

BARBARA PABIN-SZAFKO, EWA WIŚNIEWSKA, JERZY SZAFKO

Politechnika Szczecińska
Instytut Polimerów
Zakład Chemii Fizycznej Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: szafko@ps.pl

Azowe inicjatory funkcyjne — synteza i charakterystyka molekularna

FUNCTIONAL AZO-INITIATORS — SYNTHESIS AND MOLECULAR CHARACTERISTICS

Summary — The series of azo-esters have been synthesized in Pinner's reaction of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) with some diols (Scheme A, Table 1): 1,4-butanediol (1,4-BD), tri(oxyethylene)diol [Tri(OE)D], tetra(oxyethylene)diol [Tetra(OE)D] or with polydisperse oligo(oxyethylene)diols [OOED(200)] or [OOED(400)]. Ten-time molar excess of particular diols or of polydisperse OOED(200) one let prepare the monomeric initiators characterized with average molecular weight (M_n), determined by vapor osmometry VPO, corresponding with theoretical molecular weight of monomeric azoester (according to Formula 1, $n = 1$, Table 2). The application of polydisperse OOED(400) diol showing the broad molecular weight distribution leads, dependently on the substrates ratio, to either the mixture of mono- and dimeric azoesters (in which fractional part of monomeric molecules is about 0.80) or monomeric azoesters with fragments of introduced molecules of diol characterized with molecular weight smaller ($230 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) than average one ($400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Table 2). All azoesters obtained are ditelechelic *i.e.* they contain two OH end groups (Table 4). All the above settlements were done on the basis of molecular weights measurements by VPO, ^1H NMR analysis of azoester and AIBN mixtures' spectra (Figs. 2, 3) (AIBN was an additional internal standard), as well as ^{13}C NMR investigations (Fig. 1), IR (Fig. 4) and UV-VIS (Fig. 5) ones.

Key words: Pinner's reaction, azoesters, ditelechelic azoinitiators, molecular structure, acetyl number, spectroscopic investigations, vapor osmometry.

Azoestry, pochodne azobisnityli, są stosowane jako inicjatory w polimeryzacji rodnikowej — zarówno w roztworze [1—4], jak i w emulsji [5, 6]. Zaletą takich inicjatorów funkcyjnych jest możliwość wprowadzenia reaktywnych grup końcowych do łańcucha polimeru i, w zależności od mechanizmu polimeryzacji, otrzymania produktu telechelicznego lub ditelechelicznego.

Azoestry otrzymywano głównie w wyniku reakcji 2,2'-azobis(2-metylopropionitrylu) (AIBN) z diolami w syntezie Pinnera [4, 7] (schemat A), jak również w reakcji dichlorku kwasu 4,4'-azobis(4-cyjanowalerianowego) (ACPC) z diolami [1, 2].

Jak wynika ze schematu A AIBN ulega w reakcji Pinnera utlenieniu do dikwasu azobisizobutyrowego *via* jon nityliowy, który w obecności dioli bierze udział w kondensacji (estryfikacji). Etapami tej reakcji są więc protonowanie, addycja nukleofilowa oraz hydroliza [7]. Środowisko reakcji (substraty w chloroformie) jest nasyca-

w sposób ciągły gazowym, bezwodnym chlorowodem. Dysocjacja chlorowodoru ułatwia protonowanie grup nityliowych, a powstałe kationy przylączają cząsteczki diolu. Następnie w obecności H_2O zachodzi reakcja hydrolizy jonu nityliowego z zachowaniem ugrupowania estrowego i wydzieleniem chlorku amonu.

W reakcji Pinnera stosowano monodispersyjne diole małowcząsteczkowe: 1,4-butanodiol (1,4-BD) [2, 4], 1,6-heksanodiol (1,6-HD) [4, 8], tri(oksyetyleno)diol [Tri(OE)D] [8], tetra(oksyetyleno)diol [Tetra(OE)D] [5], etylenodiol [4, 9], oraz polidispersyjne diole oligomeryczne: poli(oksyetyleno)diole (POEX) o średnich ciężarach cząsteczkowych 300, 1000, 3000, 4000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ oraz poli(oksypropyleno)diole (PPOX) o $M_n = 425$ i 2000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [3, 4].

W zależności od stosunku molowego substratów (diol:AIBN) produktami reakcji Pinnera są azoestry polimeryczne (makroazoinicjatory), zawierające w cząstecz-

Synteza azoestrów

Szczegółową procedurę otrzymywania azoestrów w reakcji Pinnera (wraz ze schematem aparatury opisano we wcześniejszej pracy [12]).

Metody charakterystyki produktów

Ciężar cząsteczkowy azoinicjatorów oznaczano metodą osmometrii parowej (aparatury „VPO Knauer-A0280”, rozpuszczalnik — toluen, temp. 35 °C).

Ilość końcowych grup hydroksylowych $x(\text{OH})$ w cząsteczce oznaczano metodą miareczkowania wg PN-93/C-89052/03.

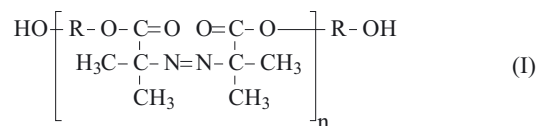
Widma absorpcyjne IR inicjatorów rejestrowano za pomocą spektroskopu „Specord M80”. Do rejestracji widm UV-VIS posłużył spektroskop „Specord M40”. Widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR wykonano spektrometrem „Bruker DPX 400” w CDCl_3 , wobec TMS wzorca.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W wyniku reakcji AIBN z diolami o różnej budowie łańcucha, których właściwości podano w tabeli 1, otrzymano szereg azoestrów:

- propionian 2,2'-azobis(2-metylo-4-hydroksy-butyloxy) (AIB-BD),
- propionian 2,2'-azobis[2-metylo- ω -hydroksy-tri(oksytetylenowy)] [AIB-Tri(OE)],
- propionian 2,2'-azobis[2-metylo- ω -hydroksy-tetra(oksytetylenowy)] [AIB-Tetra(OE)],

- propionian 2,2'-azobis[2-metylo- ω -hydroksy-oligo(oksytetylenowy)] [AIB-OOE(200)],
- propionian 2,2'-azobis[2-metylo- ω -hydroksy-oligo(oksytetylenowy)] [AIB-OOE(400)]
o wzorze ogólnym I [4]:



- R = $-(\text{CH}_2)_4-$ AIB-BD
- R = $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ m = 3 AIB-Tri(OE)
- R = $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ m = 4 AIB-Tetra(OE)
- R = $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{m-1}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\bar{m} \approx 4,1$ AIB-OOE(200)
- R = $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{m-1}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\bar{m} \approx 8,8$ AIB-OOE(400)

Reakcję Pinnera z użyciem dioli monodispersyjnych oraz diolu polidispersyjnego OOED(200) przeprowadzono stosując stosunek diol:AIBN = 10:1, natomiast w przypadku diolu polidispersyjnego OOED(400) stosunek ten zmieniano od 2:1 do 10:1. Stosunki molowe reagentów i właściwości otrzymanych azoestrów przedstawiono w tabeli 2.

Jak wynika z tabeli 2, w przypadku dioli monomerycznych oraz polidispersyjnego diolu OOED(200) otrzymano azoestry, których wyznaczony ciężar cząsteczkowy (M_n) jest taki sam, jak $M_{\text{teor.}(n=1)}$ cząsteczek monomerycznych [$n = 1$ we wzorze (I)]. Oznacza to, że nadmiar (10:1) dioli monodispersyjnych jest wystarczający do otrzymania monomerycznych azoestrów (z wydajnością 80–85 %). Azoester otrzymany z diolu polidispersyjnego OOED(200) z wydajnością 90 % jest również

T a b e l a 2. Stosunki molowe substratów i właściwości otrzymanych azoestrów^{a)}

T a b l e 2. Molar ratios of substrates and properties of the products obtained

Azoestry	Diol	Stosunek molowy diol:AIBN	M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{\text{teor.}(n=1)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_{segm} $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	n_1	n_2	λ	W, %	
AIB-BD	1,4-BD	10:1	328	346	256	0,930	0,948	—	86,3	
		10:1	380			1,133	1,098	—	80,6	
		10:1	334			0,953	0,965	—	84,3	
AIB-Tri(OE)	Tri(OE)D	10:1	448	466	316	0,943	0,961	—	81,9	
AIB-Tetra(OE)	Tetra(OE)D	10:1	506	554	360	0,867	0,913	—	79,4	
AIB-OOE(200)	OOED(200)	10:1	582	566	366	1,044	1,028	—	90,0	
AIBN-OOE(400) {1}	OOED(400)	2:1	1146	966	566	1,318	1,186	0,68	45,4	
		{2}	1116			1,265	1,155	0,73	56,0	
		{4}	1046			1,141	1,083	0,86	62,5	
		{5}	1075			1,193	1,113	0,81	63,8	
		{6}	1131			1,292	1,171	0,71	68,7	
		{8}	1170	2,25:1			1,360	1,211	0,64	73,0
		{9}	1080	2,5:1			1,201	1,118	0,80	75,5
		{10}	1042	3:1			1,134	1,079	0,87	80,3
		{11}	1117	4:1			1,267	1,156	0,73	88,0
		{12}	633	10:1			—	1,0 ^{a)}	—	98,2
		{13}	599	10:1			—	1,0 ^{a)}	—	99,1
		{14}	626	10:1			—	1,0 ^{a)}	—	99,6

^{a)} W — wydajność reakcji, M_n — średni ciężar cząsteczkowy oznaczony metodą VPO; n_1 , n_2 , λ — oznaczenia symboli patrz dalszy tekst.

^{a)} odnosi się do wartości $M_{\text{diol}} = 230 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, oznaczanej metodą ^1H NMR.

monomeryczny, co można wyjaśnić prawdopodobnie bardzo „wąską” funkcją rozkładu ciężarów cząsteczkowych tego diolu.

Z tabeli 2 wynika również, że stosując w reakcji Pinnera polidispersyjny diol OOED(400), o szerokiej funkcji rozkładu ciężarów cząsteczkowych, obejmujących zakres od 100 do 1000 g · mol⁻¹ [12], otrzymuje się odmienne wyniki. W tym przypadku doświadczalna wartość M_n dotycząca azoestrów jest funkcją nadmiaru diolu względem AIBN. Zastosowanie stosunków diol:AIBN w przedziale od 2:1 do 4:1 powoduje, że wartości M_n są większe niż produktów monomerycznych [$M_{teor} = 966$ g · mol⁻¹, wartość obliczona z założeniem, że cząsteczkę (wzór I) tworzy polidispersyjny diol o średniej wartości ciężaru cząsteczkowego 400 g · mol⁻¹]. Natomiast zwiększenie nadmiaru omawianego diolu do 10:1 powoduje, że azoestry charakteryzują się powtarzalnymi mniejszymi ciężarami cząsteczkowymi (średnia trzech pomiarów $M_n = 619$ g · mol⁻¹). Wydajności reakcji Pinnera monotonicznie rosną od 45 % do 99 % ze zwiększaniem nadmiaru diolu od 2:1 do 10:1.

Na podstawie wzoru (I) można zdefiniować „polimeryczność” otrzymanych azoestrów n_1 jako:

$$n_1 = \frac{M_n - M_{diol}}{M_{segm}} \quad (1)$$

gdzie: M_n — średni (liczbowo) ciężar cząsteczkowy azoestru oznaczony metodą VPO; M_{diol} — ciężar cząsteczkowy diolu biorącego udział w reakcji; M_{segm} — ciężar cząsteczkowy powtarzającego się segmentu we wzorze (I).

„Polimeryczność” n_1 , którą można wyznaczyć doświadczalnie, jest jednoznaczna, gdy w reakcji Pinnera stosuje się diole monomeryczne; M_{diol} i M_{segm} są wtedy wartościami odpowiadającymi indywidualnym chemicznym (wbudowują się cząsteczki diolu jednego rodzaju).

W przypadku stosowania dioli polidispersyjnych, „polimeryczność” n_1 zależy od funkcji rozkładu ciężarów cząsteczkowych dioli oraz od ciężaru cząsteczkowego tych cząsteczek diolu, które wbudowały się w segment. Wartości M_{diol} i M_{segm} są nieznane i mogą być ustalone innymi metodami (np. ¹H NMR). W tej sytuacji dogodnie jest posłużyć się równaniem empirycznym inaczej definiującym „polimeryczność” (wskaźnik n_2).

$$n_2 = \frac{M_n}{M_{teor(n=1)}} \quad (2)$$

gdzie: $M_{teor(n=1)}$ — obliczony ciężar cząsteczkowy monomerycznego azoestru [$n = 1$ we wzorze (I)].

„Polimeryczności” n_1 i n_2 są związane zależnością liniową:

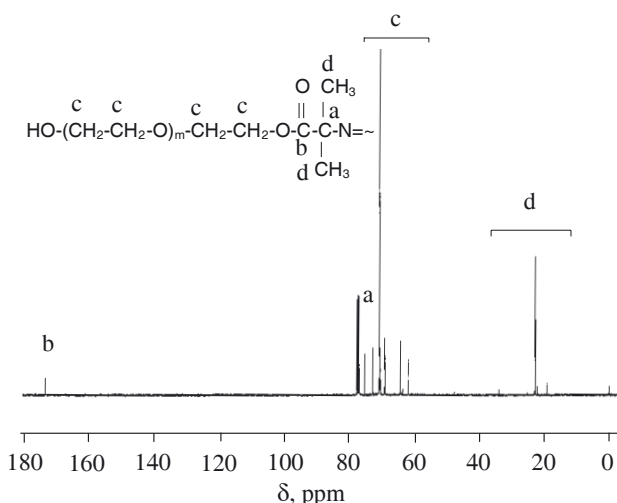
$$n_1 = \frac{n_2 \cdot M_{teor(n=1)} - M_{diol}}{M_{segm}} \quad (3)$$

Jak wynika z tabeli 2, wartości n_1 i n_2 azoestrów AIB-BD, AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE) oraz AIBN-OOE(200)

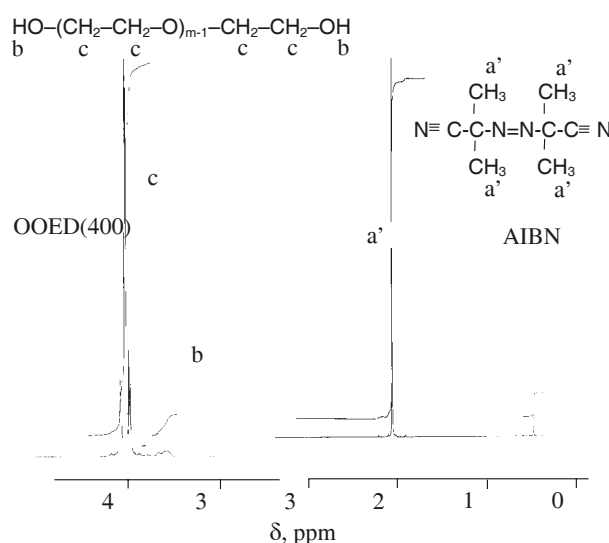
są bliskie jedności ($n_1 \approx n_2 \approx 1$), co wskazuje na tworzenie się cząsteczek monomerycznych, zbudowanych z dwóch fragmentów diolu przyłączonych do cząsteczki kwasu 2,2'-azobisizobutyrowego. Natomiast jakie cząsteczki diolu (z szerokiego rozkładu) zostały wbudowane w azoester AIBN-OOE(400) ustaliliśmy metodą NMR.

Na rysunku 1 przedstawiono jako przykład widmo ¹³C NMR azoestru AIBN-OOE(400), które jakościowo określa szkielet jego struktury. Na widmie tym są sygnały grup CH₃ (d) przy wiązaniu azowym, grup metylenowych CH₂ (c) oraz sygnały atomów węgla przy atomie azotu (a) i atomu węgla grupy karbonylowej (b). Zatem widmo to zawiera sygnały grup pochodzących z AIBN oraz diolu.

Na rysunku 2 zestawiono widma ¹H NMR substratów wybranej reakcji Pinnera — OOED(400) i AIBN.



Rys. 1. Widmo ¹³C NMR azoestru AIBN-OOE(400)
Fig. 1. ¹³C NMR spectrum of AIBN-OOE(400) azoester



Rys. 2. Porównanie indywidualnych widm ¹H NMR diolu OOED(400) i AIBN

Fig. 2. Comparison of ¹H NMR spectra of OOED(400) diol and AIBN

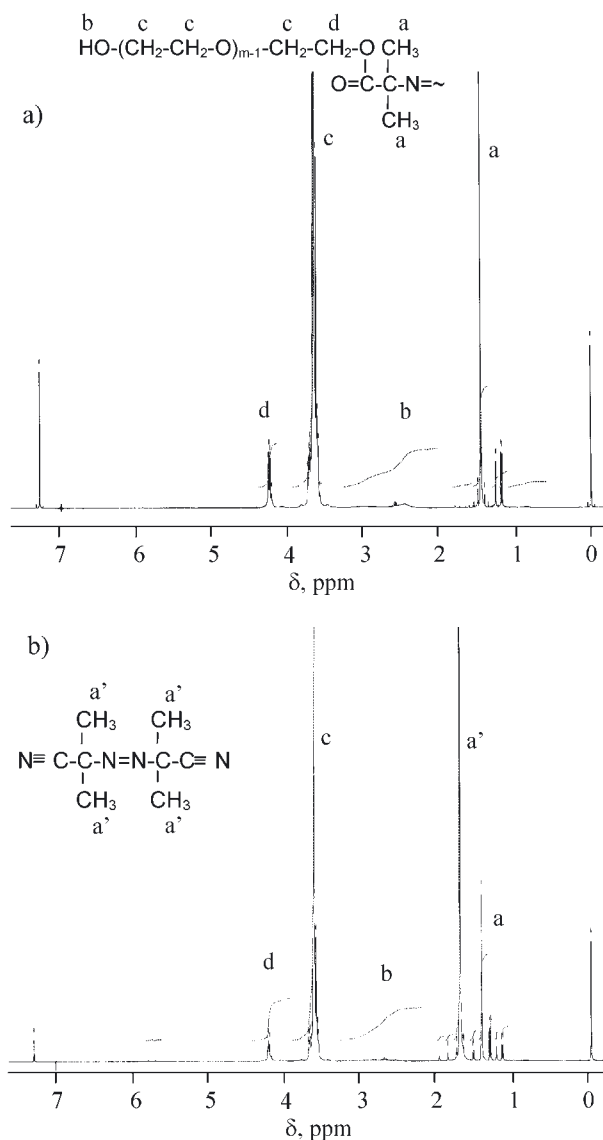
W widmie AIBN występuje tylko sygnał protonów grup metylowych **a'** (1,727 ppm), a w widmie OOED(400) sygnały protonów grup metylenowych **c** (3,667 ppm) i grup hydroksylowych **b** (3,0—3,3 ppm).

Metodą miareczkowania grup końcowych (PN-93/C-89052/03) oznaczano ilość grup hydroksylowych $x(\text{OH})$ oligodiolu OOED(400) wykorzystując wzór:

$$x(\text{OH}) = \frac{L(\text{OH}) \cdot M_n}{10^3 \cdot M_{\text{KOH}}} \quad (4)$$

gdzie: $L(\text{OH})$ — liczba hydroksylowa, M_n — rzeczywisty (oznaczony metodą VPO) ciężar cząsteczkowy, M_{KOH} — ciężar cząsteczkowy KOH.

Wartość $x(\text{OH})$ w przypadku OOED(400) wynosi 2 (tabela 1). Na podstawie spektrogramu oligodiolu (rys. 2), ze stosunku pól powierzchni pod sygnałami **b**:**c** =



Rys. 3. Widma ^1H NMR: a) azoestru AIB-OOE(400), b) mieszaniny AIBN/AIB-OOE(400) = 1:1 m/m (tabela 3, próbka 3)
Fig. 3. ^1H NMR spectra of: a) AIB-OOE(400) azoester, b) AIBN/AIB-OOE(400) mixture (molar ratio 1:1) (Table 3, sample 3)

0,0565:1, obliczono średnią ilość protonów grup metylenowych (PM) w cząsteczce odpowiadających dwu protonom z grup OH (0,0565:1 = 2:PM). W łańcuchu polidispersyjnego oligodiolu OOED(400) znajduje się średnio 35,4 PM, co odpowiada $M_n = 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i tym samym ilości jednostek powtarzalnych $m = 8,8$.

W widmie ^1H NMR azoestru AIB-OOE(400) (rys. 3a) wyróżnić można sygnał **a** (1,452 ppm), pochodzący od protonów grup metylowych (który uległ przesunięciu w stosunku do odpowiedniego sygnału w widmie AIBN), sygnał **b** (2,4—2,6 ppm) protonów grup hydroksylowych oraz sygnał **c** (3,6—3,8 ppm) protonów grup metylenowych [który nie uległ zmianie w porównaniu z widmem OOED(400)], a także nowy sygnał **d** (4,25 ppm) protonów grupy CH_2 przy wiązaniu estrowym.

Wyznaczony z widma ^1H NMR azoestru (rys. 3a) stosunek liczby protonów grup metylenowych $[H(\text{CH}_2)_{\text{INI}}]$, do liczby protonów grup metylowych $[H(\text{CH}_3)_{\text{INI}}]$, wynikający ze stosunku pól pod sygnałami tych protonów $[(c + d):a]$ wynosi:

$$\frac{H(\text{CH}_2)_{\text{INI}}}{H(\text{CH}_3)_{\text{INI}}} = \frac{15,094}{2,302} = \frac{78,7}{12} = 6,56 \quad (5)$$

i jest on większy niż wynikałoby to z obliczeń dotyczących azoestru monomerycznego ($70,8/12 = 5,90$ dla $n = 1$). Można więc byłoby sądzić, że w azoester wbudowały się cząsteczki oligodiolu o większym ciężarze cząsteczkowym niż średni ($400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ale byłoby to sprzeczne z ogólnymi zasadami reaktywności cząsteczek w reakcjach kondensacji i polikondensacji.

Zastosowanie dodatkowego wzorca wewnętrznego (AIBN) w mieszaninach z azoestrem AIB-OOE(400) (rys. 3b) umożliwiło wyznaczenie rzeczywistego ciężaru cząsteczkowego AIB-OOE(400) (na podstawie znanego ciężaru cząsteczkowego wzorca), gdyż sygnał protonów grup CH_3 w azoestrze jest przesunięty w stosunku do sygnału grup CH_3 w AIBN o 0,275 ppm. Z ilości protonów grup CH_2 w AIB-OOE(400) można również wnioskować jakie cząsteczki diolu wbudowały się w cząsteczkę azoestru.

W widmach ^1H NMR mieszaniny, stosunek molowy jej składników jest równy stosunkowi powierzchni przypadających na jeden proton w każdym ze składników [13], czyli istnieje zależność:

$$\frac{m_{\text{AIBN}}}{M_{\text{AIBN}}} = \frac{H(\text{CH}_3)_{\text{AIBN}}}{12} \cdot \frac{m_{\text{INI}}}{M_{n\text{H}}} = \frac{H(\text{CH}_3)_{\text{INI}}}{12n} \quad (6)$$

gdzie: m_{AIBN} , m_{INI} — masy AIBN i azoestru w mieszaninie; M_{AIBN} — ciężar cząsteczkowy AIBN; $M_{n\text{H}}$ — ciężar cząsteczkowy azoestru wyznaczony metodą ^1H NMR.

Wprowadzając oznaczenia:

$$\frac{n \cdot H(\text{CH}_3)_{\text{AIBN}}}{H(\text{CH}_3)_{\text{INI}}} = s \quad \text{oraz} \quad \frac{m_{\text{AIBN}}}{m_{\text{INI}}} = \gamma$$

upraszczamy zależność (6) do postaci:

$$s = \gamma \cdot \frac{M_{nH}}{M_{AIBN}} \quad (7)$$

stąd

$$M_{nH} = \frac{s}{\gamma} \cdot M_{AIBN} \quad (8)$$

Ten sposób ilościowej analizy wymagał wykonania widm trzech mieszanin o różnych składach. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 3. Widma mieszanin AIBN/AIB-OOE(400) pozwoliły na wyznaczenie ciężaru cząsteczkowego azoestru z dokładnością 2 % oraz potwierdziły większy stosunek ilości protonów grup CH₂ i CH₃ w azoestrze (79:12), aniżeli wynikałoby to

Średni ciężar cząsteczkowy AIB-OOE(400) można zatem opisać równaniem:

$$M_n = \lambda \cdot M_1 + (1 - \lambda) \cdot M_2 \quad (9)$$

gdzie: $M_1 = 966$ i $M_2 = 1532 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ — ciężary cząsteczkowe odpowiednio cząsteczki monomerycznej i dimerycznej, λ — udział molowy cząsteczek monomerycznych w azoestrze.

Wyznaczona wartość $\lambda = 0,80$ informuje o udziale cząsteczek monomerycznych w mieszaninie mono- i dimerycznych cząsteczek azoestru (otrzymanego z zastosowaniem 2,5-krotnego nadmiaru diolu).

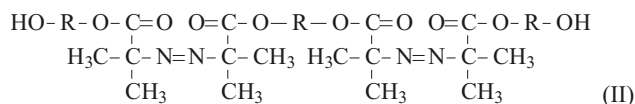
W przypadku polidispersyjnego diolu OOE(400), użytego w 10-krotnym nadmiarze w stosunku do AIBN, prawo działania mas upoważnia do przyjęcia tezy, że tworzą się cząsteczki azoestru wyłącznie monomerycz-

Tabela 3. Charakterystyka widm ¹H NMR mieszanin AIBN/AIB-OOE(400) oraz azoestru AIB-OOE(400)
Table 3. Characteristics of ¹H NMR spectra of AIBN/AIB-OOE(400) mixtures and AIB-OOE(400) azoester

Próbka	Masa AIBN, g	Masa AIB-OOE(400) g	H(CH ₃) _{AIBN} a'	H(CH ₃) _{INI} a	H(CH ₂) _{INI} (c + d)	H(OH) _{INI} b	s/γ	Stosunek ilości protonów a:(c + d) w AIB-OOE(400)	M _{nH} ^{*)} g · mol ⁻¹
1	0,0110	0,0456	1,0000	0,5625	3,7706	0,1924	7,3768	12:80,4	1210
2	0,0111	0,0296	1,0000	0,3686	2,4427	0,1299	7,2347	12:79,6	1186
3	0,0533	0,0533	7,1316	1,0000	6,6790	0,3803	7,1316	12:80,2	1170
4	—	—	—	2,302	15,094	0,888	—	12:78,7	—
						średnia	7,2477	12:79,7 ± 1,0 Δ _{wzgl.} = 1,3 %	1189 ± 20 Δ _{wzgl.} = 1,7 %

^{*)} Obliczony na podstawie widm ¹H NMR mieszanin AIBN/AIB-OOE(400) wg równania (9).

z wbudowania „średniego” diolu. Wyniki z tabeli 3 nie wyjaśniają jednak jakie cząsteczki wchodzące w skład OOE(400) wbudowały się w azoester: protonów (c + d) jest więcej niż w jednostkach powtarzalnych (-CH₂-CH₂-O-) w średnim diolu (70,8). Myśl, że wbudowały się większe niż średnie cząsteczki diolu jest w sprzeczności z ogólną zasadą reaktywności. Pozostaje



więc założenie, że utworzyły się cząsteczki monomeryczne [wzór (I)] i dimeryczne [wzór (II)], w które wbudował się średni łańcuch OOE(400).

Taka interpretacja wyjaśnia zwiększoną liczbę protonów CH₂.

Porównanie ciężaru cząsteczkowego mieszaniny azoestrów AIB-OOE(400) [otrzymanej z polidispersyjnego OOE(400)] (tabela 3), wyznaczonego metodą ¹H NMR (1189 g · mol⁻¹), z M_n oznaczonym niezależną metodą VPO (1080 g/mol, azoester 9 w tabeli 2) (z uwzględnieniem błędów pomiarowych ±10 %), wskazuje na zgodność wyników.

ne oraz ditelecheliczne (z dwiema końcowymi grupami OH). Wobec takiego nadmiaru diolu uprzywilejowane w reakcji są małe jego cząsteczki, dlatego też obserwuje się zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego azoestru. W przypadku produktu monomerycznego (n = 1) prze-reagowują cząsteczki oligodioli o średnim ciężarze cząsteczkowym 230 g · mol⁻¹, a nie 400 g · mol⁻¹, jak to miało miejsce w odniesieniu do mniejszych nadmiarów.

Uzupełnieniem badań budowy molekularnej otrzymanych azoestrów było oznaczanie ilości grup hydroksylowych [wg równania (4)], czyli określenie telechelicyzacji. Telechelicyzacja oznaczano metodą miareczkowania grup końcowych, w której jednocześnie z liczbą hydroksylową L(OH) oznacza się liczbę kwasową LK (tabela 4). Oligodioli zarówno monodispersyjne, jak i polidispersyjne mają liczbę grup OH bliską 2 (tabela 1), wszystkie diole są więc ditelecheliczne. Wartości LK azoestrów (tabela 4) są małe, co świadczy o niemal pełnej estryfikacji grup COOH w reakcji Pinnera, a ilość grup OH w AIB-BD, AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE) oraz AIB-OOE(200) jest również zbliżona do 2. W przypadku azoestrów AIB-OOE(400) [z dioli polidispersyjnych OOE(400)] liczbę końcowych grup hydroksylowych oznaczano określając liczbę protonów grup OH metodą NMR, ponieważ metoda miareczkowania grup końco-

T a b e l a 4. Telechelicznosc azoestrów określona wg równania (4)

T a b l e 4. Telechelic characteristics of azoesters, according to equation (4)

Azoestry	LK, mg KOH · g ⁻¹	x(COOH)	L(OH), mg KOH · g ⁻¹	x(OH)	x(OH) _{sr}
AIB-BD	—	—	311,08 330,71 340,23	1,92 2,04 2,10	2,02
AIB-Tri(OE)	1,486 1,469 1,481	1,23 · 10 ⁻² 1,22 · 10 ⁻² 1,23 · 10 ⁻²	224,70 215,05 215,59	1,87 1,79 1,79	1,82
AIB-Tetra(OE)	1,186 1,141	1,17 · 10 ⁻² 1,13 · 10 ⁻²	197,43 193,43 196,13	1,95 1,91 1,94	1,93
AIB-OOE(200)	—	—	188,42 192,73	1,90 1,94	1,92
AIB-OOE(400) {8}	1,064 1,080	1,83 · 10 ⁻² 1,86 · 10 ⁻²	75,65 74,64	— —	—
AIB-OOE(400) {9}	1,171 1,193 1,237	2,02 · 10 ⁻² 2,05 · 10 ⁻² 2,13 · 10 ⁻²	77,67 78,92 77,35	— — —	—
AIB-OOE(400) {10}	—	—	83,29 80,90	— —	—
AIB-OOE(400) {12}	0,021	3,57 · 10 ⁻⁴	126,27 126,64 126,96	— — —	—
AIB-OOE(400) {13}	0,112	1,93 · 10 ⁻³	128,15 129,70 129,08	— — —	—

wych większych i polidispersyjnych cząstek azoestrów może być obarczona dużym błędem.

Znając skład azoestru AIB-OOE(400) ($\lambda = 0,80$), wyznaczono z widm ¹H NMR średnią liczbę protonów grup CH₃ z zależności:

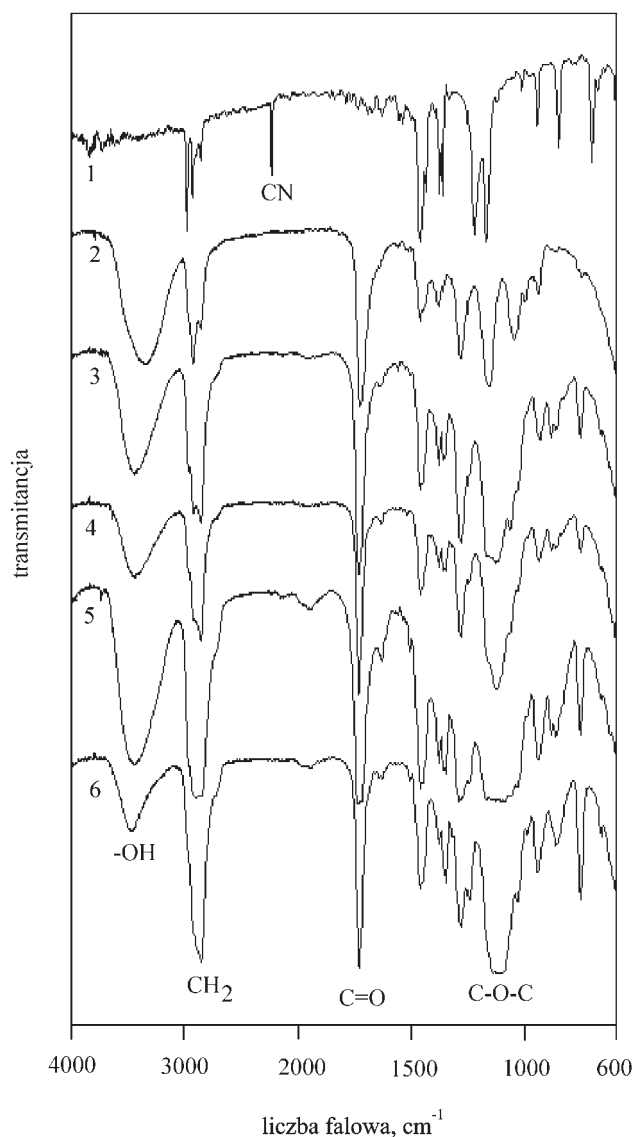
$$H(\text{CH}_3)_{\text{INI}} = \lambda \cdot 12 + (1 - \lambda) \cdot 24 = 14,4 \quad (10)$$

gdzie: 12 i 24 — liczba protonów grup CH₃, odpowiednio w cząsteczce mono- i dimerycznej.

Następnie ze stosunku pól pod sygnałami protonów grup CH₃ i OH (tabela 3) obliczono liczbę protonów OH w średniej cząsteczce; wynosi ona 4, co oznacza, że składowa zarówno monomeryczna, jak i dimeryczna, w mieszaninie stanowiącej azoester jest ditelecheliczna.

Określenie budowy chemicznej wszystkich syntezowanych azoestrów umożliwiły również badania spektroskopowe w podczerwieni oraz w nadfiolecie.

W widmach IR azoestrów (rys. 4) występują pasma charakterystyczne pochodzące od końcowych grup hydroksylowych -OH (3300—3450 cm⁻¹), od wiązania C-H w grupach metylowych i metylenowych (2856—2900 cm⁻¹) oraz (w azoestrach pochodnych oksyetylenodioli) od ugrupowania eterowego C-O-C (1084—1140 cm⁻¹). To

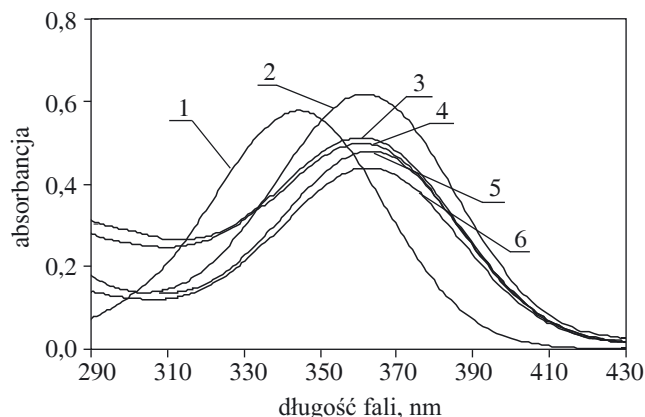


Rys. 4. Widma IR inicjatorów azowych: 1 — AIBN, 2 — AIB-BD, 3 — AIB-Tri(OE), 4 — AIB-Tetra(OE), 5 — AIB-OOE(200), 6 — AIB-OOE(400)

Fig. 4. IR spectra of azo-initiators: 1 — AIBN, 2 — AIB-BD, 3 — AIB-Tri(OE), 4 — AIB-Tetra(OE), 5 — AIB-OOE(200), 6 — AIB-OOE(400)

ostatnie pasmo nie jest obecne w AIB-BD (widmo 2). Absorbpcja pochodząca od grupy karbonylowej >C=O (1736 cm⁻¹) potwierdza przereagowanie substratów (przekształcenie grup nitrylowych -C≡N z AIBN w karbonylowe >C=O). Brak pasma przy 2244 cm⁻¹ w azoestrach świadczy o całkowitym przereagowaniu grup nitrylowych w AIBN.

Widma absorpcyjne UV-VIS azoestrów (rys. 5) potwierdzają obecność wiązania azowego. Charakterystyczny pik odpowiadający temu wiązaniu ma kształt symetrycznego dzwonu. W przypadku AIBN maksimum piku odpowiada długości fali $\lambda_{\text{max}} = 344,6$ nm (widmo 1), natomiast w azoestrach występuje efekt batochromowy spowodowany przez łańcuchy dioli.



Rys. 5. Pasma absorpcyjne UV-VIS azoinicjatorów (-N=N-): 1 — AIBN (344,6 nm), 2 — AIB-BD (361,7 nm), 3 — AIB-Tri(OE) (360,8 nm), 4 — AIB-Tetra(OE) (361,9 nm), 5 — AIB-OOE(200) (362,9 nm), 6 — AIB-OOE(400) (362,9 nm)
 Fig. 5. UV-VIS absorption bands of azoinitiators (-N=N-): 1 — AIBN (344.6 nm), 2 — AIB-BD (361.7 nm), 3 — AIB-Tri(OE) (360.8 nm), 4 — AIB-Tetra(OE) (361.9 nm), 5 — AIB-OOE(200) (362.9 nm), 6 — AIB-OOE(400) (362.9 nm)

PODSUMOWANIE

W syntezie Pinnera, stosując 10-krotny molowy nadmiar monodispersyjnego diolu, otrzymano azoestry monomeryczne AIB-BD, AIB-Tri(OE), AIB-Tetra(OE). Polidispersyjny diol OOED(200) zastosowany w takim samym nadmiarze również pozwala na otrzymanie monomerycznego azoestru AIB-OOE(200).

Natomiast w przypadku diolu polidispersyjnego OOED(400) o większym średnim ciężarze cząsteczkowym otrzymywano mieszaninę azoestrów o różnej budowie molekularnej („polimeryczności”) zależnej od stosunku substratów. Wszystkie otrzymane azoestry były jednak ditelecheliczne, tj. zawierały w cząsteczce 2 grupy OH.

Ilościowa charakterystyka molekularna azoestrów możliwa jest metodą ^1H NMR z zastosowaniem metody wzorca wewnętrznego (AIBN). Wyniki tych badań potwierdziły również przydatność prostej i szybkiej metody osmometrii parowej (VPO) w ocenie polimeryczności azoestrów.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych w projekcie 7T 09B 06721.

LITERATURA

1. Hazer B., Erdem B., Lenz R. W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.* 1994, **32**, 1739.
2. Haneda Y., Terada H., Yoshida M., Ueda A., Nagai S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.* 1994, **32**, 2641.
3. Wódka T.: *J. Appl. Polymer Sci.* 1993, **47**, 407.
4. Walz R., Bömer B., Heitz W.: *Makromol. Chem.* 1977, **178**, 2527.
5. Dicke H.-R., Heitz W.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, **2**, 83.
6. Sedlak M., Tauer K.: *Molecules* 2000, **5**, 730.
7. Li J. J.: „Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms”, Springer, Berlin 2002.
8. Anand P. S., Stahl H. G., Heitz W., Weber G., Bottenbruch L.: *Makromol. Chem.* 1982, **183**, 1685.
9. Oppenheimer C., Heitz W.: *Angew. Makromol. Chem.* 1981, **98**, 167.
10. Wódka T.: informacje prywatne.
11. Bednarek M., Biedroń T., Kubisa P.: *Polimery* 2000, **45**, 664.
12. Pabin-Szafko B., Wiśniewska E., Szafko J.: *Ekoplast* 2002, **21/22**, 47.
13. Praca zbiorowa: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych” (red. Zieliński W., Rajca A.), WNT, Warszawa 1995.