-

си і зміна механізму обриву полімерних ланцюгів, що приводить до низької концентрації кінцевих груп, а точність методу визначення (0,02 %) не дозволяє їх виявити. ПММА, які одержані при ініціюванні індивідуальними $\text{Fe}(\text{facac})_3$ і ПБ, мають практично однакову мікротактичність. У разі сумішей (співвідношення 1:4 і 1:1) відбувається зсув кількості у бік збільшення ізотактичності.

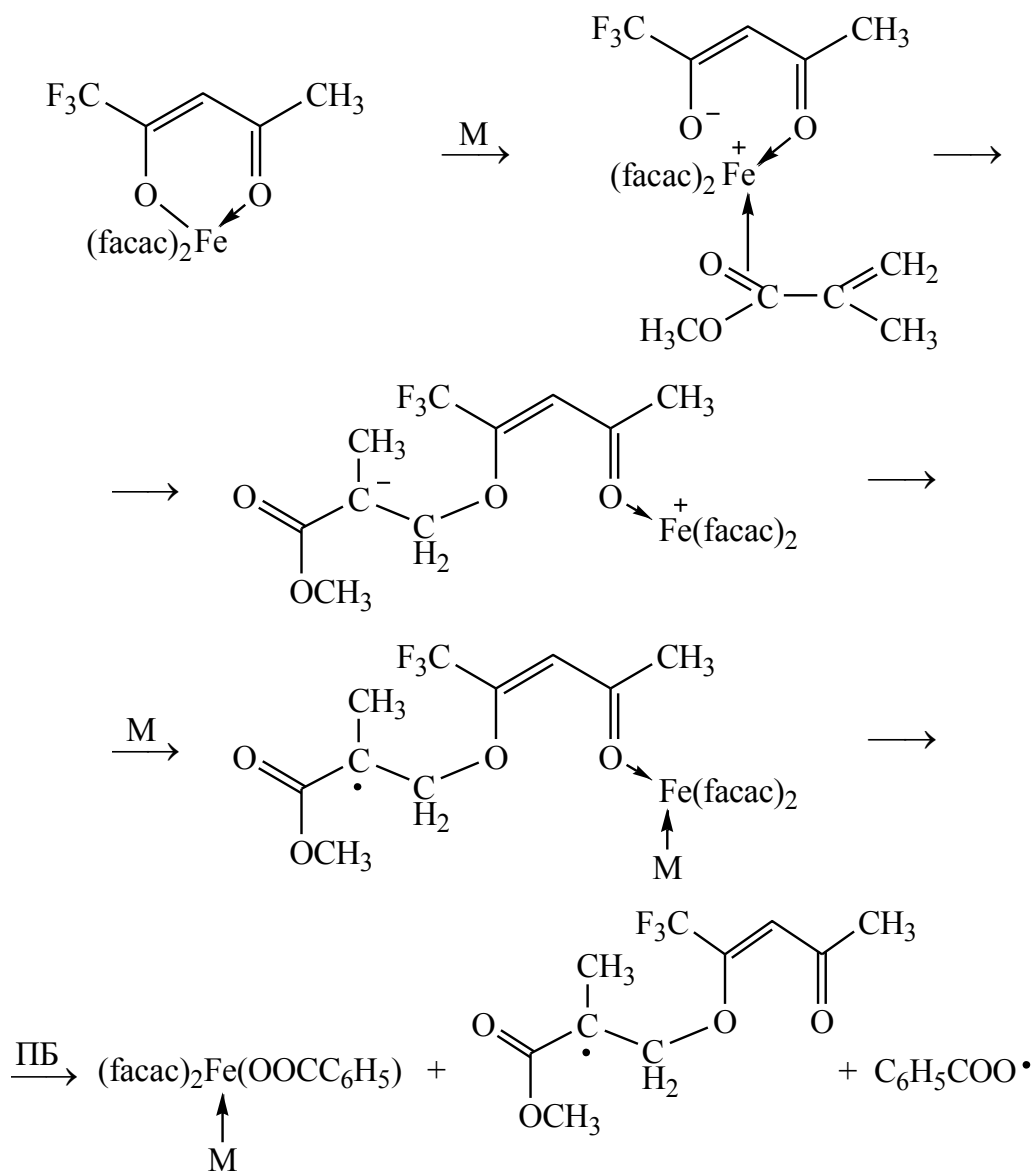
Враховуючи специфічні особливості полімеризації стиролу і ВА, які наведені вище, можна запропонувати схему ініціювання для цих мономерів:



Стирол і вінілацетат, що є електронодонорними мономерами, не здатні активно приєднатися до O^- , який утворюється при гетеролізі зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$. При руйнуванні потрійного комплексу утворюється змешанолігандний комплекс, в якому ферум залишається тривалентним. Цей комплекс, ймовірно, може каталізувати розклад ще однієї або двох молекул ПБ, про що говорять більш високі швидкості роз-

кладу ПБ у порівнянні з $\text{Fe}(\text{facac})_3$. З двох зростаючих радикалів, які утворилися, фрагмент бензоїлу ініціюватиме полімеризацію, а другий ($\text{facac}^\bullet$) утворює трифлуорацетилацетон і приймає участь в обриві полімерних ланцюгів.

У разі ММА процес ініціювання може бути описаний так:



Відомо, що β -дикетонати є кислотами Л'юїса з низьким значенням константи рівноваги аддуктоутворення і теплоти процесу. Оскільки ММА, є органічною основою Л'юїса, він утворює з β -дикетонатами міцні внутрішньосферні або зовнішньосферні комплекси. Причому комплексоутворення відбувається в основному не за рахунок подвійного зв'язку, а за рахунок функціональних груп, які містять гетероатом з неподіленою електронною парою. Тому першою

стадією є утворення комплексу між хелатом і мономером. При цьому весь хелат переходить в комплекс. Далі у закомплексованому хелаті, за наявності сильно акцепторної групи $-\text{CF}_3$ відбувається гетероліз зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$ і утворюється біполярний іон. Потім ММА через високу електроноакцепторну здатність приєднується до аніона по іонному механізму, а друга молекула ММА входить до складу комплексу. Перенесення одного електрону приводить до утворення радикала. Далі цей nV -комплекс утворює вже потрібний комплекс з ПБ типу $nV-\pi$, де донором є ПБ. При розкладі потрібного комплексу утворюються кінцеві продукти: змішанолігандний комплекс Fe(III) , зростаючий радикал і радикал ПБ, які можуть ініціювати полімеризацію. Адитивної ініціювальної дії хелату і ПБ в сумішах при такій схемі не спостерігається. На відміну від стиролу, в процесі полімеризації зростаючі радикали ММА, які є акцепторними, не будуть утворювати комплекс з хелатом, ускладнюючи кінетичну картину процесу. Тому при полімеризації ММА не спостерігається зупинки процесу, як це було у випадку стиролу і вінілацетату.

8.4. Полімеризація вінілових мономерів, ініційована ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів

У літературі описано невелика кількість β -дикетонатів, що містять ненасичені фрагменти. Застосування таких хелатів як ініціаторів для радикальної полімеризації практично не досліджено. Існують лише декілька публікацій японських авторів, які використовували як ініціатори радикальної полімеризації стиролу і ММА комплекси ацетилацетонатів купруму, що містять ненасичений фрагмент в γ -положенні хелатного циклу. Дані цих авторів свідчать, що структури з ненасиченим фрагментом, який спряжений з хелатним циклом, забезпечують максимальну швидкість полімеризації. Порядок реакції за ініціатором дорівнює 0,5, а за мономером 1,8. Ефективна енергія активації – 84 кДж/моль. Згідно з результатами ІЧ-спектроскопії, ліганд входить до полімерного ланцюга.

На кафедрі органічної та фармацевтичної хімії ОНУ ім. І. І. Мечникова на основі вперше синтезованих ненасичених β -дикетонів лі-

нійної та розгалуженої будови (див. умовні позначення) були синтезовані їх хелати з Cu(II), Ni(II), Co(II). Отримані металокомплекси оцінювали як ініціатори радикальної полімеризації вінілових мономерів - стиролу (при температурах 70 і 85 °С) і ММА (при температурах 60 і 70 °С). Серед усіх металохелатів найбільшу ініціювальну активність виявили хелати кобальту. Розглянемо ці результати більш детально. В табл. 16 наведені кінетичні параметри радикальної полімеризації стиролу, яку ініціювали деякими хелатами Co(II), з яких видно, що у порівнянні з ПБ вони є значно більш ефективними ініціаторами. При їх використанні швидкості полімеризації у декілька разів вищі, ніж при застосуванні пероксиду бензоїлу.

Таблиця 16

Кінетичні параметри полімеризації стиролу і характеристики полімерів при ініціюванні ненасиченими β -дикетонатами кобальту(II)

Ініціатор	t, °C	$C_{in} \cdot 10^3$, моль/л	$V_{пол} \cdot 10^5$, моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	ω_{Co} , %	$M_w \cdot 10^{-5}$	N_{in}^*
Co(ОД) ₂	85	5,00	17,2	0,26	5,55	24
	70	2,50	9,2	0,10	4,26	7
		1,25	8,1	0,04	2,75	2
Co(ТОД) ₂	85	5,00	24,2	0,20	4,74	16
		2,50	20,4	0,09	5,00	8
		1,25	15,6	0,07	2,63	3
Co(МАЦ) ₂	85	5,00	43,0	1,56	3,28	87
	70	5,00	20,2	1,18	—	—
ПБ	85	5,00	17,7	—	2,11	—
	70	5,00	6,1	—	2,05	—

* N_{in} – кількість фрагментів ініціатору у макромолекулі

Але найбільшою особливістю ініціювання вініл- β -дикетонатами кобальту є одночасне зростання швидкості полімеризації і молекулярних мас полімерів. Цей факт суперечить класичним уявленням теорії радикальної полімеризації.

Аналогічні результати були одержані і при полімеризації ММА (табл. 17).

Кінетичні параметри полімеризації метилметакрилату і характеристики полімерів при ініціюванні ненасиченими β -дикетонатами кобальту(II)

Ініціатор	t, °C	$C_{\text{ін}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	$V_{\text{пол}} \cdot 10^5$, МОЛЬ $\cdot$ (Л $\cdot$ С) $^{-1}$	ω_{Co} , %	$M_w \cdot 10^{-5}$	$N_{\text{ін}}$
Co(АПД) ₂	50	30	95,6	0,22	2,92	11
		10	125,1	0,33	1,96	11
		5	63,9	0,22	2,49	9
Co(ФГД) ₂	50	25	10,8	0,43	4,30	31
		10	110,7	0,14	2,46	6
		5	54,8	0,12	3,95	8
	70	5	85,6	0,43	4,01	29
Co(АТПД) ₂	50	10	66,1	0,05	2,69	2
	70	10	166,6	—	4,46	—
ПБ	50	10	8,8	—	9,37	—
	70	10	44,3	—	4,67	—

Швидкості полімеризації при ініціюванні хелатами у 10 разів більші, ніж при ініціюванні ПБ. Крім того, при полімеризації з ПБ використовували більш високі концентрації хелатів. У разі ініціювання хелатами немає прямолінійної залежності $V_{\text{пол}}$ від $\sqrt{C_{\text{ін}}}$, яка є характерною для традиційних ініціаторів радикальної полімеризації (пероксидів та динітрilів).

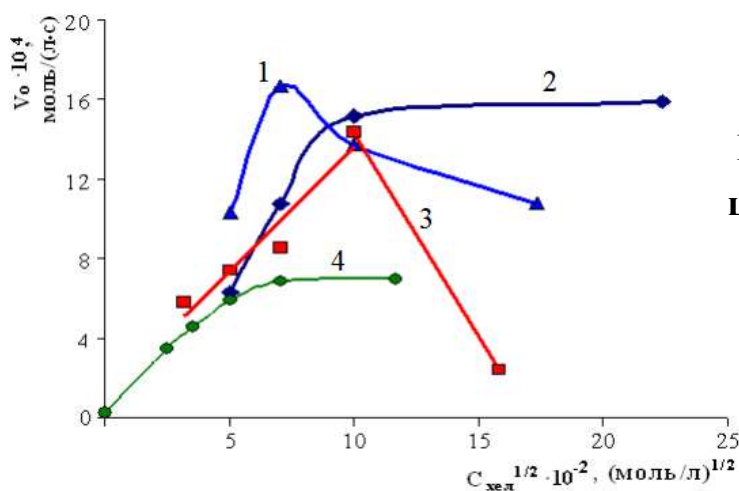


Рис. 7. Залежність ефективного швидкості полімеризації MMA від концентрації ініціатора.

Ініціатор: 1 – Co(АПД)₂,
2 – Co(ОД)₂, 3 – Co(ФГД)₂,
4 – Co(асас)₂, t = 70°C

Після деякої граничної концентрації, яка знаходиться $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, подальше зростання концентрації хелату призводить до зменшення швидкості полімеризації. Це означає, що хелат за таких концентрацій починає діяти як інгібітор. З матеріалу попередніх роз-

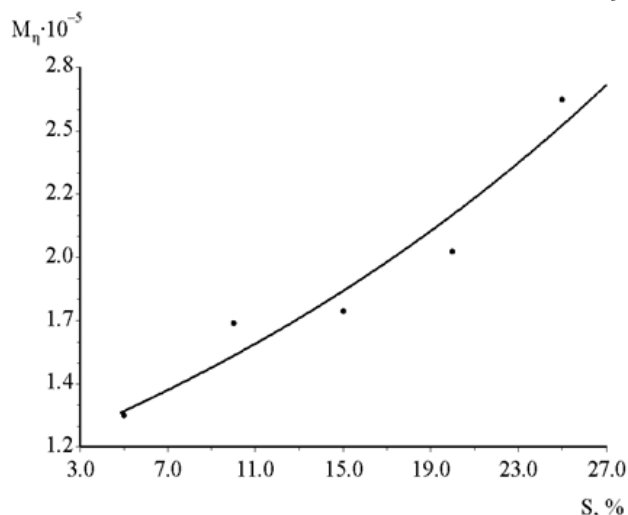


Рис. 9. Залежність середньо в'язкісної молекулярної маси полістиролів (M_n) від конверсії полімеризації (S, %) при ініціюванні $\text{Co}(\text{MAI})_2$. $T = 85^\circ\text{C}$.

$C_{\text{ін}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{\text{пол}} = 43 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$

У таблицях 16, 17 наведений також вміст кобальту в полімерах, які утворилися під дією ненасичених β -дикетонатів $\text{Co}(\text{II})$. У більшості випадків на одну молекулу полімеру доводиться більш ніж два атоми кобальту. Чим більша концентрація ініціатору, тим більше коба-

льту входить до макромолекули. Ці факти також говорять про те, що ініціатор міститься у полімері не лише у вигляді кінцевих груп, але й бере участь у процесі як комономер.

Якщо одержані металополімери виділити із системи полімеризації, то надалі їх можна використовувати як макроініціатори (МІ), на які можна прищеплювати різні мономери а, отже, одержувати прищеплені кополімери. Параметри такої прищепленої полімеризації наведені в таблиці 18, які свідчать про те, що ініціювальна активність МІ залежить від умов їх отримання. При цьому важливу роль відіграє природа хелату, його концентрація і температура полімеризації. МІ, що одержані за низьких температур, є більш ефективними. Це, очевидно, пов'язано з тим, що вже на стадії отримання МІ хелатні групи, що увійшли до полімеру, знову беруть участь в ініціюванні. Про це свідчить той факт, що більш ефективними є ті МІ, які отримано при менших швидкостях полімеризації. Проте, якщо для синтезу МІ використали велику концентрацію хелату, це також забезпечує високі швидкості щепленої полімеризації. Але не існує простої залежності між кількістю кобальту, що увійшов до МІ, і його ініціювальною активністю. Це вказує на те, що після участі хелатної групи в процесі ініціювання, метал цієї групи залишається в макромолекулі, але металохелатна група вже не здатна до подальшого ініціювання. Тому ви-

сокий вміст металу в МІ не є показником його високої ініціювальної активності.

Таблиця 18

Параметри прищепленої полімеризації метилметакрилату на макроініціатори, що містять β -дикетонатні фрагменти з Co(II) . $T = 70^\circ\text{C}$

МІ	Умови отримання МІ			$S_{\text{МІ}}, \%$	Час, год.	$S, \%$
	Ініціатор	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{ін}} \cdot 10^3, \text{моль/л}$			
Поліметилметакрилат	Co(OD)_2	70	5	10	6	18,0
		70	50	10	9	62,0
		70	50	2	12	92,0
	Co(ФГД)_2	50	5	2	7	21,0
		50	10	2	7	17,0
		70	5	2	7	9,0
Полістирол	Co(АПД)_2	85	5	5	13	85,0
	Co(АФБД)_2	85	5	2	7	20,4
	Co(МАЦ)_2	85	5	5	4	6,9
		85	5	2	5	9,2
		70	5	5	3	8,4
		70	5	2	4	8,3

Для з'ясування механізму ініціювання вініл- β -дикетонатами перехідних металів, було вивчено процес комплексоутворення хелатів з мономерами. Для цього була побудована графічна залежність $\lg V_{\text{пол}} - \lg C_{\text{ін}}$ і визначений порядок за мономером. При ініціюванні хелатом Co(АПД)_2 полімеризації ММА порядок дорівнював 1,8, а при полімеризації стиролу – 1,4. Отже, в обох випадках мономер бере участь в процесі ініціювання, але для ММА участь мономера проявляється значно сильніше. Для деяких синтезованих ненасичених хелатів були детально вивчені спектральні характеристики (табл. 19). У літературі дуже часто наявність зсуву смуг поглинання в електронних спектрах є доказом комплексоутворення між β -дикетонатами і розчинниками (або добавками). Так, зсувом смуг поглинання (СП) в спектрах Fe(асас)_3 у розчинах бензену і хлороформу (278 нм), стиролу (298 нм) і ММА (308 нм) пояснюють утворення комплексів з мономерами. У разі хелатів купруму при комплексоутворенні β -дикетонатів з розчинниками, в порівнянні зі спектрами дифузного відбиття (СДВ), від-

бувається зсув СП у довгохвильову область. Для ненасичених хелатів купруму також спостерігається подібний зсув, який особливо яскраво виражений у разі мономерів.

Таблиця 19

**Спектральні характеристики ненасичених β -дикетонатів
у різних розчинниках**

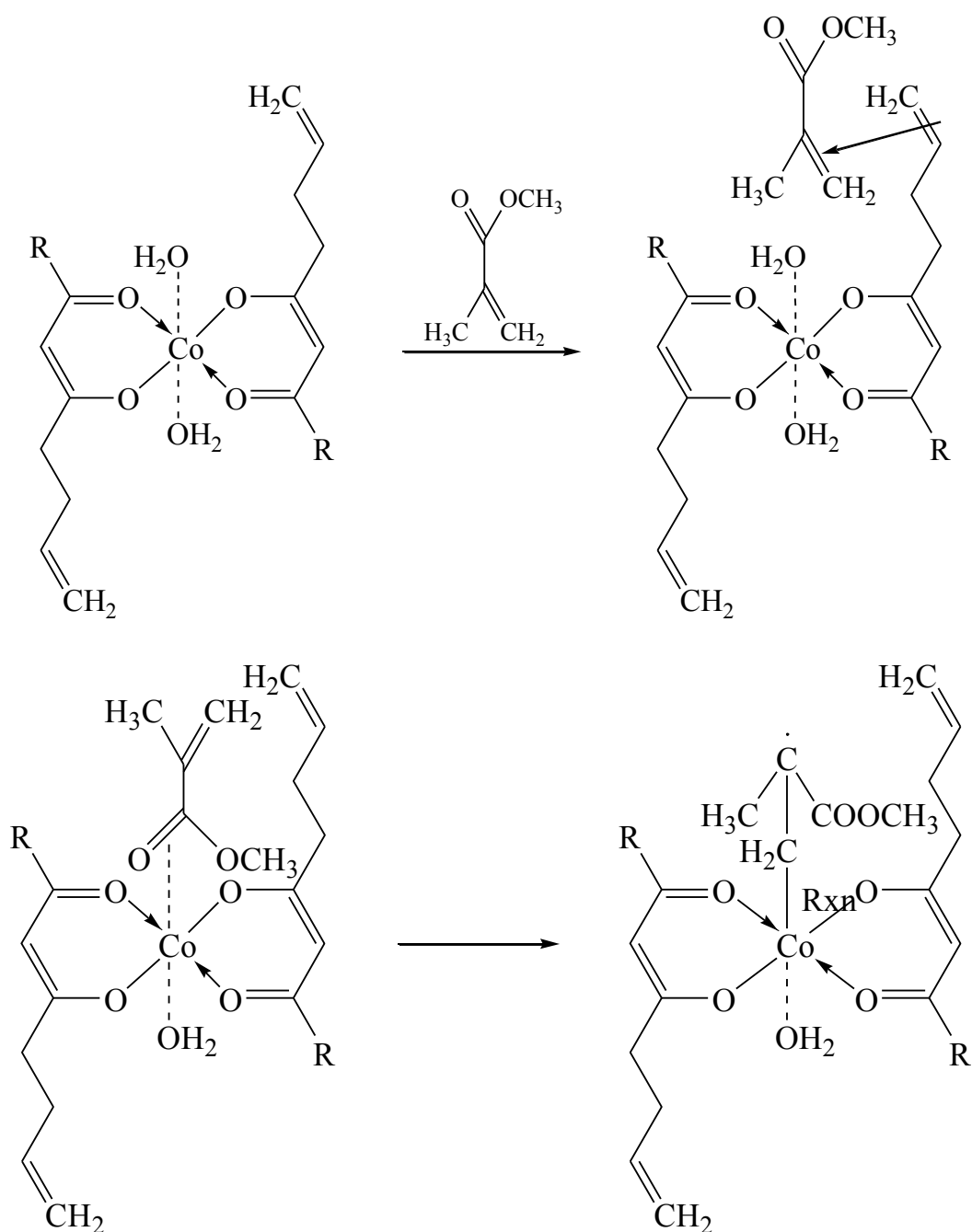
Хелат	СДВ, λ , cm^{-1}	СП, cm^{-1} , у розчинах				$\Delta\lambda$, cm^{-1} , між СДВ і СП у мономерах	
		толуен	хлоро- форм	стирол	ММА	стирол	ММА
$\text{Ni}(\text{ОД})_2$	24200						
	13500	15120	15400	15160	15520	+1660	+2020
$\text{Ni}(\text{АТПД})_2$	25000						
	14400	15600	16600	16000	15800	+1600	+1400
$\text{Co}(\text{ОД})_2$	18900	20360		17000	16800		
	17700	19360	17400	16800*	16500*	-700	-900
$\text{Co}(\text{АТПД})_2$	20200	21200	20300		16680		
	19600	20700	21300	16400*	16520*	-3200	-2920

* Спектри знято з додаванням ПБ до розчину хелату

Для хелатів нікелю і кобальту, які мають в структурі комплексу дві молекули води в аксіальному положенні, при переході від кристалічного стану до розчинів можливі більш значні зміни структури хелатів, а отже, і електронних спектрів. Дійсно, з даних табл. 19 видно, що довгохвильова смуга, яка спостерігалась в спектрах СДВ, зникає для всіх вивчених розчинів нікелевих хелатів, а у разі кобальтових металокомплексів ця смуга відсутня лише в розчинах мономерів. Більш короткохвильова смуга істотно змінює своє положення залежно від природи хелату і розчинника. Цей факт свідчить про комплексоутворення. Для нікелевих хелатів так само, як і для купруму, спостерігається зсув смуги порівняно з СДВ у довгохвильову область, а для кобальтових хелатів – у короткохвильову область. Причому величина зсуву $\Delta\nu$, по абсолютному значенню для $\text{Ni}(\text{ОД})_2$ і $\text{Co}(\text{ОД})_2$ більша у разі ММА, а для $\text{Ni}(\text{АТПД})_2$ і $\text{Co}(\text{АТПД})_2$ – для стиrolу. Очевидно, це говорить про те, що міцність комплексів для хелатів з малополярним замісником CH_3 - більша у разі ММА, а для електроноакцепторного замісника CF_3 - комплекси міцніші зі стиrolом. Це легко

зрозуміти, якщо враховувати, що подвійний зв'язок стиролу донорний ($e = -0,8$) і він буде легше утворювати комплекс з хелатом, який має CF_3 -замісник, а подвійний зв'язок ММА має акцепторний характер ($e = +0,4$). Необхідно підкреслити ще один важливий факт, який є характерним для хелатів кобальту. Вони мають в розчинах толуену і хлороформу рожеве забарвлення, що не змінюється з часом. Для розчинів цих хелатів в стиролі і ММА при стоянні забарвлення розчину змінюється від рожевого до зеленого і лише після цього починається процес полімеризації. Причому у розчині стиролу зміна забарвлення відбувається більш повільно, ніж в ММА. Швидкість зміни забарвлення залежить також від природи ліганду. Відомо, що зелене забарвлення сполук, які містять кобальт, є свідомством не тільки зміни структури комплексу, але і переходу $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$. В літературі показано, що після переходу забарвлення комплексу кобальту від рожевого до зеленого, відбувається зміна валентності Co(II) до Co(III) у 87 % каталізатора. При цьому в електронних спектрах з'являється смуга з максимумом при 16393 см^{-1} і сильним поглинанням в короткохвильовій області, що відповідає валентному стану Co(III) . Для хелатів, наведених в табл. 19, спостерігається аналогічний електронний спектр з максимумом в інтервалі $16680\text{-}17000 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про перехід більшої частини Co(II) в Co(III) . Для підтвердження зміни валентності кобальту в хелаті були створені умови гарантованого переходу Co(II) в Co(III) . Для цього до розчинів хелатів кобальту в мономерах додали ПБ. Тоді перехід забарвлення від рожевого до зеленого відбувається миттєво. При цьому спостерігається лише невеликий зсув максимуму поглинання в спектрі хелату. Це додатково свідчить про те, що в розчинах ММА і стиролу за присутності радикальних продуктів ненасичені хелати Co(II) в основному переходять у стан Co(III) .

Таким чином, враховуючи вищевказані експериментальні дані і відомості з літератури, можна запропонувати наступну схему полімеризації ММА при ініціюванні ненасиченими хелатами кобальту:



На першій стадії процесу молекула ММА за рахунок подвійного зв'язку утворює з ненасиченим фрагментом хелату зовнішньосферний π -комплекс, де донором буде ненасичений фрагмент, а акцептором – подвійний зв'язок ММА. У разі стиролу такий комплекс менш вірогідний, оскільки його подвійний зв'язок має донорний характер. Можливо, це одна з причин, чому ненасичені хелати є менш ефективними при полімеризації стиролу. Цей зовнішньосферний комплекс відіграє важливу роль, перш за все, завдяки орієнтації реагенту. Ймовірно, тільки з такого зовнішньосферного комплексу можливе утворення внутрішньосферного комплексу з необхідними для подальших

перетворень параметрами. Цей процес і буде основною особливістю ненасичених хелатів. Раніше було показано, що хелати Co(II) , які були використані, містять в молекулі дві аксіально розташовані молекули води. На другій стадії молекула ММА витісняє з внутрішньої сфери воду. Заміна лігандів в октаедричному комплексі відбувається в основному за $\text{S}_{\text{N}}1$ механізмом, але при цьому спостерігаються деякі особливості. Коли група, яка уходить, ще не повністю відійшла від металу, в комплекс починає входити інша група. Для такого процесу в перехідному стані атом металу повинен мати координаційне число 7. Цій вимоги відповідає кобальт. Під час переходу ММА із зовнішньої сфери у внутрішню внутрішньосферний комплекс з кобальтом утворюється не за рахунок подвійного зв'язку, а за рахунок карбонільної групи. Це доведено в цілому ряді робіт для комплексів солей металів з акрилатами. При цьому є цілком вірогідним збереження деякої зовнішньосферної взаємодії ММА з ненасиченим фрагментом хелату за рахунок подвійного зв'язку. Таким чином здійснюється участь ММА в комплексі за рахунок карбонілу і подвійному зв'язку одночасно. В такому комплексі зсув електронної густини від карбонілу до металу спричинить за собою подальшу поляризацію подвійного зв'язку. Ці процеси приводять до істотної активації ММА і спонтанного розкриття подвійного зв'язку. У роботах інших авторів було показано, що подібна активація акриламиду за рахунок комплексоутворення з солями металів приводить до спонтанної полімеризації вже при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. В нашому випадку це приводить до зміни валентності кобальту, що супроводжується зміною забарвлення і утворенням зростаючого радикалу з ММА. При такій схемі полімеризації кобальт повинен входити до полімеру. Отже, згідно із запропонованим механізмом ініціювання ненасиченими β -дикетонатами Co(II) метал також входитиме в полімер. Але цей метал буде неактивний.

Отже, особливістю ініціювання полімеризації вінілових мономерів ненасиченими хелатами Co(II) є те, що утворені полімери містять в ланцюгах хелатні групи, що увійшли як внаслідок кополімеризації мономеру та ініціатору, так і внаслідок механізму ініціювання. Ці хелатні групи беруть участь в процесі ініціювання, забезпечуючи

при цьому підвищення швидкості полімеризації і молекулярних мас полімерів одночасно. Полімери, що утворюються, можна використувати як макроініціатори полімеризації ММА і стиролу. Синтез таких макроініціаторів можна оптимізувати, проводячи полімеризацію в розчині і підбираючи мономер, хелат і його концентрацію. Тобто можна проводити цілеспрямований синтез макроініціаторів залежно від цілей їх подальшого застосування. Використання таких макроініціаторів може бути різноманітним: синтез прищеплених блоккополімерів, синтез розгалужених і зшитих полімерів, отримання ударостійких пластиків, синтез каучуків, які здатні до бесерної вулканізації, різноманітні способи модифікації полімерів і т. п.

Контрольні запитання:

1. *Напишіть схему розкладу β -дикетонатів з утворенням ацетилацетонатного радикалу на прикладі $Mn(acac)_3$ у твердому стані та у розчиннику. В чому полягає відмінність у цих процесах?*
2. *На конкретних прикладах поясніть різницю у поведінці ацетилацетонатних ініціаторів та їх флуорованих похідних.*
3. *Перелічить особливості ініціювання радикальної полімеризації вінілових мономерів хелатами 3d-металів? Які кінетичні параметри підтверджують ці особливості?*
4. *Що називають комплексно-радикальною полімеризацією, і чому саме цей механізм реалізується за ініціювання β -дикетонатами металів?*
5. *Напишіть схему виникнення ініціювального радикалу при полімеризації ММА за присутності змішанолігандного карбоксилатного комплексу манган(III) ацетилацетонату. Чому у цьому випадку швидкість процесу суттєво залежить від природи мономера?*
6. *Поясніть вплив донорних добавок на ініціювання радикальної полімеризації за участю β -дикетонатів.*
7. *У чому полягає причина збільшення швидкості полімеризації у системах хелат-ПБ порівняно з використанням індивідуальних компонентів?*

8. *Напишіть схему ініціювання радикальної полімеризації вінілових мономерів за присутності системи $\text{Fe}(\text{fascas})_3\text{-ПБ}$. Чому при цьому спостерігається селективність по відношенню до мономеру?*
9. *Які особливості радикальної полімеризації спостерігаються у випадку використання як ініціаторів ненасичених β -дикетонатів?*

Перелік літератури

1. Строение и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений. Рига: Зинатне, 1977. 448 с.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: . 1991. 596 с.
4. Пешкова В. М., Мельчакова И. В. β -Дикетоны. М.: Наука, 1986. 200 с.
5. β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978. 122 с.
6. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. 264 с.
7. β -Дикетонаты металлов. Владивосток: Изд. Дальневосточного ун-та, 1990. 219 с.
8. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. Киев: Наукова думка, 1983. 127 с.
9. Кабанов В. А., Зубов В. П. Семчиков Ю. Д. Комплексо-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
10. Бемфорд К. Металлоорганические производные переходных металлов как инициаторы свободнорадикальной полимеризации. В сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977. С. 67-135.
11. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 253 с.
12. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. Окислительно-восстано-вительные реакции свободных радикалов. Киев: Науков думка, 1977. 276 с.
13. Абдалла Мохамед Саид. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Одеса, 1995. 184 с.
14. Шевченко О. В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Одеса, 2001. 166 с.
15. Волошановский И. С. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Одеса, 2001. 310 с.

ЗМІСТ

<i>УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ</i>	3
<i>Тема 1.</i> Поняття про β -дикарбонільні сполуки. Класифікація.	4
<i>Тема 2.</i> Методи синтезу β -дикарбонільних сполук	7
<i>Тема 3.</i> Таутомерія β -дикарбонільних сполук.....	17
<i>Тема 4.</i> Спектральні методи дослідження β -ДКС.....	21
<i>Тема 5.</i> Будова та методи синтезу металохелатів β -ДКС.....	26
<i>Тема 6.</i> Термічна стійкість та ІЧ-спектроскопія металокомплексів β -ДКС	34
<i>Тема 7.</i> Процеси радикалоутворення за участю β -дикетонатів металів.....	43
7.1. Комплексоутворення β -дикетонатів з органічними молекулами	43
7.2. Закономірності розкладу органічних гідропероксидів за присутності сполук перехідних металів.....	50
7.3. Розклад гідропероксидів під каталітичною дією β -дикетонатів.....	53
7.4. Радикалоутворення в системах β -дикетонати – пероксид бензоїлу ...	58
<i>Тема 8.</i> Ініціювання радикальної полімеризації β -дикетонатами перехідних металів.....	65
8.1. Блокова полімеризація вінілових мономерів при ініціюванні β -дикетонатами перехідних металів	65
8.2. Ініціювання полімеризації β -дикетонатами перехідних металів за присутності донорних добавок.....	73
8.3. Радикальна полімеризація, ініційована системами пероксид бензоїлу– ацетилацетонати металів	77
8.4. Полімеризація вінілових мономерів при ініціюванні ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів	86
Перелік літератури	98

Навчальне видання

Шевченко Ольга Володимирівна
Волошановський Ігор Станіславович

ХІМІЯ β -ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

для аудиторної та самостійної роботи студентів
другого (магістерського) рівня освіти
спеціальності 102 – Хімія

В авторській редакції

Підп. до друку 18.04.2022. Формат 60x84/16.
Ум.-друк. арк. 5,69. Наклад 16 пр.
Зам. № 2444.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua