

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра загальної хімії та полімерів

Дипломна робота

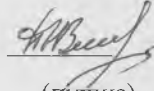
магістра

на тему: «Комплексні сполуки Cu(II) з нітроген- та
сульфурвмісними лігандами як каталізатори розкладу
гідропероксиду етилбензолу при полімеризації
вінілових мономерів»

« Cu(II) complex compounds with nitrogen - and sulfur-containing ligands as catalysts for the
decomposition of the ethylbenzene hydroperoxide in the polymerization of vinyl monomers »

Виконав: студент денної форми навчання
спеціальності 8.040101 Хімія

Чорний Євгеній Віталійович

Керівник: к.х.н., доц. Іванченко П.О. 
.....(підпис)

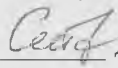
Рецензент: к.х.н., доц. Шевченко О.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 10 від 1 червня 2017 р.

Завідувач кафедри

 д. х. н., проф. Сейфулліна І.Й.

..(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №

2 протокол № 8 від 19.06. 2017 р..

Оцінка Відмінно / A / 91

.....(за національною шкалою, шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії

 к.х. н., доц. Чеботарьов О.М.

... (підпис)

Одеса - 2017

ЗМІСТ

	Стор
РЕФЕРАТ	5
ВСТУП	6
МЕТА І ЗАДАЧА ДОСЛІДЖЕННЯ	7
I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1. Системи на основі пероксидів і внутрішньокмплексних сполук, як ініціатори вільнорадикальних процесів	8
1.2. Контрольований синтез макромолекул в умовах радикального ініціювання в присутності координаційних сполук	10
1.3. Полімеризація вінілових мономерів за участю ініфертерів	11
1.4. Полімеризація з перенесенням атома в присутності металоорганічних сполук	15
1.5. Завдання дослідження	18
II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	20
2.1. Характеристика об'єктів дослідження	20
2.1.1. Мономери	20
2.1.2. Ініціатор	21
2.1.3. Каталізатори	21
2.2. Методики вивчення кінетики полімеризації вінілових мономерів та аналіз виділених полімерів	26
2.2.1. Методика вивчення кінетики реакції розкладу гідропероксиду етилбензолу у присутності каталізатора	26
2.2.2. Дилатометричний метод вивчення кінетики полімеризації вінілових мономерів в масі	27
2.2.3. Рефрактометричний метод вивчення кінетики полімеризації стиролу в масі	29
2.2.4. Віскозиметричний метод визначення молекулярних мас полімерів ...	31

III. КІНЕТИКА РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ ЕТИЛБЕНЗОЛУ В ПРИСУТНОСТІ N,N-ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТУ КУПРУМУ(II) ..	34
3.1. Вивчення кінетики розкладу гідропероксиду етилбензолу, каталізованої N,N-діетилдитіокарбаматом купруму(II)	34
3.2. Кінетика полімеризації вінілових мономерів, ініційованої системою гідропероксид етилбензолу – дитіокарбамати Cu(II)	38
3.2.1. Кінетика полімеризації стиролу в присутності гідропероксиду етилбензолу, каталізованого моноядерними комплексами Cu(II).....	38
3.2.2. Полімеризація стиролу, ініційована гідропероксидом етилбензолу в присутності N-морфолінтіокарбамоіл-N'-пентаметиленсульфенаміду купруму(II)	42
3.2.3. Визначення молекулярних мас полімерів, в залежності від конверсії стиролу в присутності системи ГПЕБ – N,N-діетилдитіокарбамат купруму(II)	45
3.2.4. Основні закономірності полімеризації метилметакрилату ініційованої системою на основі гідропероксиду етилбензолу і N,N-діетилдитіокарбамату купруму(II)	48
3.2.5. Вивчення кінетики полімеризації вінілових мономерів в присутності системи гідропероксид етилбензолу – 1,4-піперазин-біс-карботіосульфендидиетиламід купруму(II)	50
3.2.6. Ініціююча активність хелатів купруму(II) з нітроген- та сульфурвмісними лігандами при полімеризації стиролу	52
3.2.7. Вивчення кінетики полімеризації стиролу, ініційованої гідропероксидом етилбензолу в присутності заміщених N,N-дитіокарбаматів кобальту(III) з лігандами різної природи	53
3.3. Обговорення результатів	58
ВИСНОВКИ	62
ЛІТЕРАТУРА	64

РЕФЕРАТ

Робота виконана на кафедрі загальної хімії та полімерів і присвячена пошуку нових ініціюючих систем на основі органічних пероксидів і комплексних сполук купруму(II) і кобальту(III) з нітроген- та сульфурвмісними лігандами при полімеризації вінілових мономерів в температурному діапазоні 293 – 363 К.

Методом йодометрії досліджено кінетику розкладу гідропероксиду етилбензолу у присутності N,N-діетилдитіокарбамату Cu(II). Виявлено, що вказаний комплекс є каталізатором розкладу гідропероксиду етилбензолу. Розраховано основні кінетичні параметри : константа швидкості, енергія активації каталітичного розкладу гідропероксиду етилбензолу, а також число каталітичних циклів.

Методами дилатометрії, термогравіметрії та рефрактометрії вивчена кінетика полімеризації вінілових мономерів в масі в присутності систем на основі гідропероксиду етилбензолу і комплексів N,N-діетилдитіокарбамату Cu(II) та N-морфолінтіокарбамоіл-N'-пентаметилсульфенаміду Cu(II) в діапазоні 293 – 363 К. Установлено, що такі системи є більш ефективним генератором вільних радикалів, ніж ініціатор.

Досліджено вплив біядерного комплексу купруму – 1, 4-піперазин-біс - карботіосульфендидиетиламід Cu(II) на розклад гідропероксиду етилбензолу в умовах полімеризації стиролу. Установлено, що така ініціююча система забезпечує високі значення швидкості полімеризації вінілових мономерів в області помірно-низьких температур (343 – 363 К).

номерів в присутності системи гідропероксид етилбензолу – N,N-діетилдитіокарбамат Cu(II) : розраховано значення енергії активації ініціювання, установлено зниження її в порівнянні з використанням гідропероксиду етилбензолу як ініціатору.

Досліджено вплив природи лігандів у заміщених N,N-дитіокарбаматів кобальту(III) в якості каталізаторів розкладу гідропероксиду етилбензолу в

умовах полімеризації стиролу. Виявлено найбільш активні каталізатори і показано, що в їх присутності реалізується полімеризація в режимі «живих ланцюгів».

Робота представлена на 66 сторінках друкованого тексту, містить 10 рисунків і 17 таблиць. Використано літературних джерел - 32, із них 8 зарубіжних.

ВСТУП

Пошук ефективних ініціюючих систем – одна з важливих проблем полімерної хімії. В даний час все більшого значення в якості ініціаторів і каталізаторів полімеризаційних процесів набувають пероксиди та сполуки металів змінної валентності.

В арсеналі сучасної хімії металоорганічних сполук є широкий асортимент хелатів перехідних металів, який може бути використаний для систематичного вивчення їх каталітичних властивостей в залежності від будови лігандів і природи металу.

Огляд літератури присвячений розгляду проблем використання внутрішньо комплексних сполук – N,N-заміщених діетилдитіокарбаматів перехідних металів в якості активаторів полімеризаційних процесів.

Особливий інтерес представляє питання про використання систем на основі пероксидів і сполук металів змінної валентності для ініціювання полімеризації вінілових мономерів. У цих системах сполуки металів змінної валентності є каталізаторами розкладу ініціаторів пероксидного типу.

На кафедрі загальної хімії та полімерів успішно проводяться науково-дослідні роботи [1-3], пов'язані з вивченням кінетичних закономірностей радикальної полімеризації вінілових мономерів, ініційованих пероксидами, гідропероксидами в присутності хелатів металів, як каталізаторів їх розкладу на вільні радикали. Інтерес до вказаних вище внутрішньоконкомплексних сполук обумовлений, в першу чергу, тим, що реакції полімеризації в їх присутності, як каталізаторів розкладу пероксидів на вільні радикали, перебігають при більш м'яких умовах порівняно з використанням індивідуальних пероксидів. По-друге, хелати перехідних металів можуть виступати в ролі ініціаторів полімеризації вінілових мономерів.

Мета дослідження – пошук ефективних ініціюючих систем на основі органічних гідропероксидів і комплексних сполук купруму(II) і кобальту(III).

Задача дослідження :

Вивчення кінетики розкладу гідропероксиду етилбензолу в модельному розчиннику в присутності N,N-діетилдитіокарбамату купруму(II) в температурному інтервалі 343 – 363 К.

Дослідження ініціювальної активності систем на основі гідропероксиду етилбензолу та тіокарбаматних комплексів купруму(II) при полімеризації вінілових мономерів в інтервалі 293 – 393 К. Вивчення впливу природи ліганду в заміщених дитіокарбаматних хелатах кобальту(III) на розклад гідропероксиду етилбензолу в умовах полімеризації стиролу.

ВИСНОВКИ

1. Методом йодометрії досліджено кінетику розкладу гідропероксиду етилбензолу у присутності N,N -діетилдитіокарбамату $Cu(II)$. Виявлено, що вказаний комплекс є каталізатором розкладу гідропероксиду етилбензолу. Розраховані основні кінетичні параметри: константа швидкості, енергія активації каталітичного розкладу гідропероксиду етилбензолу, а також число каталітичних циклів.

2. Методами дилатометрії, термогравіметрії та рефрактометрії вивчена кінетика полімеризації вінілових мономерів в масі, ініційованої системами на основі гідропероксиду етилбензолу в присутності моноядерних сполук купруму (N,N -діетилдитіокарбамату $Cu(II)$ та N -морфолінтіокарбамоіл- N' -пентаметиленсульфенаміду $Cu(II)$) в температурному інтервалі 293 – 363 К. Установлено, що такі системи є більш ефективним генератором вільних радикалів, ніж ініціатор. Показано, що N -морфолінтіокарбамоіл- N' -пентаметиленсульфенамід $Cu(II)$ є ініціатором полімеризації при звичайних умовах (293 К).

3. Досліджено вплив біядерного комплексу купруму –1,4-піперазин-біс-карботіосульфендидиетиламід $Cu(II)$ на розклад гідропероксиду етилбензолу. Показано, що така ініціююча система здатна забезпечити високі значення швидкості полімеризації вінілових мономерів в області помірно-низьких температур (343-363 К).

4. Вивчена температурна залежність швидкості полімеризації стиролу і метилметакрилату в присутності системи гідропероксид етилбензолу – N,N -діетилдитіокарбамат $Cu(II)$; розраховані енергії активації полімеризації і ініціювання. Встановлено зниження енергії активації ініціювання при полімеризації вінілових мономерів.

5. Установлено, що в залежності від природи ліганду індивідуальні комплекси купруму(II) можуть виконувати : роль інгібітору (N,N -діетилдитіокарбамат $Cu(II)$). Але комплекси N -морфолінтіокарбамоіл- N' -пентаметиленсульфенаміду $Cu(II)$), а також – ініціатора – комплекси 1,4-

піперазин-біс-карботіосульфендидиетиламід Cu(II) , вони здатні форсувати процес полімеризації при досягненні певної температури (343 К).

6. Вивчено вплив природи лігандів у заміщених N,N -дитіокарбаматів кобальту(III), в якості каталізаторів розкладу гідропероксиду етилбензолу в умовах полімеризації стиролу. Найбільш активними каталізаторами розкладу гідропероксиду етилбензолу в умовах полімеризації стиролу виявились N -циклогексаметилендитіокарбамат кобальту(III) і N,N -циклогексилдитіокарбамат кобальту(III). Виявлена лінійна залежність молекулярної маси полімерів від конверсії, що вказує на можливість протікання полімеризації стиролу і метилметакрилату, ініційованої гідропероксидом етилбензолу та N,N -діетилдитіокарбамату Cu(II) , гідропероксиду етилбензолу та N -циклогексаметилендитіокарбамату кобальту(III), в режимі контрольованих ланцюгів. Запропоновано механізм полімеризації вінілових мономерів в присутності таких систем.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грекова А.В. N,N-диэтилдитиокарбаматы 3d-металлов – катализаторы разложения третичных гидропероксидов / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.И. Сейфуллина // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 3 – С. 323–327.
2. Грекова А.В. Особенности кинетики полимеризации виниловых мономеров, инициируемой системой гидропероксид кумола – N,N-диэтилдитиокарбамат Ni(II) / А.В. Грекова, П.А. Иванченко, И.И. Сейфуллина // Полимерный журнал. – 2011. – Т. 33, № 12, – С. 382–386.
3. Иванченко П. Контрольована радикальна полімеризація стиролу в присутності третинних пероксидів та N,N-диетилдитіокарбамату Cu(II) / П. Иванченко, А. Грекова, И. Сейфуллина // Вісник Львівського національного університету. – 2012. – № 53. – С. 345–351.
4. Денисов Е.Т. Катализ солями переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления / Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль // Успехи химии. – 1960. – Т. 29, № 12. – Р. 1409–1438.
5. Нуруллина Н.М. Разложение гидропероксида кумола в присутствии солей цинка, кадмия, ртути / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампида // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47, № 4. – С. 59–62.
6. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов / Низельский Ю.Н. – К : Наукова Думка, 1983. – 128 с.
7. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация / С.С. Иванчев. – Ленинград : Химия, 1985. – 280 с.
8. Суворова И.А. Ассоциации и термический распад третичных гидропероксидов: дисс. кандидата. хим. наук : 02.00.04 / Суворова Ирина Анатольевна. – Казань, 2003. – 124 с.
9. Антоновский В.Л. Ассоциация и комплексообразование гидропероксидов в растворе / В.Л.Антоновский, С.Л. Хурсан // Химическая физика. – 2003. – Т. 22, № 7. – С. 32–43.

10. Нуруллина Н.М. Каталитическое разложение гидропероксида кумила в присутствии солей цинка, кадмия, ртути / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампида // Вестник Казанского гос. техн. ун-та. – 2002. – № 1-2. – С. 79–85.
11. Matyjaszewski K. Handbook of Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, T.P. Davis. – Hoboken : Wiley-Interscience, 2002. – 936 p.
12. Jagur-Grodzinski J. Living And Controlled Polymerization: Synthesis, Characterization And Properties of the Respective Polymers And Copolymers / Jagur-Grodzinski J. – New York: Nova Science Publishers, 2006. – 385 p.
13. Якиманский А.В. Механизмы "живущей" полимеризации виниловых мономеров / А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1241–1301.
14. Гришин Д.Ф. Контролируемый синтез макромолекул / Д. Ф. Гришин. – Нижний Новгород, 2007. – 84 с.;
15. Королев Г.В. Радикальная полимеризация в режиме "живых" цепей / Г.В. Королев, А.П. Марченко // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 447–474.
16. Бырько В.М. Дитиокарбаматы / В.М. Бырько. – М.: Наука, 1984. – 334 с.
17. Otsu T. Living radical polymerizations in homogeneous system with phenylazotriphenylmethane as a thermal iniferter II // T. Otsu, T. Tazaki // Polymer Bulletin. – 1986. – V. 16. – P. 277–284.
18. Otsu T. Iniferter concept and living radical polymerization / T. Otsu. // J. of Polymer Science, Polymer Chemistry. – 2000. – Vol. 38, № 12.–P. 2121–2136.
19. Кучанов С.И. Особенности радикальной полимеризации протекающей под действием нетрадиционных инициаторов / С.И. Кучанов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 7. – С. 1346–1367.
20. Otsu T. Synthesis, reactivity, and role of 4-vinylbenzyl N,N-diethyldithiocarbamate as a monomer-iniferter in radical polymerization / T. Otsu, K. Yamashita, K. Tsuda // Makromolecules. –1986. – Vol. 19. – P. 287–290.
21. Higly Active copper – based catalyst for atom transfer radical polymerization / H. Tang, M. Radosz, Y. Shen [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128 – P. 16277–16285.

22. Di Lena F. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization / F. Di Lena, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35, № 8. – P. 959–1021.
23. Wang J.-S. Controlled/"Living" Radical Polymerizations/ Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process / J.-S. Wang, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 38. – P. 7901–7910.
24. Вацулик П. Химия мономеров / Вацулик П. – М. : 1960. – 735 с.
25. Антоновский В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. – М. : Химия, 1978. – 307 с.
26. Карножицкий В.В. Органические перекиси / В.В. Карножицкий; под ред. А.Н. Несмеянова. – М. : Изд-во ин. лит-ры, 1961. – 154 с.
27. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М. : Химия, 1975. – 221 с.
28. Скопенко В.В. Координационная химия: учеб. пособие / В.В. Скопенко А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский. – М. : Академкнига, 2007. – 487 с.
29. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования / [Ю.Н. Анисимов, В.И. Галибей, П.А. Иванченко и др.]. – К. : Вища школа, 1987. – 160 с.
30. Грекова А.В. Особенности инициирования полимеризации виниловых мономеров третичными гидропероксидами в присутствии хелатов 3d-металлов с S(S) и O(O)-содержащими органическими лигандами : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06/ Грекова А.В. – Одесса, 2015. – 197 с.
31. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В.Ф. Куренкова. М. : Химия, 1990. – 209 с.
32. Хитрич М. В. Синтез, будова та властивості координаційних сполук кобальту(II, III) з похідними дитіокарбамової кислоти : дис. канд. хім. наук : 02.00.01 / М. В. Хитрич ; НАН України, Фіз.-хім. ін-т ім. О.В. Богатського. - Одеса, 2015. – 281 с.