

УДК 541.49+541.64

Ю. В. Савельев

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ ИОНОГЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ С МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

Получены макромолекулярные металлохелаты на основе иономерных (катионоактивных) полиуретанов с макрогетероциклическими фрагментами в основной цепи и хлоридов железа (III) и меди (II). Надмолекулярная структура полученных систем исследована методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Отмечен экстремальный характер зависимостей степени сегрегации гибких и жестких блоков от степени кватернизации третичных атомов азота. Доменообразование в этих системах происходит около металлохелатных комплексов.

Макромолекулярные металлохелаты (ММХ) — высокомолекулярные соединения, содержащие хелатные циклы, представляют интерес с точки зрения создания новых материалов — от высокоэффективных катализаторов до полимеров с комплексом специальных свойств. Структурная организация данных систем, определяющая в значительной степени их свойства, осуществляется на всех уровнях — молекулярном, учитывающем химическое строение звеньев полимера, распределение металла в цепи и стереохимическую структуру самих цепей; надмолекулярном, отражающем межмолекулярные взаимодействия, а также на топологическом (место локализации, распределение, стерическая доступность металлоцентров) [1]. Большинство известных к настоящему времени макромолекулярных металлохелатов получено взаимодействием ионов металлов с хелатирующими макролигандами.

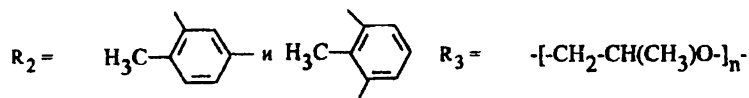
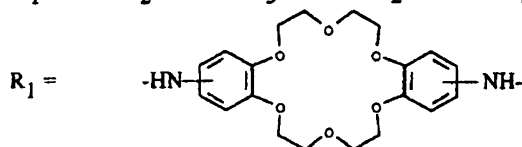
Полиуретаны, вследствие наличия большого количества функциональных (хелатирующих) групп, регулируемой подвижности сегментов цепи, возможности изменения структуры макроцепи и их надмолекулярной организации, являются перспективным классом полимеров (хелатирующих макролигандов) с точки зрения создания макромолекулярных металлохелатов. Введение в состав жестких блоков сегментированных полиуретанов ионных групп обуславливает перестройку и уменьшение плотности существующей физической сетки межмолекулярных водородных связей, являющихся движущей силой в ассоциации жестких блоков в домены. Причина этого — появление в системе ион-молекулярных водородных связей (при участии анионов ионных центров и протонов полярных групп жестких блоков) и других межмолекулярных взаимодействий электростатической природы (ион-ионных, ион-дипольных и т. п.) [2]. Введение солей металлов в уретан-содержащие полимеры обуславливает координиро-

вание катионами металла (Me^{n+}) в среднем двух жестких блоков полиуретановой матрицы, при этом плотность существующей в полимере сетки межмолекулярных водородных связей уменьшается [3]. Включение в состав жестких блоков полиуретана краун-эфирсодержащих фрагментов (характеризующихся высокой комплексообразующей способностью) обуславливает "захват" катионов металла за счет ион-дипольного взаимодействия с последующим образованием металлохелатных комплексов [4]. В то же время повышенный электростатический потенциал краун-эфирной полости способствует ее взаимодействию с протонами уретанмочевинных фрагментов макроцепи [5].

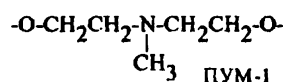
Изучение особенностей структуры макромолекулярных металлохелатов на основе иономерных (катионоактивных) краун-содержащих полиуретаномочевин с фрагментами дибензо-18-краун-6 в основной цепи и солей переходных металлов (хлоридов железа (III) и меди (II)), является предметом данной работы.

Синтез указанных иономеров, хелатирующих макролигандов (ХЛ), осуществляли в несколько стадий. На первой стадии синтеза взаимодействием избытка 2,4(2,6)-толуилنديизоцианата и олигооксипропиленгликоля ($M=1000$) получали форполимер с концевыми NCO-группами. На последующей стадии в полученный макродиизоцианат вводили ионогенную группу (N-метилдиэтанол-амин, МДЭА). Полученный таким образом форполимер удлиняли, используя диаминодобензо-18-краун-6. И, наконец, заключительный этап синтеза полиуретанового иономера с краун-эфирными фрагментами сводился к протонированию третичного атома азота соляной кислотой. Элементарное звено синтезированных полиуретанов можно представить в виде схемы (см. с. 44).

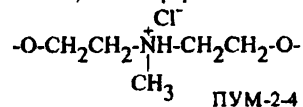
Макромолекулярные металлохелаты получали в гомогенной фазе смешением диметилформамид-



$R_4 =$ а) неионная форма:



б) ионная форма:



ных растворов полиуретанов с хлоридами Fe (III) и Cu (II) в мольном соотношении краун-эфир:Meⁿ⁺ = 2:1. Состав исследуемых макромолекулярных металлохелатов и некоторые параметры их структурной организации приведены в таблице.

Исследования структуры ПУМ и ММХ проведены методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием малоугловой рентгеновской камеры "КРМ-1" (CuK α -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром, щелевая коллимация первичного рентгеновского луча осуществлялась по методу Кратки [6]). Экспериментальные кривые рассеяния нормировались на величину рассеивающего объема ПУМ и ММХ и ослабления ими первичного рентгеновского луча с учетом фонового рассеяния коллимационной системы.

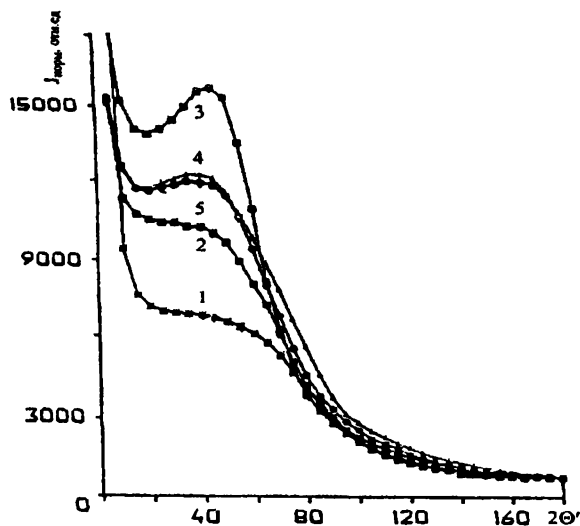
Состав и некоторые параметры структурной организации образцов краунсодержащих полиуретаномочевин и макромолекулярных металлохелатов на их основе

Образец	Соль металла	Степень кватернизации, %	2 θ , угл. мин	L, нм	β^* , угл. мин	$\alpha_{\text{сегм}}$
ПУМ-1	—	—	55	9.5	58	0.37
ММХ-1	FeCl ₃	—	45	11.7	59	0.52
ММХ-2	CuCl ₂ ·2H ₂ O	—	45	11.7	62	0.64
ПУМ-2	—	50	43	12.5	43	0.54
ММХ-3	FeCl ₃	50	45	11.7	39	0.77
ММХ-4	CuCl ₂ ·2H ₂ O	50	45	11.7	39	0.79
ПУМ-3	—	75	50	10.5	58	0.51
ММХ-5	FeCl ₃	75	43	12.5	71	0.62
ММХ-6	CuCl ₂ ·2H ₂ O	75	45	11.7	58	0.62
ПУМ-4	—	100	48	11.0	71	0.39
ММХ-7	FeCl ₃	100	43	12.3	64	0.59
ММХ-8	CuCl ₂ ·2H ₂ O	100	45	11.7	59	0.57

* Угловая ширина максимума рассеяния, измеренная на половине его высоты.

Поскольку в данных системах реализуется мо-нодентантное внутримолекулярное связывание катиона металла, а количество солей металлов, введенных в ПУМ, таково, что лишь половина краун-эфирных фрагментов участвует в координировании катионов металлов, то "вакантные" макрополости краун-эфиров могут взаимодействовать с кватернизированными N-атомами.

Наличие диффузного максимума ($2\theta \sim 55^\circ$) на кривой рассеяния неиономерного хелатирующего лиганда ПУМ-1 (рисунок, кривая 1), свидетельствует о существовании в его объеме пространственной макрорешетки жестких доменов, большой период которой $L \sim 9.5$ нм (таблица). Значение L определено согласно уравнению Брегга [6]: $L \approx n\lambda/2\theta_{\text{max}}$, где θ_{max} — угловое положение интерференционного максимума. Введение соли железа (III) в состав ПУМ в неионной форме (ММХ-1) и образование в его жестких блоках металлохелатных комплексов способствует существенному возрастанию плотности упаковки (степени упорядоченности) жестких блоков в домнах и увеличению размера последних ($L \sim 11.7$ нм). Об этом свидетельствует резкое возрастание интенсивности рассеяния в области интерференционного максимума и угловое смещение его в направлении первичного луча ($2\theta \sim 45^\circ$) на кривой рассеяния (рисунок, кривая 2). Если каждый второй жесткий блок ХЛ (ПУМ-2) содержит катионоактивную ионную группу (при 50 % кватернизации ее третичных N-атомов), процесс увеличения уровня микрофазового разделения в ХЛ еще больше усиливается. При этом происходит существенное увеличение плотности упаковки жестких блоков в домнах, однородности размеров последних, упорядочение пространственной макрорешетки жестких доменов при неизменном, относительно ММХ-1, ее размере ($L \sim 11.7$ нм). Подтверждением этому является значительное возрастание интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области интерференционного максимума, улучшение выраженности



Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУМ-1 (1), ММХ-1 (2), ММХ-3 (3), ММХ-5 (4), ММХ-7 (5).

последнего, уменьшение его угловой ширины ($\beta \sim 39^\circ$) (таблица). Однако увеличение степени кватернизации третичных N-атомов до 75 % (ММХ-5) вызывает, как и для ПУМ-3, частичное разрыхление жестких доменов (уменьшение степени упорядоченности в них жестких блоков), увеличение дисперсии их размеров, а также размера и искаженности образуемой ими пространственной макрорешетки ($L \sim 12.5$ нм). На это указывает понижение интенсивности рассеяния в области максимума, его угловое уширение ($\beta \sim 71^\circ$), частичное смещение в направлении первичного луча ($2\theta \sim 43^\circ$) и диффузный характер его проявления (рисунок, кривая 4). Это состояние доменной структуры жестких блоков остается практически неизменным и тогда, когда все третичные N-атомы ХЛ подвержены кватернизации (ММХ-7) (рисунок, кривая 5). При этом незначительно уменьшается лишь дисперсия размеров жестких доменов, если судить по угловому уширению максимума рассеяния.

Модифицирование хлоридом меди ПУМ в неионной форме оказывает на надмолекулярную организацию последних эффект, аналогичный хлориду железа. Как свидетельствует сопоставление кривых рассеяния образцов ПУМ-1 и ММХ-2 на его основе, содержащего хлорид меди (II), образование металлохелатных комплексов способствует существенному возрастанию плотности упаковки жестких блоков в доменах, увеличению размера последних ($L \sim 11.7$ нм) и упорядоченности расположения их в объеме гибкой матрицы. Это подтверждается резким возрастанием интенсивности рассеяния в области интерференционного максимума, угловым смещением его в направлении первичного луча

($2\theta \sim 45^\circ$) и улучшением выраженности на кривой рассеяния неиономерной ПУМ при введении в ее состав соли меди (II). Как и для образца ММХ-4, содержащего хлорид железа, реализуется значительное усиление процесса микрофазовой сегрегации гибких и жестких блоков в ММХ-4, содержащем хлорид меди (II), когда 50 % ее третичных N-атомов подвержены кватернизации. При этом существенно увеличивается плотность упаковки жестких блоков в доменах, однородность размеров последних и упорядочение образуемой ими пространственной макрорешетки при неизменном ее размере ($L \sim 11.7$ нм). Последнее находит свое проявление в значительном возрастании интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области интерференционного максимума и улучшению выраженности его на кривой рассеяния при неизменном его угловом положении ($2\theta \sim 45^\circ$). Последующее увеличение степени кватернизации третичного N-атома с 75 до 100 % обуславливает (как и для ММХ на основе хлорида железа), уменьшение плотности упаковки жестких блоков в доменах (т. е. разрыхление) при неизменном их размере ($L \sim 11.7$ нм) и упорядочении в объеме ПУМ, на что указывает изменение характера рассеяния рентгеновских лучей образцами.

Таким образом, процессы структурообразования, происходящие в макромолекулярных металлохелатах на основе иономерных ПУМ с краунэфирными фрагментами и хлоридом меди (II), аналогичны таковым в случае использования хлорида железа (III).

Оценка уровня сегрегации гибких и жестких блоков исследованных ПУМ и ММХ ($\alpha_{\text{сег}}$) проведена по методу Бонарта [8]:

$$\alpha_{\text{сег}} = \overline{\Delta\rho^2} / \Delta\rho_c^2,$$

где $\overline{\Delta\rho^2}$ — средний квадрат флуктуации электронной плотности в объеме ПУМ (величина, рассчитанная с использованием данных малоуглового рассеяния):

$$\overline{\Delta\rho^2} = KQ,$$

при этом K — коэффициент приведения интенсивности рассеяния к абсолютным единицам; Q — инвариант рассеяния. $\Delta\rho_c^2$ — квадрат разности электронных плотностей жестких и гибких блоков в предположении полного их разделения (величина, рассчитанная с учетом компонентного состава двухфазных систем):

$$\Delta\rho_c^2 = -\varphi(1-\varphi)(\rho_h - \rho_s)^2,$$

где φ — объемная доля гибких (жестких) блоков в ПУМ, ρ_h и ρ_s — электронные плотности жестких и гибких блоков соответственно.

В соответствии с изменением характера малоуглового рассеяния ХЛ, катиономерных ПУМ, по мере увеличения степени кватернизации третичных атомов азота изменяется и степень сегрегации гибких и жестких блоков ($\alpha_{\text{сег}}$). Наиболее высоким уровнем сегрегации гибких и жестких блоков характеризуется ПУМ-2, 50 % третичных атомов азота которой были подвержены кватернизации. При последующем увеличении степени кватернизации третичных атомов азота в жестких блоках ХЛ значение $\alpha_{\text{сег}}$ снижается до величины, практически равной для неиономерных ХЛ (ПУМ-4 и ПУМ-1). Введение солей металлов в ПУМ усиливает эти процессы, при этом происходит симбатное возрастание величины $\alpha_{\text{сег}}$. Природа атома металла мало влияет на характер сегрегации в ММХ. Это можно объяснить сходством процессов комплексообразования за счет ион-дипольного взаимодействия между катионом и отрицательно заряженными атомами кислорода краун-эфирного кольца. Соотношение диаметров катиона и полости краун-эфира, определяющее характер комплексообразования, для катионов Fe (III) и Cu (II) приблизительно равно — 0.47 и 0.52 соответственно. Наблюдаемое изменение углового положения максимума рассеяния в макромолекулярных металлохелатах на основе ПУМ в неионной форме и практическая его неизменность при введении и последующем увеличении доли ионных групп в хелатирующем макролиганде позволяет предположить, что в исследованных системах доменообразование происходит вокруг металлохелатных комплексов.

РЕЗЮМЕ. Отримано макромолекулярні металохелати на основі іономерних (катионоактивних) поліуретанів з макрогетероциклічними фрагментами в основному ланцюзі та хлоридів заліза (III) та міді (II). Надмолекулярну структуру отриманих систем досліджено методом малокутового розсіювання рентгенівських променів. Відмічено екстремальний характер залежності ступеня сегрегації гнучких та жорстких блоків від ступеня кватернізації третинних атомів азоту. Доменуутворення в цих системах відбувається навколо металохелатних комплексів.

SUMMARY. Macromolecular metal chelates based on ionomeric (kation active) polyurethanes with macroheterocyclic fragments in the main chain and iron (III) and copper (II) chlorides was obtained. Supramolecular organization of the obtained systems was studied by small angle X-ray scattering method. Extremal character of the dependence of segregation degree of rigid and hard blocks from the tertiary N-atom quaternization degree was marked. Domain formation in these systems pass around the metal chelate complexes.

1. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. -М.: Химия, 1991.
2. Штомпель В. Г., Керча Ю. Ю. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 11. -С. 53—56.
3. Виленский В. А., Штомпель В. И., Савельев Ю. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -38, № 11. -С. 1865—1870.
4. Цивадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторской В. Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. -М.: Химия, 1992.
5. Савельев Ю. В., Греков А. П., Ахранович Е. Р. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -41, № 3. -С. 101—105.
6. Kratky O., Leopold H. // Makromolek. Chem. -1964. -В. 75. -S. 69—74.
7. Guinier A. Theorie et Technique de la radiocristallographie. -Paris: Dunod, 1956.
8. Bonart R., Muller E. H. // J. Macromol. Sci. Pt B. -1974. -10, № 1. -P. 177—189.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 10.03.99

УДК 547.381.5:547.26'13:542.953.1

Г. В. Романюк, І. Ю. Пиріг, Ю. Б. Трач, М. В. Никипанчук

ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ α -ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ В ПРИСУТНОСТІ *n*-БУТИЛАТУ МАГНІЮ

Показано можливість синтезу β -етилаліл- α -стилакрилату диспропорціонуванням α -етилакролеїну в присутності *n*-бутилату магнію. Вивчені закономірності перебігу реакції.

У присутності алкоголятів металів альдегіди вступають у ряд перетворень. Напрямок реакції та склад продуктів залежать від основності металу, будови алкоксигрупи алкоголяту, природи альдегіду [1]. Сильноосновні алкоголяти натрію викликають кротонову конденсацію насичених альдегідів, які містять α -CH₂-групу, та утворення ефірів гліколів з α -алкілзаміщених насичених аль-

дегідів. Середньоосновні алкоголяти магнію, кальцію, магнію-алюмінію каталізують перетворення насичених альдегідів, які містять α -CH₂-групу, в складні ефіри та ефіри гліколів (переважно). α -Алкілзаміщені насичені альдегіди утворюють переважно складні ефіри. Так, α -етилмасляний альдегід у присутності Mg[Al(OC₂H₅)₄]₂ та Ca(OC₂H₅)₂ перетворюється в складний ефір α -етилбутил- α -