

На правах рукописи

МИТАСОВА ЮЛИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

**НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПИРИДИЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННОЙ
ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент **Агеева Татьяна Арсеньевна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Голубчиков Олег Александрович**

кандидат химических наук, доцент **Прудсков Борис Михайлович**

Ведущая организация:

Институт органической химии
Уральского научного центра РАН,
г.Уфа

Защита состоится «22» декабря 2008 г. в часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10

Автореферат разослан «22» ноября 2008 года

Ученый секретарь

совета по защите докторских и
кандидатских диссертаций
Д 212.063.03

Шарнина Л.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В последнее время неуклонно растет интерес к порфиринсодержащим полимерам. Подобные системы нашли применение в самых различных областях науки и техники. Области практического применения порфиринов являются катализ электровосстановления кислорода, регулирование радикальной полимеризации, сенсibilизация процессов фотоокисления, получение медицинских препаратов, создание полупроводников. Стремление получить высокоэффективные и селективные каталитические системы, работающие в таких же мягких условиях, как биокатализаторы, привело к бурному росту числа работ, посвященных получению порфиринов и их аналогов, различным образом связанных с окружающей полимерной макромолекулой.

Полученные знания в процессе решения проблемы создания моделей биологических систем на основе синтетических аналогов порфиринов и полимеров могут быть использованы в медицинской практике в борьбе с определенными наследственными заболеваниями, при химических отравлениях и других процессах, связанных с нарушениями биосинтеза гемопротеидов.

Успешное развитие создания порфиринополимерных систем зависит от наличия надежных методов их синтеза и модификации с целью получения материалов, обладающих необходимым набором физико-химических свойств.

Закрепление порфирина на полимере-носителе методом координационной иммобилизации дает ряд преимуществ, которые отсутствуют при применении несвязанных порфиринов. К ним можно отнести кооперативные взаимодействия в полимерных цепях, разделение активных центров, возможность специфического связывания различных субстратов на активных центрах, повышение стабильности тетрапиррольного пигмента, снижение его токсичности по отношению к биологическим средам.

В подобных системах специфические свойства определяются порфирином, а физико-химические свойства зависят от структуры и характеристик полимера-носителя. В связи с вышесказанным разработка эффективных методов синтеза новых полимеров, способных координационно связываться с различными металлокомплексами порфиринов, и обладающих комплексом ценных свойств, является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований ГОУВПО Ивановского государственного химико-технологического университета и аналитической ведомственной целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №4519), РФФИ (гранты № 07-03-00818, 07-03-12125, 06-03-325337).

Цель работы. Разработка методов направленного синтеза и исследование свойств гомополимеров 2-винилпиридина, 4-винилпиридина и их сополимеров со стиролом различного состава с определенными молекулярно-

массовыми характеристиками и изучением возможностей использования их в качестве полимеров-носителей для создания координационно связанных порфиринополимеров.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- разработка методов направленного синтеза полимеров-носителей для металлокомплексов порфиринов;
- идентификация, определение состава и структуры полимеров методами ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии; элементного анализа;
- определение молекулярно-массовых характеристик гомополимеров и сополимеров методом гель-проникающей хроматографии;
- исследование разбавленных растворов полимеров 2-,4-винилпиридинов и стирола;
- изучение влияния микроволнового излучения (МВИ) на состав и молекулярно-массовые характеристики полимеров;
- исследование устойчивости полученных полимеров к термоокислительной деструкции при повышенных температурах в присутствии кислорода;
- изучение термодинамики реакции экстраординации полимерных лигандов цинковым комплексом тетрафенилпорфирина (Zn(II)TPP) и кобальтовым комплексом тетраметоксифенилпорфирина (Co(II)TMPP) методами калориметрии растворения и спектрофотометрического титрования.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые выполнены целенаправленные исследования координационной иммобилизации металлопорфиринов на пиридилсодержащих полимерах-носителях в растворе и твердой фазе. Определена устойчивость комплексов порфиринов с полимерными пиридилсодержащими лигандами. Показано, что прочность координации Zn(II)TPP , Co(II)TMPP полимерных экстралигандов определяется положением атома азота по отношению к винильной группе, составом сополимеров и их молекулярно-массовыми характеристиками. На основании полученных закономерностей предложена методика иммобилизации порфиринов и их металлокомплексов на сополимерах 2-, 4-винилпиридинов со стиролом в мягких условиях. Установлено, что наиболее эффективными носителями являются сополимеры, содержащие определенное число активных групп.

Впервые, с целью оптимизации процесса радикальной полимеризации в суспензии, разработаны оптимальные условия синтеза пиридилсодержащих полимеров с использованием микроволнового нагрева. Установлено влияние МВИ на состав сополимеров, величину молекулярной массы полимеров, выход продукта и активность мономера.

Полученные результаты могут быть использованы для развития фундаментальных представлений об особенностях структуры, природы взаимодействий в растворах и твердой фазе различных металлокомплексов с полимером-носителем, для создания моделей биологических систем и разработки новых полимерных материалов специального назначения. Предложенный метод координационной иммобилизации порфиринов в растворе и твердой

фазе может быть использован для разработки новых каталитических систем и создания различных материалов на их основе: сорбентов, мембран и полупроводников и новых медицинских препаратов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на: XIII Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2003); IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003); IX международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Москва-Черноголовка-Одесса, 2005); Всероссийской научной конференции «Полимеры в 21 веке» (Улан-Удэ, 2005); II С-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (С-Петербург, 2006, 2007, 2008); Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам ICPP-3, ICPP-4, ICPP-5 (Нью Орлеан, 2004; Рим, 2006; Москва, 2008). По теме диссертации опубликовано 20 работ, включающих 3 статьи, рекомендованных ВАК и 17 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 117 страницах, включает 37 рисунков, 18 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (141 наименований).

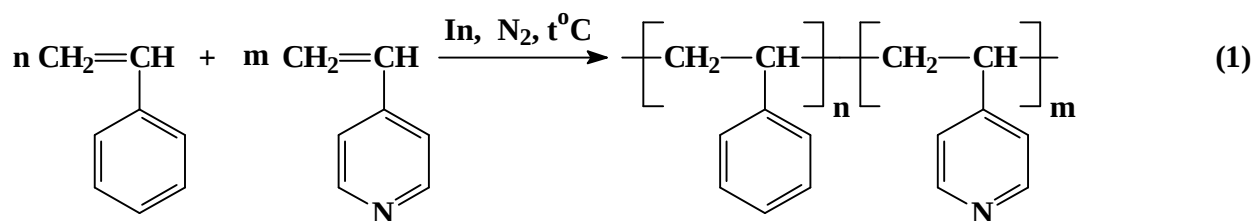
Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы. В **литературном обзоре** проведен анализ публикаций по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований по синтезу и применению порфиринсодержащих полимеров. В **экспериментальной части** описаны объекты исследования и методики синтеза исходных соединений, получения гомополимеров и сополимеров, а также используемые в работе методы исследования. В **обсуждении** представлены оригинальные результаты по теме диссертации.

I. Синтез гомо- и сополимеров 2-, 4-винилпиридинов со стиролом

В качестве полимеров-носителей для металлопорфиринов выбраны сополимеры 2- и 4-винилпиридинов со стиролом, отличающиеся тем, что они имеют пиридильные фрагменты, которые способны образовывать координационные связи с центральным атомом металла комплекса металлопорфирина, и инертные стирольные группы, не способные вступать во взаимодействие с металлопорфинами.

Для достижения поставленной задачи были синтезированы гомополимеры 2-, 4-винилпиридина и их сополимеры со стиролом различного состава методами суспензионной и блочной полимеризации. Полимеризацию осуществляли по радикальному механизму в присутствии инициаторов (In): пероксида бензоила, ДАК (схема 1).



После синтеза полимеры выделялись, затем переосаждались из ДМФА в воду и из смеси толуола с хлороформом в гексан для удаления остаточного мономера и низкомолекулярных фракций. Для удаления воды образцы сушились при 55°C до постоянной массы.

Для идентификации полимеров и сополимеров на спектрометре AVATAR E.S.P. в области 3500-400 см⁻¹ использовались ИК-спектральные характеристики. Показано, что при переходе от гомополимеров к сополимерам в ИК-спектре появляются характерные полосы соответствующих валентных колебаний пиридинных групп 1597; 1416; 821 см⁻¹. С ростом содержания пиридинных групп интенсивность этих полос в спектре увеличивается. Строение полученных гомополимеров и сополимеров подтверждено ¹H ЯМР-спектроскопией на спектрометре Tesla A5840.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров получены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе марки «LC -20 “Prominence”» (Shimadzu) при температуре 40°C и скорости потока растворителя 1 мл/мин (табл. 1-3). В качестве элюента были выбраны ТГФ и хлороформ. Также методом ГПХ однозначно подтверждено, что в качестве продуктов реакции полимеризации образуются только сополимеры. Образование гомополимеров не обнаружено. Состав полученных сополимеров определен методом элементного анализа на приборе FlashEA 1112 SERIES CHNS-0 Analyser.

Для интенсификации процессов реакции полимеризации впервые были получены полимеры стирола и 2-, 4-винилпиридинов с использованием в качестве нагрева микроволнового излучения. Для микроволнового нагрева полимеризационной массы нами использовалась система «Discover LabMate» (CEM Corporation, США). При синтезе мощность МВИ составляла 300 Вт, частота 2,45 ГГц. После микроволнового синтеза выделение и анализ полимеров проводился аналогично полимерам, полученным с использованием термического нагрева. С целью установления закономерностей влияния МВИ на протекание процессов радикальной полимеризации и свойства полученных продуктов гомополимеров и сополимеров в условиях идентичным традиционным методам были получены гомополимеры 2-, 4-винилпиридинов, стирола и их сополимеры различного состава. В табл. 1-3 приведены условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики полимеров полученных с использованием микроволнового и термического нагрева.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики и условия синтеза гомополимеров:
полистирола, поли-4-винилпиридина и поли-2-винилпиридина

№	Способ на- грева	Инициа- тор	Темпера- тура син- теза, °С	Время синтеза, час	Выход продук- та, %	$M_{cp} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Полистирол							
1	МВИ	ДАК	80	4	82	70	1,3
2	МВИ	ПБ		4	87	56	1,2
3	термический	ДАК		6	80	40	1,1
4	термический	ПБ		6	83	31	1,4
Поли-4-винилпиридин							
1	МВИ	ДАК	80	4	70	61	1,2
2	МВИ	ПБ		4	77	65	1,1
3	термический	ДАК		8	55	24	1,1
4	термический	ПБ		8	82	49	1,2
Поли-2-винилпиридин							
1	МВИ	ДАК	80	4	92	70	1,11
2	МВИ	ПБ		4	90	68	1,11
3	термический	ДАК		8	85	50	1,16
4	термический	ПБ		8	87	48	1,14

Таблица 2

Условия синтеза, состав и молекулярно-массовые характеристики сополиме-
ров 4-винилпиридина со стиролом синтезированных с использованием
в качестве инициатора ДАК

№	Состав мономерной смеси, масс.%, $X^*:Y^*$	Состав сополиме- ра, масс. %, $X^*:Y^*$	Выход продукта, %	$M_{cp} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
С использованием микроволнового нагрева, время синтеза 4 часа, $T=80^\circ\text{C}$					
1	(75)-(25)	(75)-(25)	95	55	1,1
2	(67)-(33)	(70)-(30)	94	76	1,2
3	(50)-(50)	(56)-(44)	90	56	1,1
4	(50)-(50)**	(51)-(49)	57	59	1,1
5	(33)-(67)	(36)-(64)	82	58	1,2
6	(25)-(75)	(30)-(70)	90	89	1,3
С использованием термического нагрева, время синтеза 8 часов, $T=80^\circ\text{C}$					
1	(75)-(25)	(78)-(22)	80	64	1,2
2	(67)-(33)	(67)-(33)	83	70	1,1
3	(50)-(50)	(41)-(59)	87	60	1,1
4	(33)-(67)	(35)-(65)	85	63	1,2
5	(25)-(75)	(17)-(83)	88	68	1,2

* X – содержание 4-ВП, Y – содержание стирола; ** $\tau = 2$ часа, $T=60^\circ\text{C}$.

В условиях микроволнового нагрева полистирол получается практически с тем же самым выходом, но за более короткое время. При этом его молекулярная масса возрастает в среднем в два раза при использовании обоих инициаторов (табл.1).

Реакция полимеризации 4-винилпиридина еще более чувствительна к МВИ. Поскольку продолжительное воздействие высоких температур на винилпиридин приводит к накоплению продуктов его окисления, уменьшение времени полимеризации этого мономера в два раза позволяет значительно повысить степень чистоты полимера. В то же время замена термического нагрева на микроволновой приводит к увеличению степени конверсии мономера и существенному повышению молекулярной массы полимера, особенно при использовании в качестве инициатора ДАК. МВИ оказывает более эффективное воздействие на процессы полимеризации более полярных мономеров.

На процесс сополимеризации 4-винилпиридина со стиролом МВИ также оказывает значительное влияние. Полученные данные, также свидетельствуют об интенсификации процесса (1) при замене термического нагрева на микроволновой, что позволяет снизить время сополимеризации в два раза. Однако при получении сополимеров с использованием МВИ существенное влияние на их молекулярно-массовые характеристики оказывает используемый инициатор.

При получении сополимеров 4-винилпиридина со стиролом в условиях микроволнового синтеза с использованием ДАК в качестве инициатора процесса полимеризации молекулярные массы полученных продуктов практически не изменяются по сравнению с аналогичными образцами, полученными в условиях термического нагрева. В то время как при использовании в качестве инициатора пероксида бензоила с применением МВИ, молекулярные массы полимеров возрастают в 1,1 - 2,1 раза.

Показано, что МВИ на процесс сополимеризации проявляется в составе получаемых сополимеров. При этом более существенное влияние МВИ проявляется при использовании в реакции с ДАК. Таким образом, использование МВИ в сочетании с различными инициаторами процесса сополимеризации, позволяет направленно влиять на молекулярно-массовые характеристики и состав получаемого сополимера, что позволит целенаправленно синтезировать полимеры-носители.

II. Исследование разбавленных растворов полистирола и его сополимеров с 2- и 4-винилпиридинами

В связи с тем, что метод координационной иммобилизации металлопорфиринов чаще всего осуществляется в растворе, изучение разбавленных растворов полимеров имеет важное значение.

Свойства изучаемой системы зависят как от свойств растворителя, так и от характеристик растворяемого полимера и его концентрации в растворе. Концентрация полимера в растворе имеет принципиально важное значение,

т.к. определяет тип структурной организации и реологическое поведение раствора полимера.

Качественно установлено, что полученные сополимеры винилпиридинов и стирола хорошо растворимы в хлороформе, диметилформамиде, бензоле, толуоле и практически не растворяются в этаноле, метаноле, гептане. Растворимость сополимеров в толуоле в значительной мере зависит от их состава.

Вискозиметрическим методом исследовано поведение гомополимеров и сополимеров 2-, 4-винилпиридинов и стирола в толуоле, ДМФА при различных температурах и определены характеристическая вязкость $[\eta]$, которую соотносят с гидродинамическим сопротивлением потоку, и константа Хаггинса K_x , соотносимая с мерой взаимодействия полимера и растворителя. Ошибка определения не превышала 3%.

Для полистирола значения $[\eta]$ с ростом температуры падают, K_x – растет. Эти данные свидетельствуют о том, что «качество» толуола для полистирола с ростом температуры ухудшается, т.е клубок макромолекул в толуоле с ростом температуры сжимается, увеличивается взаимодействие между участками цепи. Такое поведение характерно для систем с нижней критической температурой растворения (НКТР).

Для сополимеров 2-винилпиридина со стиролом с ростом температуры от 20 до 35°C характеристическая вязкость $[\eta]$ уменьшается при росте константы Хаггинса K_x . При этом «качество» толуола как растворителя будет уменьшаться при переходе от полистирола к сополимерам стирола с 2-винилпиридином.

Поведение полистирола в ДМФА аналогично его поведению в толуоле. Все сополимеры стирола с 2- и 4-винилпиридином имеют свои значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K_x , что является доказательством их индивидуальности. ДМФА для сополимеров является «лучшим» растворителем, чем для полистирола, поскольку характеристическая вязкость их растворов выше.

III. Исследование термоокислительной деструкции на воздухе гомополимеров и сополимеров 2-и 4-винилпиридинов со стиролом

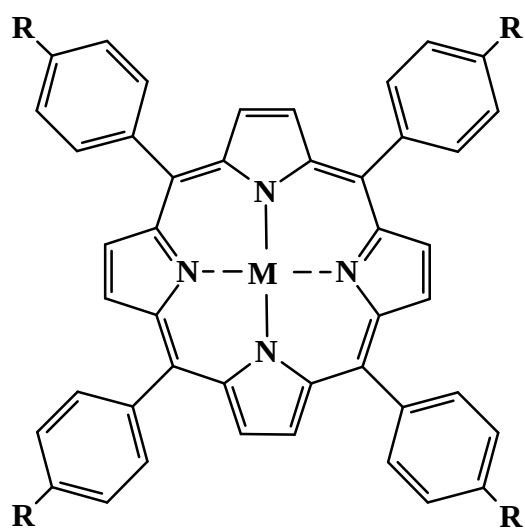
Термоустойчивость и особенности процессов термоокислительной деструкции гомополимеров 2- и 4-винилпиридина и их сополимеров со стиролом различного состава, полученных радикальной полимеризацией в массе и суспензии были исследованы на дериватографе «Q – 1000» фирмы «МОМ» (Венгрия) на воздухе.

Термодеструкция гомополимеров и сополимеров протекает в два этапа, первый из которых отличается большой убылью массы образца, а второй – высоким эндозэффектом. Однотипность характера термограмм всех изученных полимерных образцов свидетельствует о схожих механизмах отдельных стадий термоокислительной деструкции. Установлено, что независимо от массового соотношения мономерных звеньев сополимеры винилпиридинов со стиролом более устойчивы, чем гомополимеры винилпиридинов.

Четкой зависимости устойчивости сополимеров от состава не наблюдается. Однако устойчивость к термоокислительной деструкции зависит от способа получения полимеров. Наиболее устойчивым среди сополимеров стирола и 4-винилпиридина является сополимер состава (35:65), наименее – сополимер состава (17:83). В случае сополимеров стирола и 2-винилпиридина максимальной устойчивостью обладает сополимер состава (12:88). Сравнение образцов, полученных суспензионным методом, показало, что термоустойчивость сополимеров стирола с 4-винилпиридином значительно выше, чем соответствующих сополимеров с 2-винилпиридином. В случае гомополимеров чуть более устойчивым является поли-2-винилпиридин, а не поли-4-винилпиридин.

IV. Координационная иммобилизация металлопорфиринов на полимерах-носителях

Успех создания порфиринопolyмерных систем зависит от наличия надежных методов их синтеза и модификации с целью получения материалов, обладающих необходимой функциональностью и комплексом физико-химических свойств.

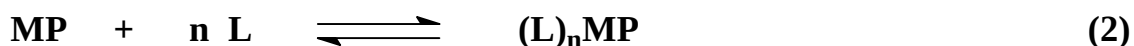


а – R = H, M = Zn;
б – R = OCH₃, M = Co;

В связи с этим нашей задачей явилось определение условий координационной иммобилизации металлопорфиринов на синтезированных полимерах-носителях 2-, 4-винилпиридинов, стирола и их сополимеров. Полимеры винилпиридинов представляют интерес из-за наличия неподеленной электронной пары на атоме азота пиридинной группы. Пиридилсодержащие полимеры обладают электронно-донорными свойствами и способны координироваться с центральным атомом различных металлопорфиринов по типу экстраординации. Цинк(II)тетрафенилпорфин (а) и кобальт(II)тетраметоксифенилпорфирин (б) выбраны в качестве синтетических аналогов

природных порфиринов.

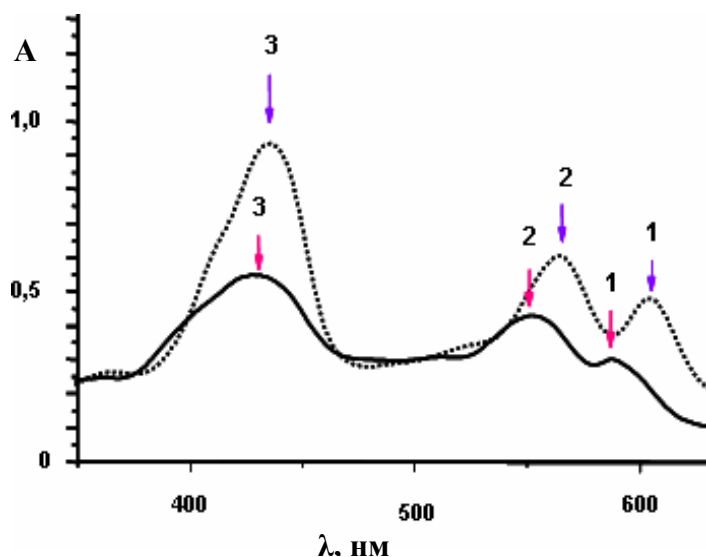
Исследованы процессы экстраординации цинковым(II) комплексом тетрафенилпорфина и кобальтовым(II) комплексом тетраметоксифенилпорфина мономерных и полимерных лигандов (схема 2).



Реакцию экстраординации (2) изучали методом спектрофотометрического титрования на приборах Lambda – 20 (фирмы Perken Elmer, США) в

диапазоне от 300 до 800 нм в растворе хлороформа при 25°C. Экстраординацию в твердом состоянии изучали методом спектроскопии диффузного отражения (рис. 1) на спектрофотометре UV-2550 (фирмы Shimadzu, Япония).

Таблица 3



Положение полос ZnTPP и его экстаркомплекса с П-4ВП в спектрах диффузного отражения

MP	$\lambda_1/\Delta\lambda_1$	$\lambda_2/\Delta\lambda_2$	$\lambda_3/\Delta\lambda_3$
ZnTPP	587.5	551.5	428
ZnTPP - (П-4ВП)	605/ 17.5	564.5/ 13	433/ 4

Рис.1 Спектры диффузного отражения механических смесей: ZnTPP с поли-4-винилпиридином (---); ZnTPP с полистиролом (—); 1, 2, 3 – полосы поглощения ZnTPP

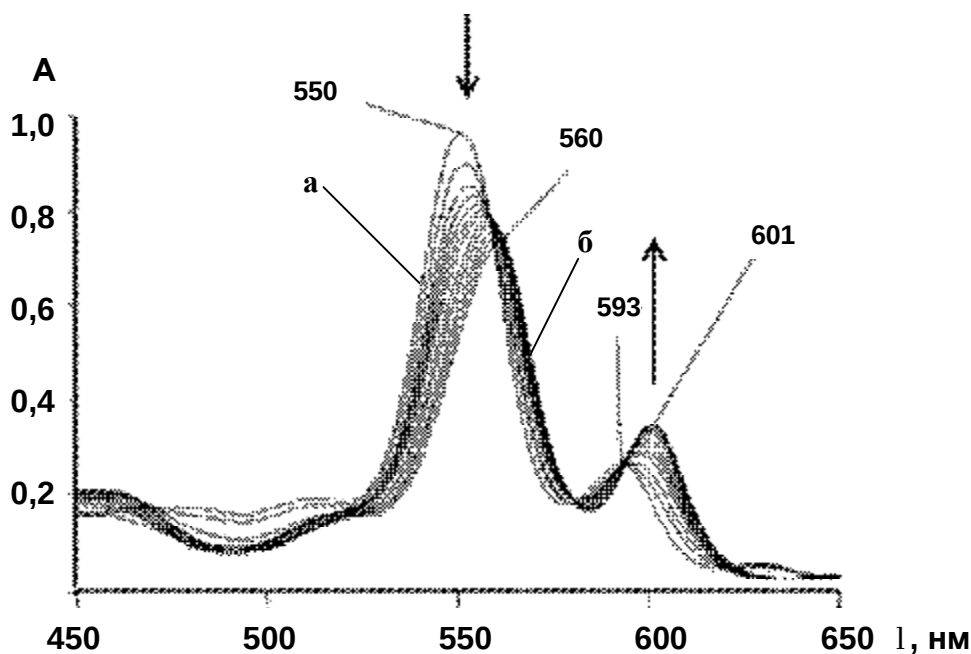


Рис. 2. Изменения в ЭСП ZnTPP в процессе экстраординации поли-4-винилпиридина в хлороформе: а) ZnTPP, б) экстракомплекс (П-4ВП)-(ZnTPP)

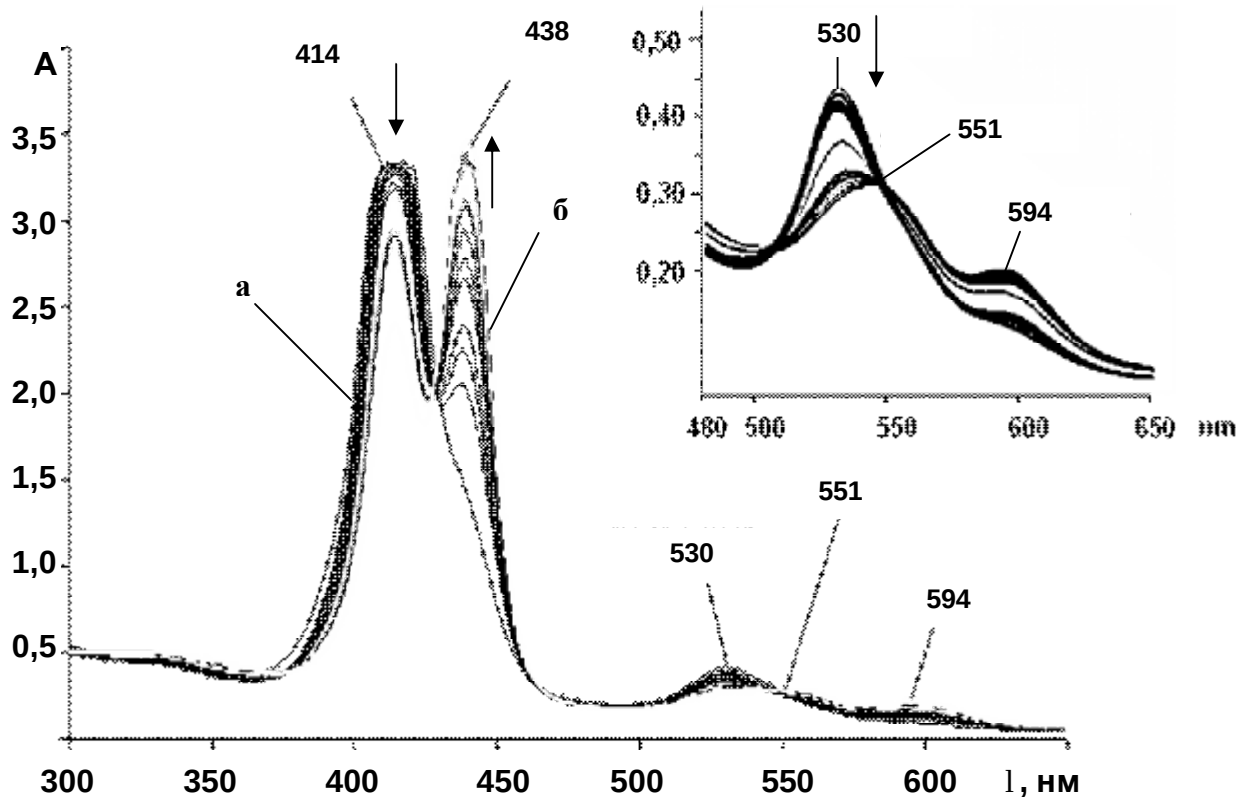


Рис. 3. Изменения в ЭСП CoTPRP в процессе экстраординации поли-4-винилпиридина в хлороформе: а) CoTPRP, б) экстракомплекс (П-4ВП)-(CoTPRP)

На рис. 2 представлены изменения электронных спектров поглощения Zn(II)TPP в хлороформе при 25°C при взаимодействии с поли-4-винилпиридином. Характер изменения электронных спектров в процессе экстраординации аналогичен для мономерных и полимерных лигандов, однако изменения в смещение основной полосы поглощения металлопорфирина в растворе ($\lambda=550$ нм) различно. Для 2-винилпиридина смещение полосы электронных спектров поглощения ($\Delta\lambda$) составляет $\Delta\lambda=7$ нм, для 4-винилпиридина и поли-4-винилпиридина - $\Delta\lambda=10$ нм. Это свидетельствует о большей прочности координации мономерного и полимерного лигандов 4-винилпиридина, чем 2-винилпиридина.

Анализ и обработка спектральных измерений, образующихся экстракомплексов в процессе экстраординации мономерных и полимерных лигандов металлопорфиринами, позволили оценить устойчивость полученных экстракомплексов (табл. 5). Диапазон концентраций Zn(II)TPP составляет 5×10^{-5} моль/л, мономерного лиганда - от $2,2 \times 10^{-5}$ до $2,0 \times 10^{-4}$ моль/л и у полимерного лиганда - от 6×10^{-5} до $1,6 \times 10^{-2}$ моль/л

Прочность связывания 4-винилпиридина, его гомополимера и сополимеров на порядок выше, чем для 2-винилпиридина. Гомополимер 2-винилпиридина при выбранных условиях координирует очень слабо, что не проявляется в электронных спектрах поглощения в растворах. Однако при смешении

полимеров 2-винилпиридина и 4-винилпиридина с Zn(II)TPP в твердом состоянии в обоих случаях в спектрах отражения наблюдается смещение основных полос поглощения, свидетельствующих о координационном взаимодействии цинкового комплекса порфирина и полимеров.

Исследование возможности координационной иммобилизации кобальтовыми комплексами порфирина на полимеры-носители представляет значительный интерес в связи с тем, что кобальтпорфирины – это известные высокоактивные катализаторы многих окислительно-восстановительных процессов.

Реакцию экстраординации Co(II)TMPP мономерных и полимерных лигандов изучали аналогично с Zn(II)TPP. На рис. 3 представлены спектральные изменения в процессе экстраординации кобальтового комплекса тетраметоксифенилпорфирина с поли-4-винилпиридином. Диапазон концентраций Co(II)TMPP, составляет $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, мономерного лиганда – от $6,2 \times 10^{-3}$ до $8,6 \times 10^{-1}$ моль/л и у полимерного лиганда – от $6,3 \times 10^{-4}$ до $5,0 \times 10^{-3}$ моль/л.

В процессе экстраординации Co(II)TMPP мономерных и полимерных лигандов 4-винилпиридина характер изменения электронных спектров аналогичен, однако смещение основной полосы поглощения металлопорфирина в этом процессе для мономера составляет $\Delta\lambda=12$ нм, для полимера $\Delta\lambda=21$ нм, для сополимера состава (41-59) - $\Delta\lambda=24$ нм, (15-85) - $\Delta\lambda=25$ нм и (83-17) - $\Delta\lambda=23$ нм.

Расчет констант устойчивости образуемых экстракомплексов показывает, что наиболее устойчивы комплексы Co(II)TMPP образует с 4-винилпиридином (табл. 5). 2-Винилпиридин координируется Co(II)TMPP слабее, чем 4-ВП, причем для 2-ВП характерно присоединение 2 молекул металлопорфирина.

Таблица 5

Константы устойчивости экстракомплексов Zn(II)TPP, Co(II)TMPP с мономерными и полимерными лигандами в хлороформе

Лиганд	K_y	Лиганд	K_y
Zn(II)TPP		Co(II)TMPP	
Пиридин	617	Пиридин	617
Пиридин*	5800	2- Винилпиридин	28
2- Винилпиридин	12	4- Винилпиридин	2500
4- Винилпиридин	2500	Поли-4-ВП	420
Поли-4-ВП	420	Поли-4ВП(83)-Ст(17)	750
Поли-4ВП(83)-Ст(17)	750	Поли-4ВП(78)-Ст(22)	650
Поли-4ВП(78)-Ст(22)	650		
Поли-4ВП(67)-Ст(33)	880		
Поли-4ВП(41)-Ст(59)	700		

* Литературные данные (в толуоле) Chem. Rev. 1992, 92, 1261-1354

Регулируя прочность связывания кобальтового комплекса тетраметоксифенилпорфирина с полимером-носителем можно управлять каталитической активностью полученных порфиринопolyмеров.

Таким образом, модификация полимеров на основе винилпиридинов может быть осуществлена не только в растворе, но и в твердом состоянии. Последний факт является очень важным для модификации поверхности полимерных материалов: пленок, нитей и гранул. Это повышает эффективность использования металлопорфиринов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы направленного синтеза полимеров-носителей для металлопорфиринов на основе гомополимеров и сополимеров 2- и 4-винилпиридинов определенного состава и с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.
2. Методами ГПХ, ТГА, вискозиметрии, ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии доказано строение полученных сополимеров.
3. Установлено, что сополимеризация 2- и 4-винилпиридинов со стиролом независимо от метода получения и способа нагрева протекает с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи.
4. Впервые методом суспензионной полимеризации в условиях микроволнового излучения получены гомополимеры и сополимеры винилпиридинов со стиролом для иммобилизации порфиринов и их металлокомплексов. Показана возможность управляемого синтеза сополимеров с регулируемыми молекулярными характеристиками при варьировании параметров синтеза и способа нагрева.
5. Исследована термоустойчивость и особенности процессов термоокислительной деструкции 2-винилпиридина, 4-винилпиридина и их сополимеров со стиролом различного состава и установлено, что независимо от массового соотношения мономерных звеньев сополимеры винилпиридинов со стиролом более устойчивы, чем соответствующие гомополимеры.
6. Методом спектрофотометрического титрования оценены константы устойчивости экстракомплексов цинк(II)тетрафенилпорфина, кобальт(II)-тетраметоксифенилпорфирина с мономерами: 2-винилпиридином, 4-винилпиридином и их полимерными лигандами и показано, что устойчивость экстракомплексов зависит от положения атома азота относительно винильной группы, состава сополимеров и условий проведения координационной иммобилизации.
7. Предложены методы иммобилизации металлопорфиринов на полимеры-носители в мягких условиях в растворах и твердой фазе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Митасова, Ю.В. Направленный синтез и исследование сополимеров стирола с 4- и 2-винилпиридинами для координационной иммобилизации металлопорфиринов / Ю.В. Митасова, Р.Е. Кузнецов, Е.В. Баланцева, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол.-2008.-Т.51.-Вып.1.-С.74-77.
2. Митасова, Ю.В. Направленный синтез и исследование сополимеров 4-винилпиридина с применением термического и микроволнового нагрева / Ю.В. Митасова, Р.Е. Кузнецов, А.Н. Мудров, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол.-2008.-Т.51.- Вып.12.-С.58-62.
3. Ageeva, T.A. The directed synthesis and research of properties polymerporphyrined immobilizers / T.A. Ageeva, O.I. Nikolaeva, E.V. Kriviyh, Y.V. Mitasova, O.I. Koifman // Journal of Porphyrin and Phthalocyanines, 2006, V. 10, № 4-6, P. 526.
4. Митасова, Ю.В. Синтез координационно связанных порфиринопolyмеров на основе сополимеров стирола и винилпиридина / Ю.В. Митасова, О.И. Николаева, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // XIII Российская. студенческая научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Тез. докл., Екатеринбург, 2003, С. 83-84.
5. Mitasova, Y.V. Synthesis and investigation of coordinatively bounded porphyrinpolymers based on tetraphenylporphyrinmetallocomplexes / Yu.V. Mitasova, T.A. Ageeva, O.I. Koifman, E.V. Antina // Труды V Всероссийской конференции по химии кластеров и полиядерных комплексов «Кластеры-2006», Тез. докл., Астрахань, 2006, р. P2
6. Митасова, Ю.В. Исследование процесса образования π -катион радикала при взаимодействии цинктетрафенилпорфина с пероксидом бензоила в различных растворителях / Ю.В. Митасова, М.Е. Глазкова, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Труды Всерос. науч. конф. Природные макроциклич. соединения и их синтетич. аналоги, Тез. докл., Сыктывкар, 2007, С. 89.
7. Митасова, Ю.В. Изучение реакции экстраординации сополимеров стирола с винилпиридинами металлокомплексами тетрафенилпорфина / Ю.В. Митасова, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Труды XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии, Тез. докл., Одесса, 2007, С. 535.
8. Митасова, Ю.В. Направленный синтез гомо- и сополимеров 4-винилпиридина с использованием микроволновой химии / Ю.В. Митасова, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // Труды 12 Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов, Тез. докл., Казань, 2008, С. 188
9. Mitasova, Y.V. Research coordination immobilization of tetraphenylporphyrin metallocomplexes on homo- and copolymers vinylpyridines and styrene / Yulia Mitasova, Roman Kuznetsov, Elena Balantseva, Tatiana Ageeva and Oscar Koifman // Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines 2008, Moscow Russia – Juli 6-11, P. 477.
10. Митасова Ю.В. Синтез и координирующая способность сополимеров на основе стирола и 2-,4-винилпиридинов. / Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е.,

Агеева Т.А., Койфман О.И. // Труды IV С-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Тез. докл., С-Петербург, 2008, С. 56.

11. Митасова Ю.В. Направленный синтез гомополимеров и сополимеров стирола и 4-винилпиридина с применением микроволнового излучения / Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Труды VI Междунар. конф. молодых ученых «ВМС-2008». Тез.докл., Киев, 2008, с. 164.