

УДК 541(14+64):547.86

## НЕЙТРАЛЬНЫЙ КРАСНЫЙ И САФРАНИН Т В ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ДРУГИХ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 2023 г. О. С. Лизякина<sup>а,\*</sup>, Л. Б. Ваганова<sup>а</sup>, Д. Ф. Гришин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

\*e-mail: oksana.94.02@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

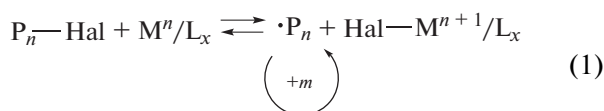
Принята к публикации 25.07.2023 г.

Исследованы особенности полимеризации метилметакрилата и ряда других (мет)акриловых мономеров в присутствии каталитических систем на основе феназиновых красителей (нейтрального красного и сафранина Т) при облучении светом видимого диапазона. Установлено влияние аминов различного строения, а также кислорода воздуха на кинетические закономерности полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Показано, что полимеризация может протекать в контролируемом режиме до высоких значений конверсии при комнатной температуре и низкой концентрации фотокатализатора, в том числе без предварительной дегазации реакционной среды.

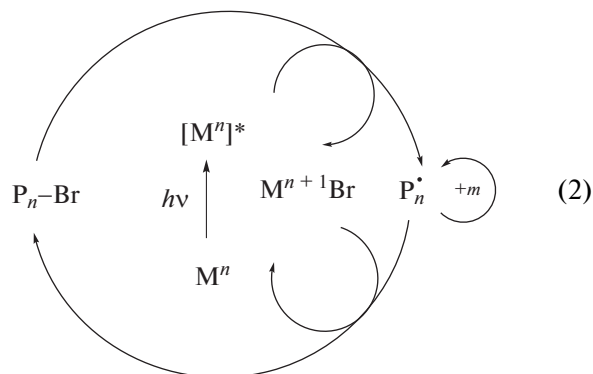
DOI: 10.31857/S2308113923700535, EDN: QODPEW

### ВВЕДЕНИЕ

Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома является одним из наиболее актуальных направлений химии полимеров последних десятилетий [1, 2]. В основе классического варианта этой методологии лежит обратимый перенос атома галогена между растущим радикалом ( $\sim P_n^\bullet$ ) и комплексом переходного металла ( $M^n/L$ ) (1):



В результате многократной активации/деактивации полимерной цепи удается добиться высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью полимеров. Способность атома металла легко и обратимо менять степень окисления под воздействием света позволила осуществить аналогичный процесс и при фотооблучении [3]:

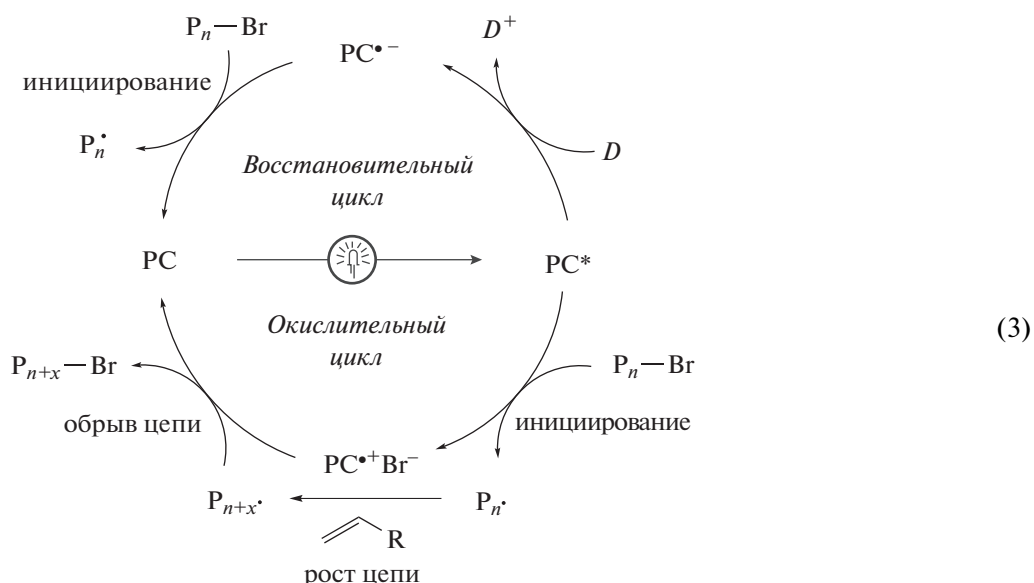


(M – комплекс Iг или Ru).

Вместе с тем существенными недостатками процессов с переносом атома являются необходимость выделения металлокомплексного катализатора для последующей регенерации, а также обязательная очистка конечного продукта от сопутствующих компонентов каталитической системы. В последние годы одна из ключевых тенденций развития фотокатализа в синтетической органической химии связана с заменой металлосодержащих катализаторов на органические [4, 5]. Ряд фотокатализаторов оказался успешно применим и в процессах полимеризации с переносом атома для получения гомо- и сополимеров с узким ММР [6, 7]. Это направление получило на-

звание безметаллической полимеризации с переносом атома.

Активация/деактивация макрорадикалов протекает по механизмам с окислительным и восстановительным циклом тушения:

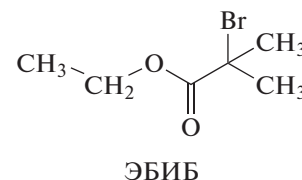
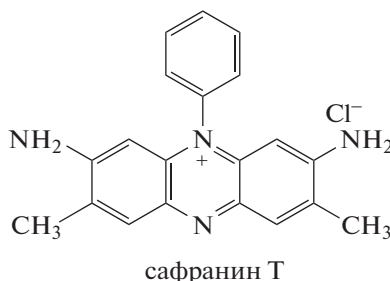
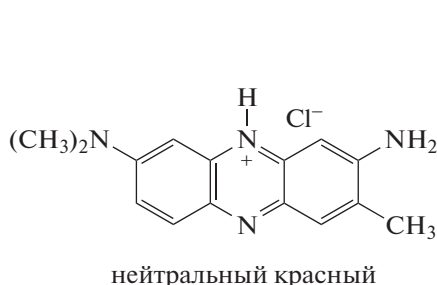


В роли катализаторов безметаллической полимеризации с переносом атома с окислительным циклом тушения возбужденного состояния фотокатализатора (PC\*) выступают конденсированные ароматические соединения, а также гетероциклические производные фенотиазинового, феноксазинового и феназинового ряда [8, 9]. Восстановительный тип тушения характерен для некоторых фотоинициаторов типа II и ксантеновых красителей [10, 11]. Возможность получения способных к модификации полимеров заданной ММ и низкими коэффициентами дисперсности *D* сохраняется. При этом синтез полимеров происходит без участия комплексов переходных металлов при комнатной температуре.

Одним из условий эффективного протекания подобных процессов является наличие у фотокатализатора высоких коэффициентов мольной экстинкции в области ближнего УФ-диапазона и

видимой области спектра. В этой связи в плане практического применения несомненный интерес представляют промышленные красители и индикаторы не только ксантенового, но и других типов. Примеры использования их в роли фотокатализаторов в органическом синтезе весьма многочисленны [12, 13]. Вместе с тем красители хорошо зарекомендовали себя в составе фотоиницирующих систем для получения шитых и линейных полимеров [14–17].

Цель настоящей работы – изучение возможностей использования 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназина гидрохлорида (нейтральный красный) и 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназина хлоргидрата (сафранин Т) как фотокатализаторов, в том числе в присутствии кислорода воздуха. В качестве инициатора использовали этил-2-бромизобутират (ЭБИБ):



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нейтральный красный и сафранин Т квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Мономеры метилметакрилат, *n*-бутилметакрилат (БМА), глицидилметакрилат (ГМА), метилакрилат (МА), акрилонитрил, ЭБИБ, изопропиламин (ИПА), трибутиламин (ТБА) и диметилсульфоксид очищали общепринятыми способами [18]. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным.

В качестве источника общего белого света применяли LED-ленту: количество светодиодов 60 шт/м; размер светодиода 5360; длина ленты 2 м. Ленту размещали внутри стеклянного реактора объемом 400 мл. Спектр испускания LED-ленты аналогичен солнечному свету.

Спектры поглощения нейтрального красного и сафранина Т в различных условиях определяли с помощью UV/VIS-спектрофотометра “UVmini-1240”. Начальная концентрация катализатора составляла 0.1 мг/мл. Броморганический инициатор и амины добавляли в пропорциях, аналогичных составу каталитической системы.

Растворы для полимеризации готовили следующим образом. Навески катализатора и инициатора, а также амина растворяли в предварительно перегнанном мономере и растворителе, затем раствор помещали в стеклянные ампулы. Для освобождения от кислорода ампулу трижды дегазировали, перемораживая в жидком азоте и откачивая воздух. После дегазации ампулу перепайвали. Для исследования процесса в присутствии кислорода воздуха (без дегазации) доступ воздуха к готовому раствору перекрывали резиновой септой.

Ампулу с раствором помещали в фотореактор на установленный временной период. Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом.

Для выделения и очистки полимеров от непрореагировавшего мономера, инициатора, амина и катализатора образцы многократно пересаждали из раствора в хлористом метиле в смесь петролейного эфира с изопропиловым спиртом. Полиакрилонитрил пересаждали из раствора ДМСО в воду. После осаждения полимера раствор декантировали, а образцы высушивали при пониженном давлении до постоянной массы.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили методом ГПХ [19] на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок  $10^2$ – $10^3$ – $10^5$  Å (“Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301”. Элюентом служил ТГФ ( $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

Анализ образцов ПАН осуществляли на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок  $10^3$ – $10^5$  Å (“Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2300”. Элюентом служил 0.01 моль/л раствор LiBr в ДМФА ( $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

Полимеризацию ММА и других (мет)акриловых мономеров с участием феназиновых красителей проводили в среде ДМСО. Необходимость применения полярной среды обусловлена низкой растворимостью феназиновых красителей в мономерах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Особенности полимеризации метилметакрилата с участием исследуемых катализаторов*

Результаты исследований процессов фотополимеризации ММА представлены в табл. 1. Установлено, что автополимеризация ММА в аэробных условиях при облучении общим белым светом (400–700 нм) способствует получению следовых количеств ПММА с высокой молекулярной массой и широким ММР. В отсутствие дегазации автополимеризация ММА не приводит к образованию полимера за 2.5 ч облучения. Введение ЭБИБ практически не влияет на выход полимера по сравнению с процессами автополимеризации ММА, описанными выше. При этом численные значения ММ составляют несколько сотен, а дисперсность образцов ПММА остается высокой (на уровне ~3). В присутствии кислорода воздуха конверсия мономера за 2.5 ч близка к нулю, в условиях дегазации за то же время конверсия не превышает 4%. Совместное использование ЭБИБ с нейтральным красным или сафранином Т для иницирования полимеризации приводит к значительному увеличению выхода ПММА как в условиях дегазации реакционной смеси, так и в присутствии кислорода воздуха. Причем для обоих красителей в аэробных условиях конверсия мономера выше, чем в анаэробных.

Особенности полимеризации ММА с участием каталитической системы феназиновый краситель–ЭБИБ зависят не только от строения красителя, но и от присутствия кислорода в реакционной системе. Кроме того, существенное влияние на процесс синтеза ПММА оказывает введение аминов. На рис. 1 представлены зависимости конверсии мономера от времени синтеза и  $M_n$  от конверсии для ПММА, синтезированного с участием систем нейтральный красный–ЭБИБ и нейтральный красный–ЭБИБ–амин при облучении белым светом. Видно, что в случае композиции нейтральный красный–ЭБИБ независимо от наличия кислорода в реакционной среде выход

**Таблица 1.** Фотополимеризации ММА с участием систем феназиновый краситель–ЭБИБ–амин (облучение общим белым светом  $\lambda_{max} \sim 400\text{--}700$  нм; соотношение ММА : ДМСО = 1 : 1 об/об)

Катализатор	R–Br	Амин	Дегазация	ММА/R–Br/ катализатор/амин	<i>t</i> , ч	<i>P</i> , %	$M_n \times 10^{-3}$	<i>D</i>
–	–	–	+	100/0/0/0	2.5	3	202	7.2*
			–	100/0/0/0	2.5	0	–	–
			+	100/1/0/0	2.5	4	1103	3.3
			–	100/1/0/0	2.5	0	–	–
			+	100/1/0.01/0	2.0	30	176	2.60
Нейтральный красный	ЭБИБ	–	–	100/1/0.01/0	2.5	71	208	2.20
			+	100/1/0.01/0.5	2.5	49	18	2.0
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	58	37	1.56
			+	100/1/0.01/0.5	2.5	24	83	2.20
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	7	85	2.0
Сафранин Т	ЭБИБ	–	+	100/1/0.01/0	2.5	37	114	2.50
			–	100/1/0.01/0	2.0	39	218	1.67
			+	100/1/0.01/0.5	2.5	8	10	2.0*
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	54	32	2.0*
			+	100/1/0.01/0.5	2.0	26	45	1.78
			–	100/1/0.01/0.5	2.0	4	8.5	2.80

\*Две моды.

ПММА превышает 90% за 4 ч (рис. 1а, кривые 1 и 2). При введении в полимеризационную систему первичного амина ИПА полимеризация также протекает до высоких значений конверсии, однако время их достижения увеличивается (кривые 3 и 4). Общая скорость процесса при использовании нейтрального красного–ЭБИБ–ИПА при наличии кислорода оказывается ниже, чем при предварительной дегазации реакционной среды. Третичный амин (ТБА) на начальном этапе способствует увеличению общей скорости полимеризации ММА, инициируемой нейтральный красный–ЭБИБ (кривые 1 и 5). Вне зависимости от наличия кислорода время достижения высокой конверсии увеличивается. Скорость полимеризации при использовании системы нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА при дегазации оказывается ниже, чем без нее. Однако в обоих случаях конверсия ММА достигает 80% и выше.

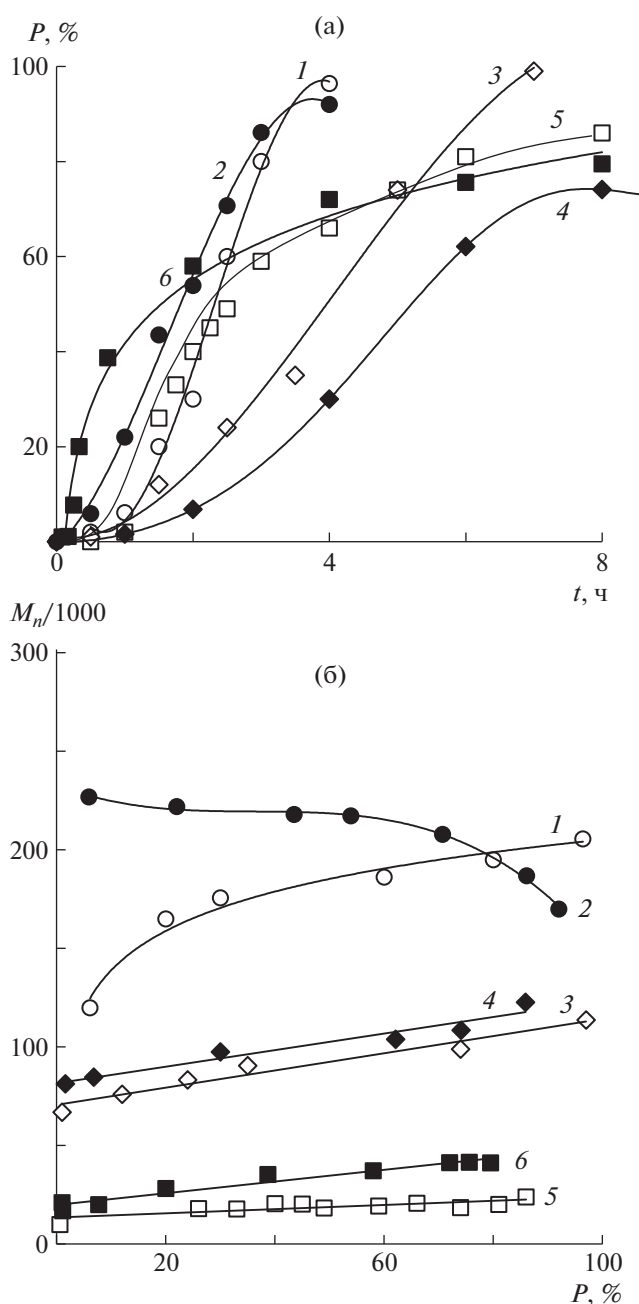
Наличие амина в составе композиции оказывает существенное влияние и на молекулярно-массовые характеристики ПММА (табл. 1, рис. 1б). Так, график зависимости среднечисленной молекулярной массы  $M_n$  от конверсии при полимеризации ММА на системе нейтральный красный–ЭБИБ в условиях дегазации реакционной смеси характеризуется двумя участками с разным темпом возрастания  $M_n$  (зависимость 1). На начальном этапе (до ~20% конверсии)  $M_n$  образцов ПММА растет быстрее, чем в ходе дальнейшей полимеризации. Полученные образцы обладают унимо-

дальным, но достаточно широким ММР ( $D \sim 2.5\text{--}2.7$ ). При этом численные значения молекулярной массы ПММА, полученного в условиях дегазации, оказываются ниже, чем без нее.  $M_n$  образцов ПММА, синтезированных при иницировании системой нейтральный красный–ЭБИБ в присутствии кислорода воздуха, несколько понижается по ходу полимеризации (зависимость 2). Такое изменение связано с уширением кривых ММР с течением времени за счет увеличения доли низкомолекулярных фракций, параметр  $D$  при этом возрастает с 1.8 до 2.3.

Введение как первичного, так и третичного амина в композицию нейтральный красный–ЭБИБ способствует понижению значения ММ по сравнению с процессами, проходящими без их участия (зависимости 3–6). Вместе с тем наблюдается линейная зависимость  $M_n$  от конверсии ММА, что типично для процессов, протекающих в режиме “живых” цепей [1, 2]. Численные значения ММ полимеров, полученных с участием системы нейтральный красный–ЭБИБ–амин в условиях предварительной дегазации, оказываются ниже, чем без нее вне зависимости от природы амина. При этом и в присутствии кислорода, и без него при использовании ИПА значения  $D$  остаются на уровне ~2.0. При введении ТБА видно сужение кривых ММР по ходу процесса, а значения  $D$  полимеров понижаются в интервалах 2.2–1.6 (дегазация) и 2.8–1.5 (без дегазации).

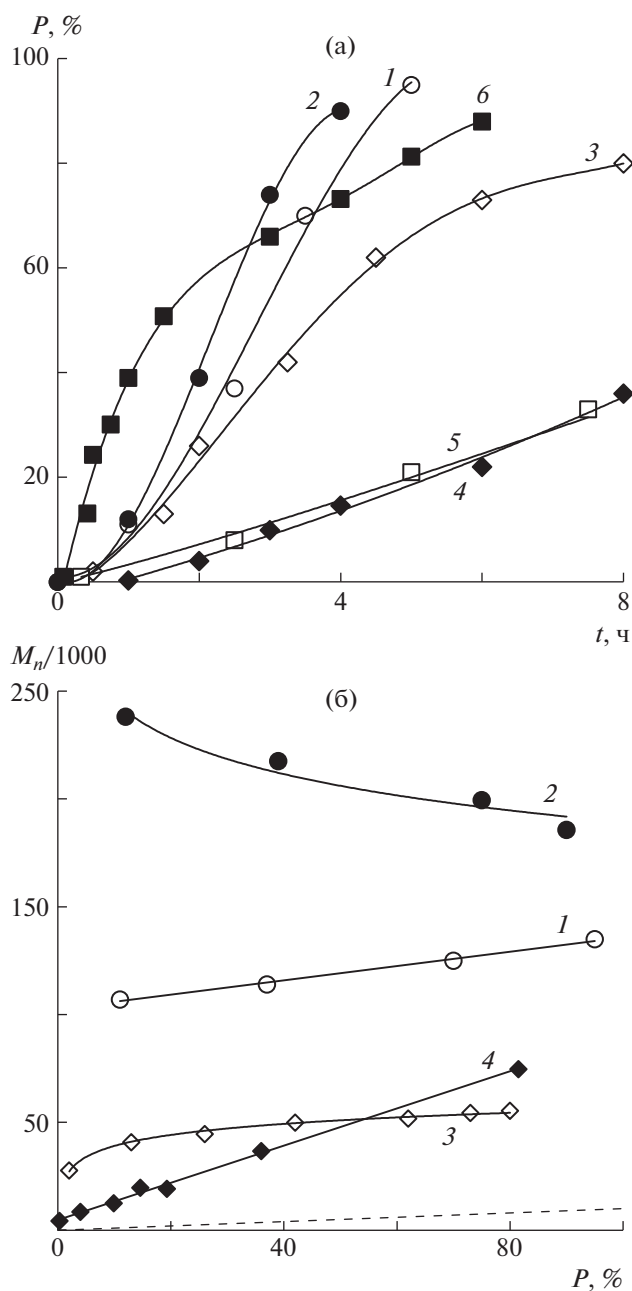
При полимеризации ММА с участием сафранина Т–ЭБИБ наблюдаются аналогичные закономерности. В частности, вне зависимости от наличия кислорода процесс протекает до конверсии ~90–95% за достаточно короткий промежуток времени (рис. 2а, кривые 1 и 2). При дегазации реакционной среды добавление аминов способствует увеличению времени синтеза для достижения высоких степеней превращения (кривые 1, 3, 5). Общая скорость полимеризации, инициируемой системами сафранин Т–ЭБИБ и сафранин Т–ЭБИБ–ТБА, в присутствии кислорода воздуха выше, чем в его отсутствие (кривые 1 и 2, 5, 6). При использовании сафранин Т–ЭБИБ–ИПА наличие кислорода на начальном этапе понижает общую скорость процесса (кривые 3 и 4).

Вид зависимостей  $M_n$  от конверсии мономера для полимеров, образующихся с участием сафранина Т–ЭБИБ в условиях дегазации и без нее, аналогичен полученным выше (см. рис. 1б). Так, при проведении полимеризации в отсутствие кислорода  $M_n$  образцов ПММА линейно возрастает (рис. 2б, зависимость 1). Значения  $M_n$  образцов ПММА, синтезированных при иницировании сафранин Т–ЭБИБ в условиях дегазации, оказываются ниже, чем без нее (зависимости 1 и 2). Образцы характеризуются достаточно широким, хотя и унимодальным ММР ( $D \sim 2.5$ ). Молекулярная масса полимеров в аэробных условиях уменьшается в ходе процесса, причем прослеживается уширение кривых ММР за счет увеличения вклада низкомолекулярных фракций. Параметр  $D$  закономерно возрастает от 1.7 до 2.1. Следует отметить, что численные значения ММ полимеров, полученных с использованием систем нейтральный красный–ЭБИБ и сафранин Т–ЭБИБ в присутствии кислорода воздуха, практически совпадают. При введении ИПА можно видеть уменьшение ММ образцов ПММА по сравнению с полимерами, полученными без него (зависимости 1 и 3). В анаэробных условиях зависимость  $M_n$  от конверсии мономера имеет два участка с разным темпом увеличения ММ. В ходе процесса значения  $D$  образцов ПММА понижаются от 2.3 до 1.8. В присутствии кислорода сочетание сафранин Т–ЭБИБ–ИПА способствует линейному росту  $M_n$  с увеличением степени превращения мономера (зависимость 4). Кривые ММР при этом унимодальны, которые с течением времени смещаются в область больших ММ, а дисперсность понижается от 2.8 до 1.8. При использовании композиции сафранин Т–ЭБИБ– $Vu_3N$ , предварительной дегазации и без нее, следует рост ММ образующегося ПММА, однако вне зависимости от наличия кислорода, они имеют полимодальное ММР (рис. 3). В ходе полимеризации моды смещаются в область больших ММ, но их полного разделения не происходит.



**Рис. 1.** Зависимости конверсии мономера  $P$  от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : нейтральный красный : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1, 2), 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3–6); в отсутствие амина (1, 2), ИПА (3, 4), ТБА (5, 6); дегазация: 1, 3, 5 – есть, 2, 4, 6 – нет. Здесь и на рис. 2–5 условия синтеза – облучение белым светом, объемное соотношение ММА : ДМСО = 1.

Таким образом, сочетание нейтрального красного или сафранина Т с ЭБИБ позволяет в условиях облучения белым светом инициировать полимеризацию ММА. Несоответствие  $M_n$  полученных образцов теоретически рассчитанным значениям (рис. 2б, штриховая линия), несмотря



**Рис. 2.** Зависимости конверсии ММА от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : сафранин Т : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1, 2) и 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3–6); в отсутствие амина (1, 2), ИПА (3, 4), ТБА (5, 6); дегазация: 1, 3, 5 – есть, 2, 4, 6 – нет. Штриховая линия – теоретически рассчитанная  $M_n$  для концентрации ЭБИБ 1 мол. %.

на их линейный рост с увеличением конверсии, указывает на невысокую активность ЭБИБ как инициатора в используемых условиях. Амины существенно изменяют кинетические закономерности процесса и характеристики ПММА. Направление их влияния определяется не только природой амина, но и составом феназинового красителя.

*Полимеризация других мономеров под действием каталитических систем феназиновый краситель–этил-2-бромизобутират–трибутиламин*

Установлено, что каталитические системы феназиновый краситель–ЭБИБ–ТБА инициируют полимеризацию не только ММА, но и ряда других акриловых и метакриловых мономеров: БМА, ГМА, МА и АН. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4.

На примере полимеризации БМА показано, что каталитическая система на основе нейтрального красного более эффективна, чем аналогичная композиция на базе сафранина Т (табл. 2). Общая скорость полимеризации и предельная степень превращения БМА при применении сафранина Т–ЭБИБ–ТБА ниже, чем при использовании нейтрального красного. При этом зависимость  $M_n$  от конверсии БМА линейная для обоих красителей, а значения ММ полимеров, полученных с применением сафранина Т выше, чем нейтрального красного. Параметр  $D$  понижается с ростом конверсии в случае использования обоих красителей.

Полимеризация ГМА, инициируемая системой нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА, проходит с высокой скоростью (табл. 2). Выход ПГМА достигает ~80% уже за 1 ч, но полимер оказывается сшитым.

Интересные закономерности обнаружены при полимеризации акриловых мономеров. Так, система нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА позволяет получать полиметилакрилат с выходом более 95%. В отличие от ПММА, синтезированного в аналогичных условиях, численные значения молекулярной массы образцов ПМА практически не зависят от конверсии и лишь на степенях превращения МА выше 80% понижаются (рис. 4а, зависимость 1). Уменьшение  $M_n$  сопровождается уширением кривых ММР и увеличением  $D$  (рис. 4б, зависимость 1).

Полимеризация АН в среде ДМСО, инициируемая системой нейтральный красный–ЭБИБ–ТБА, протекает до глубоких степеней превращения (~95%). При этом образцы ПАН характеризуются линейным ростом  $M_n$  с конверсией мономера (рис. 4а, зависимость 4). Кривые ММР унимодальны, а значения  $D$  понижаются до ~1.4 (рис. 4б, зависимость 4).

Таким образом, каталитические системы феназиновый краситель–ЭБИБ–амин в условиях фотооблучения позволяют эффективно инициировать процессы полимеризации (мет)акриловых мономеров различного строения, причем для некоторых из них удается линейно наращивать ММ с конверсией и сохранять относительно низкие значения  $D$ .

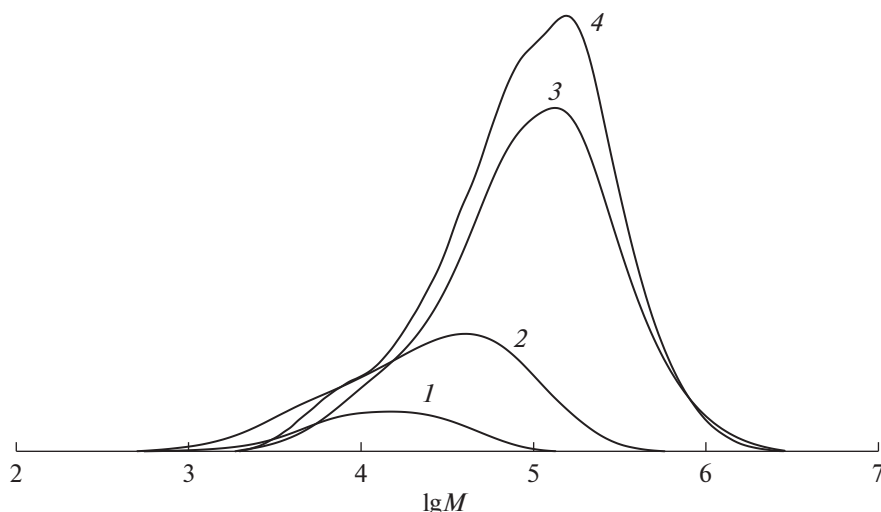


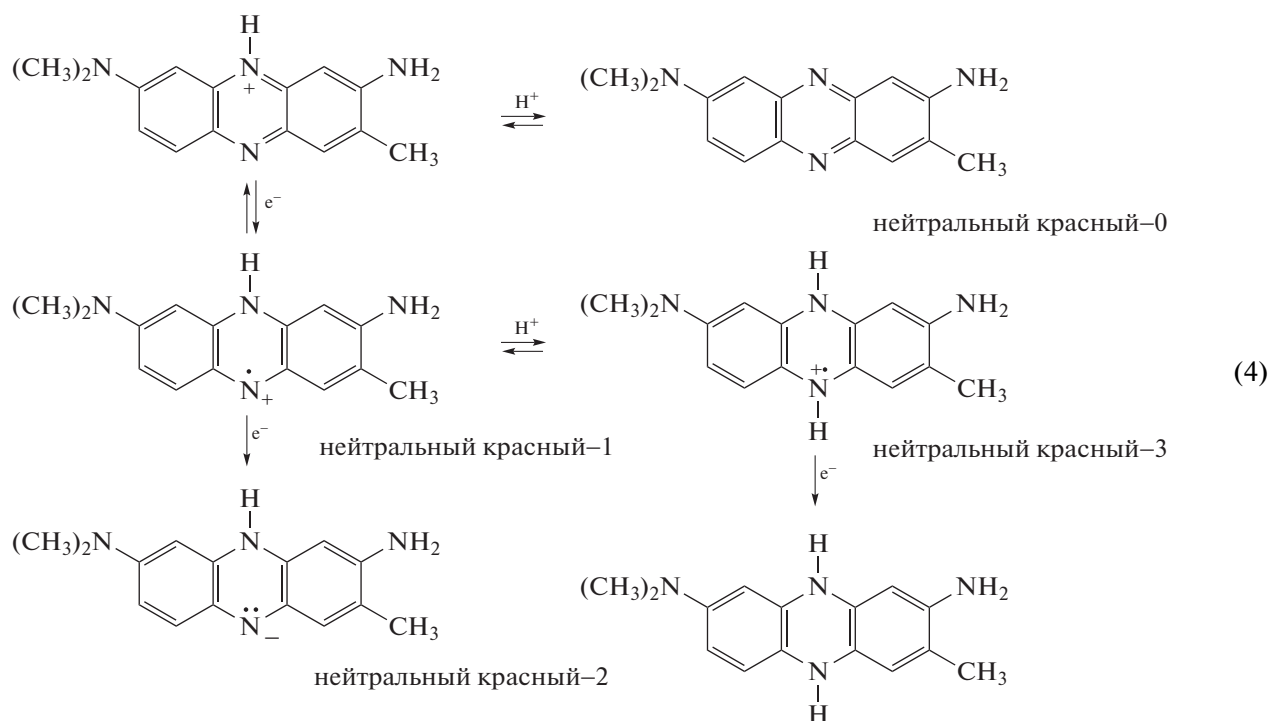
Рис. 3. Кривые ММР образцов ПММА с нормировкой на конверсию 8 (1), 29 (2), 70 (3) и 90 (4). Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : сафранин Т : ТБА = 100 : 1 : 0.01 : 0.5.

*О возможном механизме полимеризации (мет)акриловых мономеров в присутствии исследуемых катализаторов*

Согласно полученным результатам, нейтральный красный и сафранин Т в сочетании с ЭБИБ при облучении белым светом способны инициировать полимеризацию виниловых мономеров с окислительным и восстановительным типом гашения возбужденного состояния катализатора [6–11]. Вместе с тем природа амина оказывает влияние на закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик полимеров толь-

ко при использовании сафранина Т. Логично предположить, что эффективность каталитической системы феназиновый краситель—галогенорганическое соединение—амин зависит от реакций между ее компонентами как до облучения, так и во время воздействия светом.

Действительно, нейтральный красный и сафранин Т являются катионными производными феназина и при взаимодействии с Н-донорными соединениями путем последовательного присоединения электронов и  $H^+$  переходят в дигидрофеназины [20–27]:



**Таблица 2.** Результаты полимеризации мономеров в аэробных условиях с использованием каталитических систем краситель–ЭБИБ–ТБА (облучение белым светом 1 ч; молярное соотношение мономер : ЭБИБ : катализатор : ТБА = 100 : 1 : 0.01 : 0.5 и объемное соотношение мономер : ДМСО = 1)

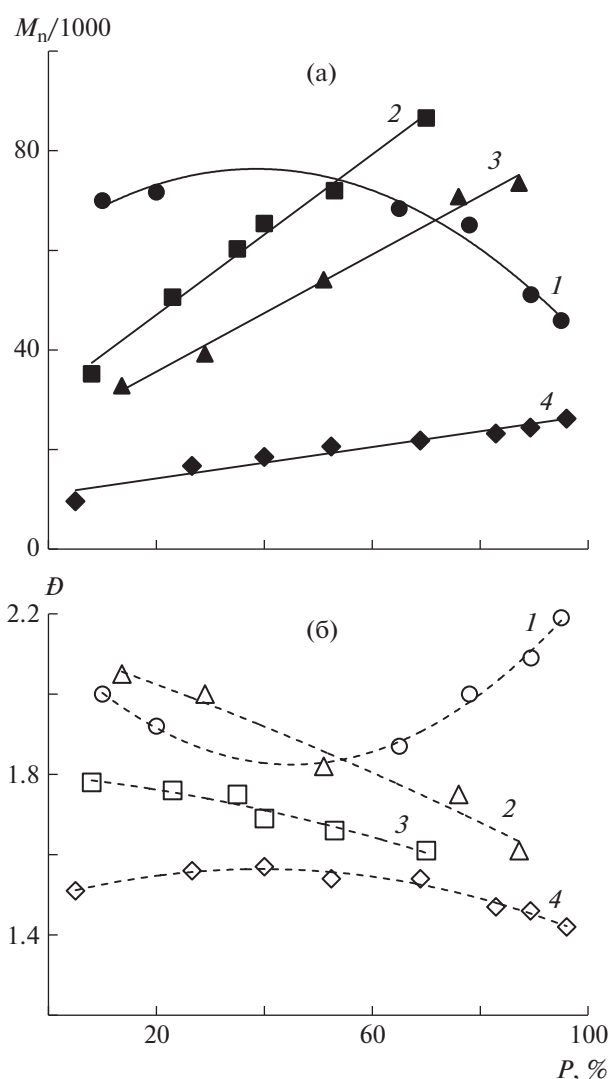
Катализатор	Мономер	$P, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	$D$
Нейтральный красный	БМА	29	39	2.0
	ГМА	78	—*	—*
	МА	89	47	2.10
	АН	69	22	1.54
Сафранин Т	БМА	8	35	1.78

\*Сшитый полимер.

Образующиеся на промежуточных стадиях “полувосстановленные” формы имеют неспаренный электрон, а их стабильность и склонность к побочным реакциям (например, к диспропорционированию) определяется начальным составом красителя [20–27]. Следует отметить, что для превращения в соответствующий дигидрофеназин нейтральному красному и сафранину Т необходимы протон и два электрона. В то же время для восстановления ароматической структуры феназинового ядра нейтральный красный–0 должен “избавиться” от протона, а сафранин Т – присоединить электрон. Для установления порядка взаимодействия используемых красителей с аминами и броморганическими соединениями были изучены спектры поглощения растворов используемых катализаторов.

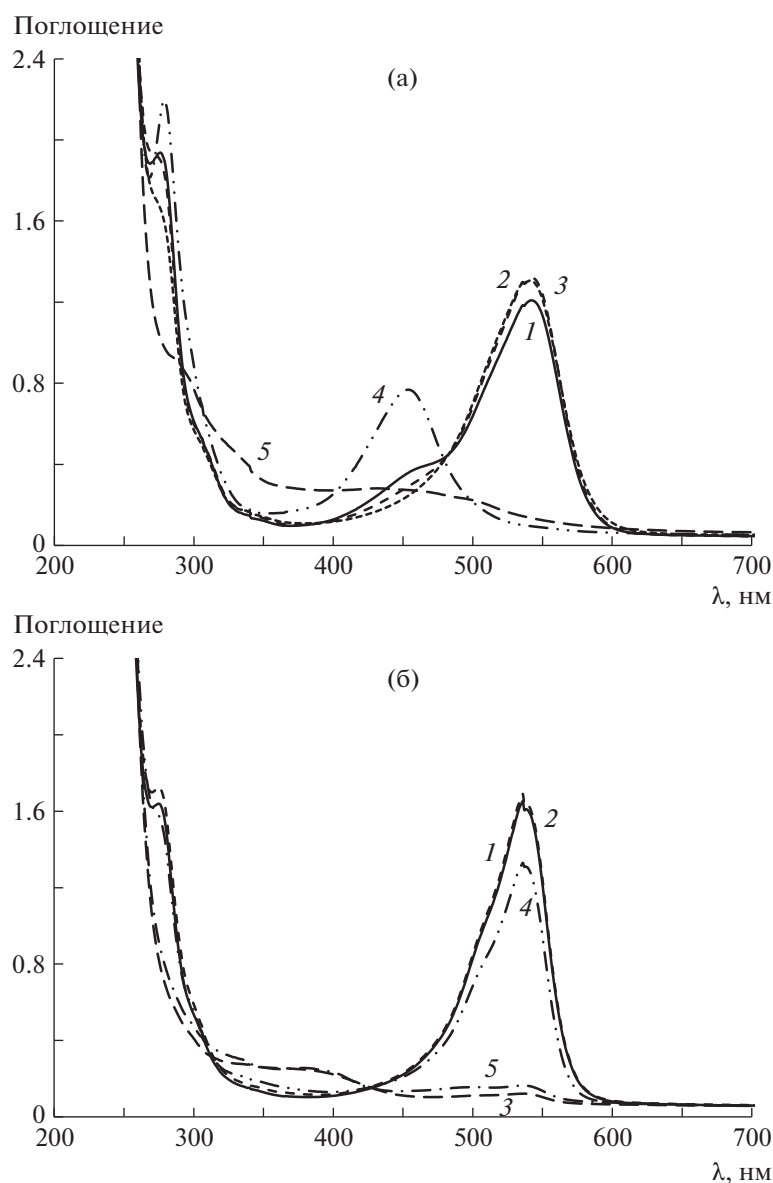
Спектр поглощения нейтрального красного, зарегистрированный в ДМСО, характеризуется двумя широкими полосами в видимой области спектра с максимумами при ~450 и 540 нм разной интенсивности и полосой поглощения при ~280 нм в УФ-области (рис. 5а, кривая 1). Данный вид спектра нейтрального красного аналогичен фиксируемому в водных и водно-спиртовых растворах [27]. Сочетание полос типично для нейтрального красного и свидетельствует о наличии молекул красителя в протонированной ( $\lambda_{max} \sim 540$  нм) и непротонированной форме ( $\lambda_{max} \sim 450$  нм). На примере трет-бутилбромида (ТББ) показано, что введение галогенсодержащих соединений приводит к незначительным гипохромному эффекту пика с  $\lambda_{max} \sim 450$  нм и гиперхромному эффекту пика с  $\lambda_{max} \sim 540$  нм, но не влияет на положение и интенсивность пика с  $\lambda_{max} \sim 280$  нм (кривая 2). Облучение общим белым светом в течение 5 мин способствует незначительному уменьшению интенсивности пика в УФ-области спектра и сглаживанию пика с  $\lambda_{max} \sim 450$  нм (кривая 3). Такое изменение вида спектра может свидетельствовать о взаимодействии

нейтрального красного–0 с ТББ по схеме по окислительному типу аналогично схеме (3). После введения амина к раствору нейтрального красного и ТББ он приобретает желтую окраску. В спектре поглощения при этом наблюдается гипохромный сдвиг основного пика в область 400–500 нм, а интенсивность пика  $\lambda_{max} \sim 280$  нм несколько возрастает (кривая 4). Очевидно, что в этом случае протонированная форма нейтрального красного полностью переходит в форму нейтрального красного–0. После облучения белым светом раствора, содержащего нейтральный красный, ТББ и ТБА, он практически обесцвечивается. В спектре поглощения понижается интенсивность всех пиков, а в интервале ~350–410 нм



**Рис. 4.** Зависимость  $M_n$  (а) и  $D$  (б) (мет)акриловых полимеров от конверсии. Молярное соотношение мономер : ЭБИБ : катализатор : ТБА = 100 : 1 : 0.01 : 0.5; аэробные условия. Мономер: 1 – МА, 2, 3 – н-БМА, 4 – АН; катализатор нейтральный красный (1, 3, 4) и сафранин Т (2).





**Рис. 5.** Спектры поглощения нейтрального красного (а) и сафранина Т (б) в ДМСО при облучении белым светом. а – Исходный раствор нейтрального красного (1), после добавления ТББ (2), последующего облучения в течение 5 мин (3) и после добавления ТБА (4), раствор нейтрального красного с ТББ и ТБА после облучения в течение 5 мин (5). б – Исходный раствор сафранина Т (1), после добавления  $\text{Bi}_3\text{N}$  (2), последующего облучения в течение 5 мин (3) и после добавления ТББ (4), раствор сафранина Т с ТББ и ТБА после облучения в течение 5 мин (5).

возникает плато (кривая 5). Появление сигнала в данной области может указывать на образование “полувосстановленных” форм нейтрального красного–1, нейтрального красного–2 и нейтрального красного–3 (схема (4)) [20–24]. Аналогичные изменения в спектре прослеживаются и в присутствии ММА.

Спектр поглощения сафранина Т в ДМСО характеризуется наличием трех слабо разрешенных пиков в области 450–560 нм и одним с  $\lambda_{\text{max}} \sim 280$  нм (рис. 5б, кривая 1). Введение ТБА не оказывает влияния на вид спектра (кривая 2). Однако облу-

чение раствора сафранина Т с ТБА способствует сильному гипохромному эффекту всех пиков и появлению широкой полосы поглощения в области 300–430 нм (кривая 3). Как и в случае нейтрального красного, сигнал в данной области свидетельствует об образовании “полувосстановленных” радикальных форм сафранина Т [25–27]. Добавление ТББ фактически возвращает спектру поглощения сафранина Т первоначальный вид (кривая 4). После облучения раствора сафранина Т с ТБА и ТББ наблюдается гипохромный эффект

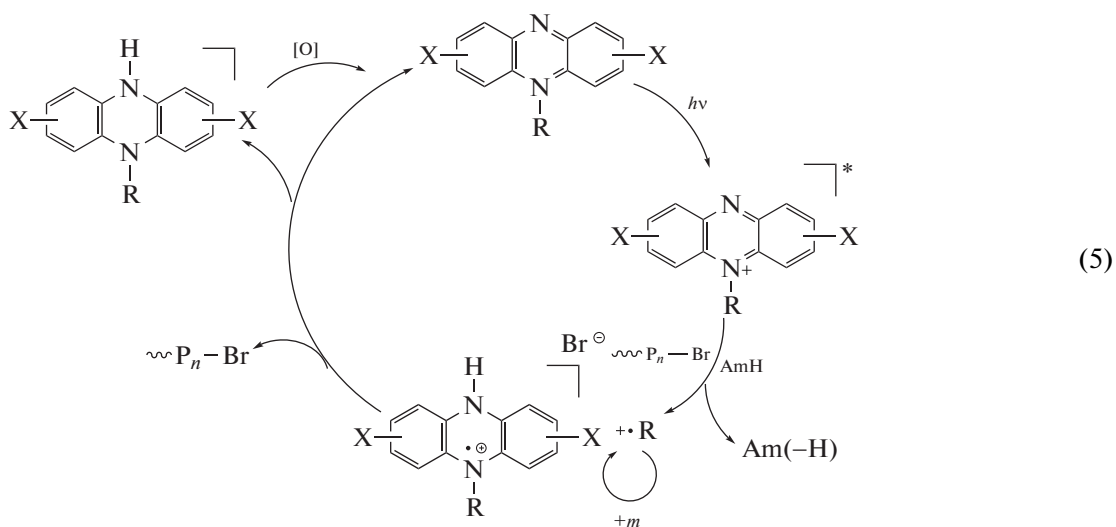
для всех полос поглощения и возвращение полосы в область 300–430 нм (кривая 5).

Таким образом, ТБА и ТББ при облучении переводят сафранин Т в “полувосстановленную” форму. После прекращения облучения спектр смеси сафранина Т с ТБА и ТББ со временем возвращается в первоначальный вид, хотя интенсивность окраски раствора понижается. Поскольку изучение спектров поглощения осуществлялось без дегазации растворов, это может указывать на то, что восстановленные и “полувосстановленные” формы без облучения окисляются до изначально катионной формы сафранина Т.

Представленные данные однозначно свидетельствуют о том, что нейтральный красный и сафранин Т в присутствии аминов различного

строения при облучении видимым светом способны взаимодействовать с броморганическими соединениями. В ряде случаев удается не только эффективно инициировать полимеризацию ММА, но и наблюдать характерные для контролируемого синтеза линейный рост  $M_n$  полимерных образцов и уменьшение дисперсности  $D$ .

В контексте анализа представленного материала можно предположить, что нейтральный красный и сафранин Т в сочетании с аминами позволяют проводить фотополимеризацию ММА согласно восстановительному механизму (см. схему (2)). Таким образом, схему взаимодействия между компонентами исследуемой каталитической системы можно представить следующим образом:



Здесь R и X – заместители, соответствующие структуре нейтрального красного или сафранина Т; AmH – ИПА или ТБА.

Под воздействием видимого света феназиновый краситель способен взаимодействовать с амином с образованием катион-радикала, который отрывает атом брома от инициатора (или полимерного радикала, содержащего галоген на конце цепи). Затем феназинильный радикал диспропорционирует до соответствующих катионных форм красителей и дигидрофеназинов, а атом брома “возвращается” к растущему радикалу. В присутствии кислорода воздуха дигидрофеназины окисляются до катионной формы и снова вовлекаются в реакцию. Относительная толерантность предложенных каталитических систем к кислороду может быть связана как с “включением” кислорода в цикл окисления/восстановления феназинового катализатора, так и с его участием в побочных радикальных процессах, протекающих в присутствии аминов [28].

Также необходимо отметить, что механизм реакции восстановления нейтрального красного или сафранина Т аминами в исследуемых условиях несомненно требует дальнейших исследований, в том числе с целью повышения эффективности каталитических систем на их основе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, феназиновые красители – нейтральный красный и сафранин Т являются перспективными фотокатализаторами радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров, которая может протекать до высоких значений конверсии за короткий промежуток времени при низкой концентрации каталитической системы. С практической точки зрения важно, что предложенные фотокатализаторы весьма эффективны даже без предварительной дегазации реакционной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00130).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corrigan N., Jung K., Moad G., Yawker G., Matyjaszewski K., Boyer C.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 111. P. 101311.
2. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // *Rus. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 231.
3. *Fors B.P., Hawker C.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 1.
4. *Romero N.A., Nicewicz D.A.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 17. P. 10075.
5. *Candish L., Collins K.D., Cook G.C., Douglas J.J., Gómez-Suárez A., Jolit A., Keess S.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 2. P. 2907.
6. *Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., Read de Alaniz J., Fors B.P., Hawker C.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 45. P. 16096.
7. *Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 6165.
8. *de Avila Gonzalves S., Rodrigues P.R., Pioli Vieira R.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. № 15. P. 2100221.
9. *Corbin D.A., Miyake G.M.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 2. P. 1830.
10. *Allushi A., Kutahya C., Aydogan C., Kreutzer J., Yilmaz G., Yagci Y.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 1. P. 1972.
11. *Kutahya C., Aykac F.S., Yilmaz G., Yagci Y.* // *Polym. Chem.* 2016. № 7. P. 6094.
12. *Pitre S.P., McTiernan C.D., Ismaili H., Scaiano J.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 36. P. 13286.
13. *Leow D.* // *Org. Lett.* 2014. V. 16. № 21. P. 5812.
14. *Aguirre-Soto A., Lim C.-H., Hwang A.T., Musgrave C.B., Stansbury J.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 20. P. 7418.
15. *Gallastegui A., Spesia M.B., dell'Erba I.E., Chesta C.A., Previtali C.M., Palacios C.M., Gomez M.L.* // *Mater. Sci. Engin. C.* 2019. V. 102. P. 896.
16. *Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D.* // *Iran. Polym. J.* 2021. V. 30. № 11. P. 1117.
17. *Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Grishin D.F.* // *Polymer Science, Series B.* 65 (3), 270 (2023).
18. *Gordon A.J., Ford R.A.* *A Handbook of Practical Data, Techniques, and References.* New York: Wiley, 1972.
19. *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis / Ed by N.P. Cheremisinoff.* Westwood: Noyes Publications, 1997.
20. *Pauliukaite R., Brett C.M.A.* // *Electroanalysis.* 2008. V. 20. № 12. P. 1275.
21. *Marks G.T., Lee E.D., Aikens D.A., Richto H.H.* // *Photochem. Photobiol.* 1984. V. 39. № 3. P. 323.
22. *Azarian A.N., Berchmans S., Yegnaraman V.* // *Bull. Electrochem.* 1998. V. 14. № 10. P. 309.
23. *Singh' M.K., Pal' H., Bhasikuttan A.C., Sapre A.V.* // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 69. № 5. P. 529.
24. *Encinas M.V., Previtali C.M., Bertolotti S.G., Neumann M.G.* // *Photochem. Photobiol.* 1995. V. 62. № 1. P. 65.
25. *Porcal G.V., Arbeloa E.M., Chesta C.A., Bertolotti S.G., Previtali C.M.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2013. V. 257. № 1. P. 60.
26. *Chew V.S.F., Bolton J.R., Brown R.G., Porter G.* // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 15. P. 1909.
27. *Baumgartner C.E., Richtol H., Aiken D.A.* // *Photochem. Photobiol.* 1981. V. 34. P. 17.
28. *Sirovatka Padon K., Scranton A.B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 3336.