

УДК 541.64:542.952

## СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА<sup>1</sup>

© 2005 г. Ю. А. Кабачий, С. Ю. Кочев, П. М. Валецкий

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.09.2004 г.  
Принята в печать 17.05.2005 г.

Различными методами синтезирован ряд олигомеров, таких как полиметилен, полизобутилен-блок-полистирол, ПЭО, ПЭГ и ПВДФ с активными концевыми атомами хлора и брома. Используя их как макроинициаторы, методом радикальной полимеризации с переносом атома получены амифильные ди- и триблок-сополимеры перечисленных олигомеров с поли-4-винилпиридином и поли-2-диметиламиноэтилакрилатом.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы контролируемая “живая” радикальная полимеризация дополнила “живую” анионную и катионную полимеризацию в синтезе полиолефинов и сополимеров определенного состава и архитектуры [1–3]. Контролируемая радикальная полимеризация обладает всеми достоинствами свободнорадикальной полимеризации и позволяет при использовании простого аппаратурного оформления получать разнообразные блок-сополимеры, включая амифильные, способные структурироваться как в твердом состоянии (микросегрегация на фазы), так и в растворе (блок-сополимерные мицеллы). Метод получения устойчивых коллоидных растворов наноразмерных частиц металлов в таких мицеллах [4–6] очень удобен, но требует присутствия способных к координации с солями металлов аминогрупп в лиофобном блоке. В то же время цена получаемых до последнего времени методами анионной полимеризации аминосодержащих блок-сополимеров обычно очень высокая. Поэтому главная цель настоящей работы – исследование возможности синтеза амифильных блок-сополимеров, содержащих аминогруппы в лиофобном блоке и пригодных для получения мицеллярных структур, как в органических, так и водных средах. Для достижения указанной цели был использован метод

радикальной полимеризации с переносом атома и доступные аминосодержащие мономеры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

2-Хлоропропионилхлорид (**ХПХ**, “Aldrich”, чистота 97%), α-бромизобутирилбромид (**БИБ**, “Fluka”, ≥97%), изобутилен (“Aldrich”), триэтиламин (“Fluka”, >99.5%), 1,1,4,7,10,10-гексаметилтриэтилентетрамин (**ГТА**, “Aldrich”, 97%), 2,6-ди-трет-бутилпиридин (“Aldrich”, 97%), 1 М  $TiCl_4$  в дихлорометане (“Aldrich”),  $CuCl$  (“Aldrich”, 98%), винилиденфторид и цетиловый спирт (“Merck”) использовали без дополнительной очистки.

#### Основные методики

$CH_2Cl_2$ , изопропанол и анизол (“Aldrich”) перегоняли над  $CaH_2$ . Толуол держали над  $CaCl_2$ , и перегоняли; ТГФ выдерживали над  $KOH$  и перегоняли с  $LiAlH_4$ ; ацетон кипятили с обратным ходильником над  $P_2O_5$  и перегоняли.  $CHCl_3$  промывали водой, сушили над  $CaCl_2$  и перегоняли над  $P_2O_5$ . Все растворители перегоняли и хранили под  $Ar$ . Перекись бензоила очищали перекристаллизацией из метанола.

4-Винилпиридин (“Aldrich”), стирол (“Aldrich”, 99%) и 2-(диметиламино)этилметакрилат (**ДАЭМ**, “Aldrich”, 98%) интенсивно перемешивали с небольшим количеством  $CaH_2$  при 40°C в течение 1–2 ч. Затем, дав отстояться осадку гидрида, де-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32928 и 02-03-32613).

E-mail: kochew@ineos.ac.ru (Кочев Сергей Юрьевич).

кантировали мономер в прибор для перегонки в вакууме, дегазировали трехкратным циклом замораживание–размораживание и перегоняли в пробирку Шленка. Пробирку, заполненную аргоном, хранили в морозильной камере холодильника.

*Tris-2-диметиламиноэтиламин (ТДА)* получали в соответствии с работой [7].

**Модификация цетилового спирта 2-хлоропропионатными группами.** К раствору 7 г (28.9 ммоля) цетилового спирта и 5 мл (36.1 ммоля) триэтиламина в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0°C добавляли при перемешивании магнитной мешалкой с помощью капельной воронки раствор 3.5 мл (36.1 ммоля) ХПХ в 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Смесь оставляли нагреваться до комнатной температуры и выдерживали 23 ч, затем фильтровали на фильтре Шотта и промывали фильтрат на делительной воронке 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 раза 60 мл 5%-ного водного раствора  $\text{NaHCO}_3$ , 2 раза 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , отгоняли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при пониженном давлении и выдерживали под вакуумом ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) при 45°C 3.5 ч. Получили 9.35 г гексадецилхлоропропионата (Ia),  $d = 0.949 \pm 0.002/16.3^\circ\text{C}$  (г/мл), ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.д.: 0.88 (т, 3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (м, 2Н,  $\text{CH}_2$ ), 1.68 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.69 (м, 3Н,  $\text{CHClCH}_3$ ), 4.16 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.38 (к, Н,  $\text{CHCl}$ ).

**Синтез гексадецил-2-(поли-4-винилпиридин)хлорид-пропионата (IIa).** В продутую аргоном пробирку Шленка загружали 10 мг (0.1 ммоля)  $\text{CuCl}$ , 1.08 мл (1.057 г, 10.5 ммоля) 4-винилпирицина, 27 мкл (23 мг, 0.1 ммоля) ТДА, 0.7 мл изопропанола. Содержимое пробирки дегазировали трехкратным циклом замораживания–размораживания в вакууме. Затем при перемешивании шприцем загружали соединение Ia и помещали в баню 50°C на 5 ч. Продукт растворяли в ТГФ и определяли методом ГЖХ конверсию винилпирицина (92%). Раствор фильтровали через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , упаривали на роторном испарителе до суха, растворяли в 5 мл ТГФ и высаждали в 50 мл гексана. Осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали небольшим количеством гексана и сушили под вакуумом (1 мм рт. ст.) при 50°C 3 ч. Получили 1.06 г соединения IIa (76%).

**Модификация цетилового спирта 1-бромоизобутиратными группами.** К раствору 7 г (28.9 ммоля) цетилового спирта и 5 мл (36.1 ммоля) триэтиламина в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 0°C добавляли при перемешивании магнитной мешалкой по каплям в течение 30 мин раствор 4.5 мл (36.1 ммоля) БИБ в 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Смесь оставляли нагреваться до комнатной температуры и выдерживали 24 ч, затем фильтровали на фильтре Шотта и промывали фильтрат на делительной воронке 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 раза 50 мл 5%-ного водного раствора  $\text{NaHCO}_3$ , 2 раза 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; сушили, выдерживая над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Отгоняли  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при пониженном давлении, пропускали продукт через колонку с силикагелем (100/160, 80 г, длина колонки 24 см, смесь гексана с 2% ТГФ). Раствор упаривали и выдерживали под вакуумом (1 мм рт. ст.) при 40°C 3 ч. Получили 9.2 г гексадецилбромоизобутирата (Ib). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.д.: 0.88 (т, 3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (м, 2Н,  $\text{CH}_2$ ), 1.68 (м, 2Н,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (с, 3Н,  $\text{CH}_3$ ), 4.16 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) (рис. 1а).

**Синтез гексадецил- $\alpha$ -(полидиметиламино-этилметакрилат)бромоизобутирата (IIb).** В предварительно промытую аргоном пробирку Шленка загружали 17.9 мг (0.125 ммоля)  $\text{CuBr}$ , 34 мкл (28.8 мг, 0.125 ммоля) ГТА и 1.05 мл (0.98 г, 6.23 ммоля) ДАЭМ. Содержимое пробирки дегазировали трехкратным циклом замораживание–размораживание в вакууме, затем перемешивали при комнатной температуре 45–50 мин, добавляли соединение Ib, перемешивали еще 10 мин при комнатной температуре и 4 ч при 60°C в бане; растворяли в ТГФ и методом ГЖХ определяли конверсию ДАЭМ (73%). Смесь фильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , упаривали ТГФ под вакуумом и выдерживали в вакууме 1 мм рт. ст. при 70°C 4 ч для удаления непрореагированного ДАЭМ. Получили 1.39 г (95%) соединения IIb. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.д.: 0.86 (3Н,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 1.02 (3Н,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.23 (2Н,  $\text{CH}_2$ ), 1.80–1.89 (2Н,  $\text{CH}_2\text{C}$ ), 1.90 (3Н,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 2.26 (3Н,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.54 (2Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.04, 4.14 (2Н,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

**Получение полизобутилен-блок-полистирола (III).** Синтез проводили по измененной методике [8] в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором, трубками ввода и вывода аргона и трубкой ввода изобутилена под слой жидкости. К смеси 25 мл гексана и 21 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , охлажденной до  $-78^\circ\text{C}$ , добавляли 6.9 мл изобутилена ( $-70^\circ\text{C}$ , 4.8 г, 85.4 ммоля), кол-

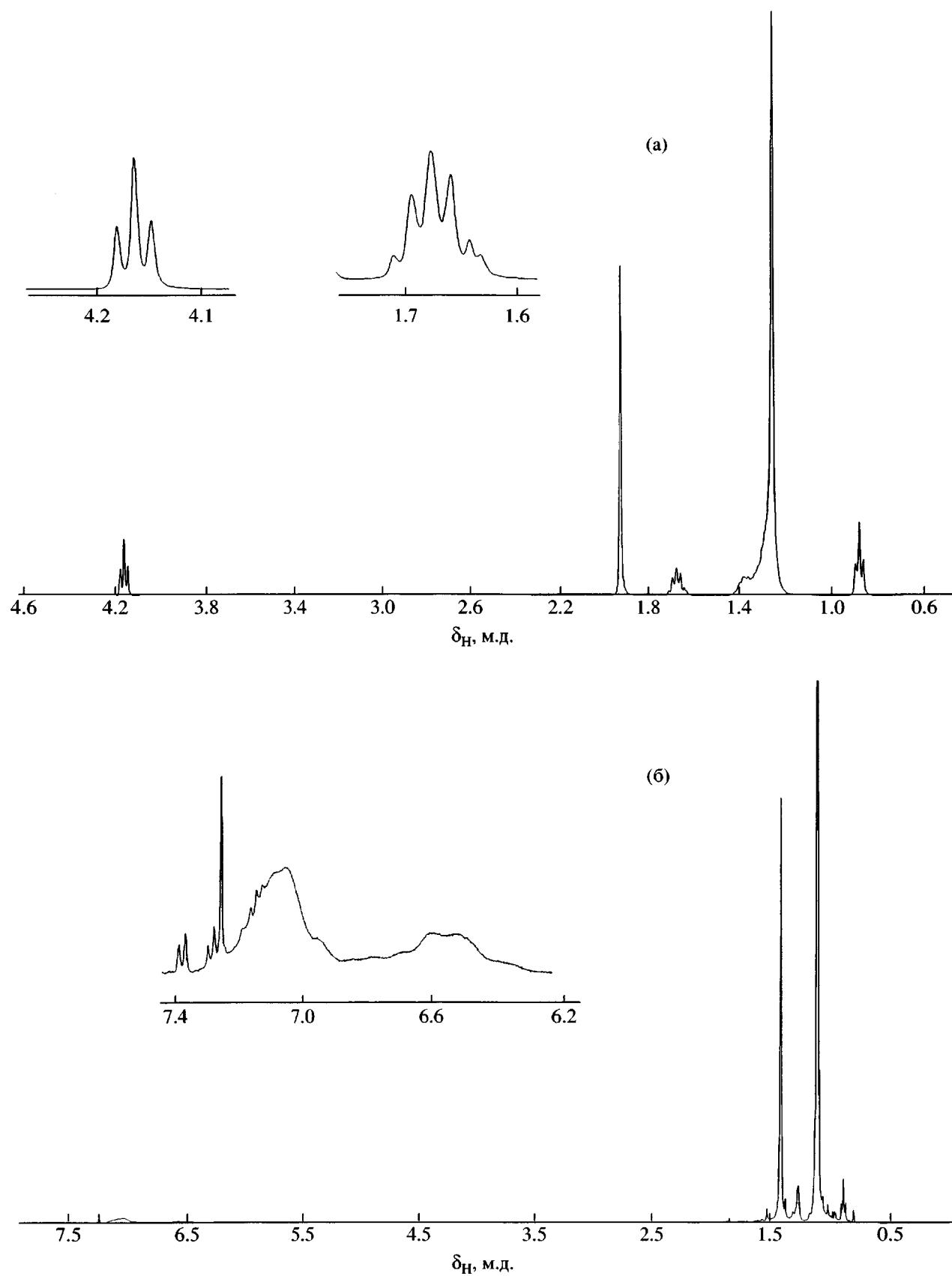


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  гексадецил-2-бромизобутират (а), полизобутилен-блок-полистирола (б), ПЭО-2-хлоропропионата (в) и блок-сополимера ПВП-блок-ПЭГ-блок-ПВП (г). Спектры сняты в  $\text{CDCl}_3$ .

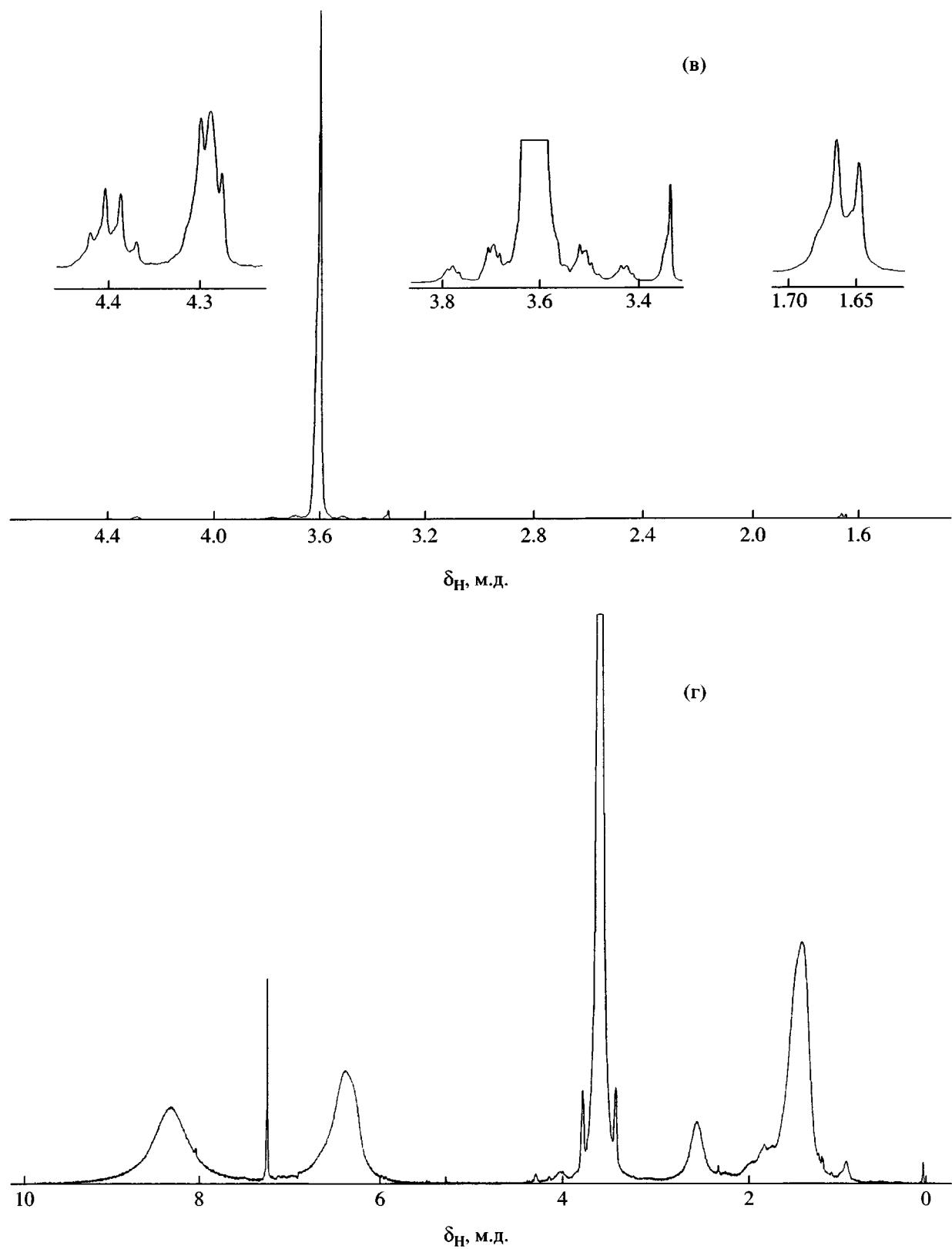


Рис. 1. Окончание.

бу закрывали насухо. Загружали 180 мкл (0.135 г, 0.8 ммоля) 2,6-ди-*трет*-бутилпирицина, 86 мкл (88 мг, 0.57 ммоля) ХПХ, 4.0 мл 1 М  $\text{TiCl}_4$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (~4.0 ммоля), перемешивали 3 ч при  $-78^\circ\text{C}$ . Затем добавляли в колбу 1.0 мл (0.909 г, 8.7 ммоля) стирола и перемешивали еще 1 ч. Вводили 1 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , спустя 5 мин, добавляли 1 мл метанола и нагревали до комнатной температуры; промывали в делительной воронке разбавленной  $\text{HCl}$  и водой, сушили  $\text{CaCl}_2$ . Раствор упаривали под вакуумом при температуре  $<30^\circ\text{C}$ , сушили  $30^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст. 1 ч. Получили 5.64 г (99%) сополимера III с  $M_n = 12.2 \times 10^3$  (ГПХ, датчик УФ) и соотношением степеней полимеризации блоков ПС и ПИБ, равным 0.1 (ЯМР  $^1\text{H}$ , рис. 1б).

**Синтез полизобутилен-блок-полистирол-блок-поли-4-винилпирицина (IIIa).** Синтез проводили в пробирке Шленка, снабженной магнитной мешалкой, в среде аргона. К дегазированному раствору 0.82 г ( $6.72 \times 10^{-5}$  моля) сополимера III в 0.70 мл толуола добавляли 0.70 мл изопропанола, 0.82 г ( $7.80 \times 10^{-3}$  моля) 4-винилпирицина и 0.031 г ( $1.34 \times 10^{-4}$  моля) ТДА. Содержимое сосуда Шленка дегазировали трехкратным циклом замораживание–размораживание, добавляли 0.014 г ( $1.41 \times 10^{-4}$  моля)  $\text{CuCl}$  и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Затем нагревали 20 ч при  $52^\circ\text{C}$  и 6 ч при  $75^\circ\text{C}$ . Реакционную массу растворяли в 25 мл ТГФ и определяли конверсию 4-винилпирицина (91%) с помощью газовой хроматографии. Раствор пропускали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для удаления катализатора, упаривали и сушили от следов растворителей и мономера в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. 10 ч при комнатной температуре и 2 ч при  $50^\circ\text{C}$ . Получили 1.57 г (96%) сополимера IIIa. Среднечисленная степень полимеризации блока ПВП около 100 (ЯМР  $^1\text{H}$ ).

**Синтез полизобутилен-блок-полистирол-блок-полидиметиламиноэтилметакрилата (IIIb).** При получении сополимеров с полидиметиламиноэтилметакрилатом использовали данные работы [9]. Синтез проводили в пробирке Шленка, снабженной магнитной мешалкой, в среде аргона. К дегазированному раствору 0.465 г (0.0312 ммоля) сополимера III в 660 мкл анизола добавляли 736 мкл (687 мг, 4.37 ммоля) ДАЭМ, 17.0 мкл (14.4 мг, 0.0624 ммоля) ГТА. Содержимое сосуда Шленка дегазировали двукратным циклом замо-

раживание–размораживанием в вакууме, загружали 6.5 мг (0.0655 ммоля)  $\text{CuCl}$ , нагревали 5 ч 20 мин при  $57^\circ\text{C}$  и 8 ч 15 мин при  $75^\circ\text{C}$ . Реакционную массу растворяли в 12.3 мл ТГФ и определяли конверсию ДАЭМ (92%) с помощью газовой хроматографии. Раствор фильтровали через слой 3.5 см окиси алюминия для удаления катализатора, упаривали и сушили 3 ч от следов растворителей и мономера в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) при  $50^\circ\text{C}$ . Получили 1.09 г (95%) сополимера IIIb. Среднечисленная степень полимеризации блока ПДАЭМ около 140 (ЯМР  $^1\text{H}$ ).

**Обезвоживание ПЭО и ПЭГ.** Монометиловый эфир полиэтиленгликоля (ПЭО-2000, "Aldrich") и полиэтиленгликоль (ПЭГ 12000, "Aldrich") обезвоживали, отгоняя воду в виде азеотропной смеси с толуолом. Для этого из смеси ПЭО и толуола, полученной из расчета 7 мл толуола на 1 г ПЭО, отгоняли толуол до температуры  $125\text{--}130^\circ\text{C}$  (в бане), затем подключали водоструйный насос через  $\text{CaCl}_2$ -патрон и отгоняли толуол при  $110^\circ\text{C}$ , постепенно уменьшая давление до 25–30 мм рт. ст. После отгонки всего толуола подключали колбу к масляному насосу и сушили 1 ч при  $65^\circ\text{C}$ . Храстили ПЭО под  $\text{Ar}$ . Аналогично обезвоживали ПЭГ.

**Синтез ПЭО и ПЭГ с 2-хлорпропионатными концевыми группами (соответственно IVa и ПЭГ-XP).** Соединение IVa и ПЭГ-XP получали обработкой ПЭО и ПЭГ, обезвоженных как описано выше, ХПХ по методике [10] (ЯМР  $^1\text{H}$ , рис. 1в).

**Получение ПЭО с 2-бромизобутиратными концевыми группами (IVb).** В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную магнитной мешалкой и капельной воронкой, загружали 10 г (5.0 ммолей) обезвоженного ПЭО-2000, 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и перемешивали до растворения. После чего добавляли 2.8 мл (2.024 г, 20 ммолей) триэтиламина. При температуре  $0^\circ\text{C}$  и перемешивании по каплям добавляли смесь 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 2.5 мл (4.5 г, 0.02 моля) БИБ. Смесь нагревали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Упаривали при пониженном давлении без нагревания до объема 40–50 мл, выпавший осадок отделяли на пористом фильтре и промывали небольшим количеством  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Продукт высаждали из фильтрата в охлажденный серный эфир, отделяли фильтрованием, сушили в вакууме, перекристаллизовывали из 30 мл абсолютного этанола. Осадок отделяли на

пористом фильтре, промывали небольшой порцией холодного серного эфира и сушили под вакуумом. Выход соединения IVб составил 8.53 г (79%). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.д.: 1.92 (с, 3Н,  $\text{BrCCCH}_3$ ), 3.36 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 3.62 (м, 2Н,  $\text{CH}_2$ ), 4.31 (т,  $\text{CH}_2\text{OCO}$ ).

**Синтез ПЭО-блок-ПВП (Va).** При получении сополимеров с поли-4-винилпиридином использовались данные работы [11]. В типичном эксперименте в промытую аргоном пробирку Шленка с магнитной мешалкой загружали 0.107 г (1.08 ммоля)  $\text{CuCl}$ , 9.6 мл изопропанола, 4.54 г (43.2 ммоля) 4-винилпиридина, 0.249 г (1.08 ммоля) ТДА, дегазировали трехкратным циклом замораживание–размораживание и перемешивали до растворения  $\text{CuCl}$ . Затем в токе аргона добавляли дегазированный в пробирке Шленка 2.88 г (1.44 ммоля) соединения IVa при 40°C и интенсивном перемешивании. Гомогенную смесь помещали в баню с температурой 50°C, перемешивали 8 ч (после 2–3 ч перемешивание прекращали из-за большой вязкости) и оставляли на ночь при комнатной температуре. После этого содержимое пробирки растворяли в 50 мл ТГФ и определяли конверсию 4-винилпиридина (95%). Раствор фильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (для удаления комплекса меди), упаривали ТГФ до объема ~20 мл и высаждали в серный эфир. Сушили в вакууме при 40°C 5 ч. Получили 5.6 г (76%) соединения Va. Среднечисленную степень полимеризации блоков ПВП определяли исходя из степени полимеризации ПЭО (45) и данных ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ). В данном случае она равна 29.

**Получение ПЭО-блок-ПДАЭМ (Vб).** При синтезе сополимеров с ПДАЭМ использовали данные работы [9]. В продутую аргоном пробирку Шленка с магнитной мешалкой загружали 3 мл анизола, 3.5 мг (0.035 ммоля)  $\text{CuCl}_2$ , 136 мкл (115.5 мг, 0.5 ммоля) ГТА, 1 г (0.5 ммоля) соединения IVa и перемешивали. Загружали 843 мкл (786 мг, 5 ммолей) ДАЭМ и дегазировали двукратным циклом замораживание–размораживание в вакууме.Добавляли 0.049 г (0.5 ммоля)  $\text{CuCl}$  в токе аргона и перемешивали 10 мин при комнатной температуре до растворения  $\text{CuCl}$ . Смесь помещали в баню с температурой 70°C и перемешивали 4 ч. Затем реакционную массу растворяли в 3 мл ТГФ и определяли конверсию ДАЭМ (77%) с помощью газовой хроматографии. Раствор филь-

тровали через слой окиси алюминия для удаления катализатора, упаривали избыток растворителя и высаждали в гексан. Сушили в вакууме при комнатной температуре. Получили 1.63 г (91%) соединения Vb.

**Синтез блок-сополимера ПВП-блок-ПЭГ-блок-ПВП (VI).** В типичном эксперименте в промытую аргоном пробирку Шленка с магнитной мешалкой загружали 2.4 г (0.40 ммоля) ПЭГ-ХП, по 2 мл изопропанола и толуола и нагревали до 50°C при перемешивании до образования раствора. Раствор дегазировали двукратным циклом замораживание–размораживание в вакууме. В другую промытую аргоном пробирку Шленка с магнитной мешалкой в токе аргона с помощью промытого аргоном шприца загружали 42 мг (0.42 ммоля)  $\text{CuCl}$ , 1.68 г (16.00 ммоля) 4-винилпиридина, 92.2 мг (0.40 ммоля) ТДА и перемешивали при комнатной температуре до растворения  $\text{CuCl}$ . Полученный раствор с помощью дегазированного шприца добавляли в токе аргона к нагретому до 40°C раствору ПЭГ-ХП при интенсивном перемешивании. Полученную смесь перемешивали при 52°C в течение 8.5 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. После этого содержимое пробирки растворяли в 50 мл ТГФ и определяли конверсию 4-винилпиридина (86%). Раствор фильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (для удаления комплекса меди), упаривали ТГФ до объема ~20 мл и высаждали в серный эфир. Сушили в вакууме при 40°C 5 ч. Получили 3.15 г (78%) соединения VI. Среднечисленная степень полимеризации блоков ПВП равна 28, исходя из степени полимеризации ПЭГ (272) и данных ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 1г).

**Теломеризация винилиденфторида с хлороформом.** В промытый аргоном автоклав емкостью 50 мл загружали 202 мг (0.834 ммоля) перекись бензоила и 29.8 г (0.25 моля) хлороформа. Автоклав закрывали, замораживали жидким азотом, вакуумировали и заполняли 5.34 г (83.4 ммоля) винилиденфторида из предварительно взвешенной камеры. Заполненный автоклав нагревали 6 ч при 90°C. Затем автоклав охлаждали до 0°C, подключали камеру и собирали непреагировавший винилиденфторид (2.2 г, конверсия 58%). Полимер растворяли в ацетоне, фильтровали через слой окиси алюминия и высаждали в гексан. Получили 2.48 г поливинилиденфторида (VII) в виде белого порошка со среднечисленной степенью полимеризации  $n = 15$  и соответственно

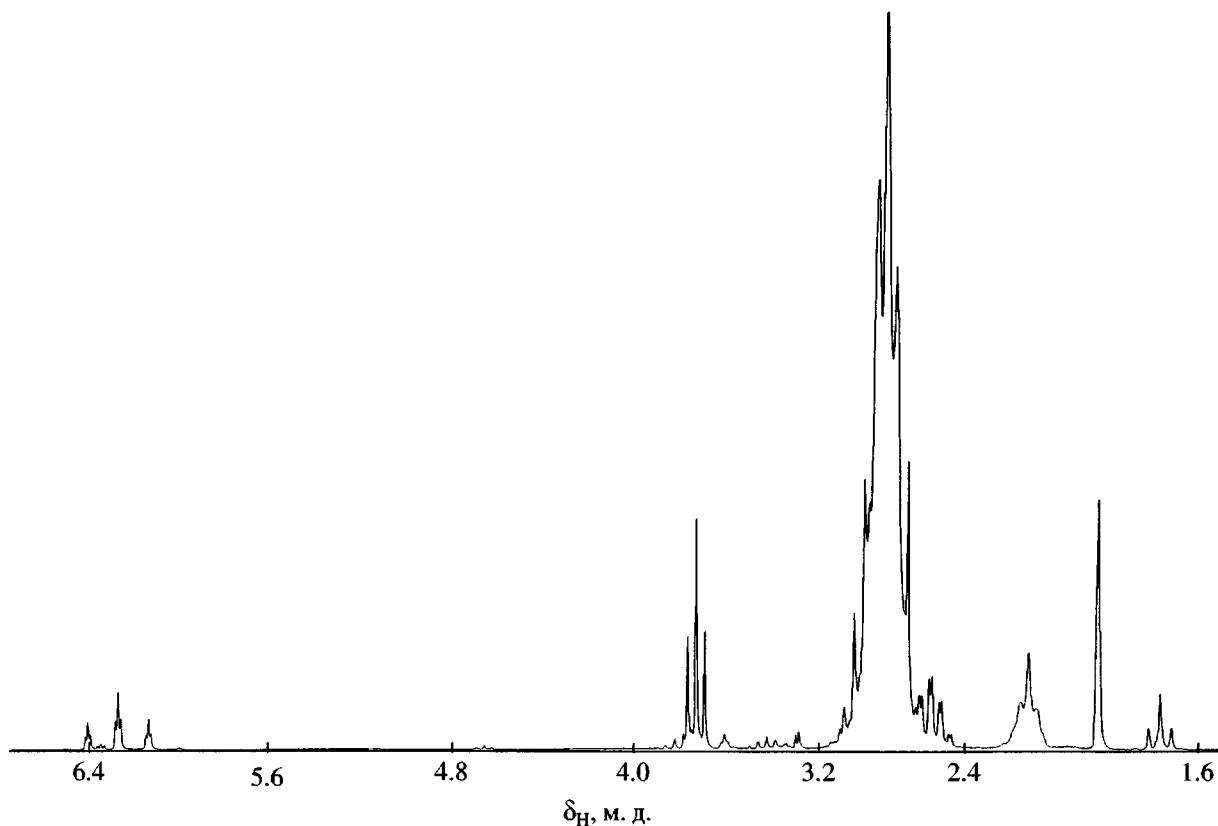


Рис. 2. Спектр  $H^1$  ЯМР поливинилиденфторида в ацетоне- $d_6$ .

$M_n = 1080$ , ЯМР  $^1H$  (ацетон- $d_6$ ):  $\delta$ , м.д.: 1.78 (т, 3Н,  $CH_3CF_2$ ), 2.33 (т, 2Н,  $CF_2CH_2CH_2CF_2$ ), 2.93 (м, 2Н,  $CH_2CF_2$ ), 3.74 (т, 2Н,  $CF_2CH_2CCl_3$ ), 6.14–6.42 (м, Н,  $HCF_2CH_2$ ) (рис. 2).

**Получение поливинилиденфторид-блок-поли-4-винилпиридина (VIII).** В промытую аргоном пробирку Шленка, снабженную магнитной мешалкой, загружали последовательно 1.0 г (0.926 ммоля) ПВДФ, 1.62 г (15.4 ммоля) 4-винилпиридина, 0.9 мл ацетона, 0.9 мл изопропанола, 213 мг (0.926 ммоля) ТДА и 91.7 мг (0.926 ммоля) CuCl. Пробирку герметизировали, дегазировали трехкратным циклом замораживание–размораживание и заполняли аргоном. Содержимое пробирки перемешивали 10 мин при комнатной температуре и 17 ч при 52°C. Затем растворяли в 25 мл ТГФ, определяли с помощью ГЖХ концентрацию и соответственно конверсию 4-винилпиридина, которая составила 99.5%. Раствор полимера фильтровали через слой (12 см)  $Al_2O_3$ , упаривали до объема около 10 мл и высаждали в 50 мл гексана. Сушили 2 ч под вакуумом (1 мм рт. ст.) при 40°C. Получили 2.28 г (87%) блок-сополимера VIII.

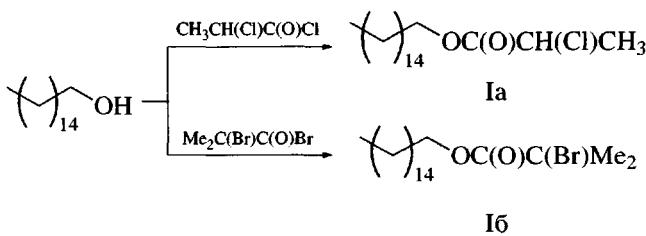
#### Методы исследования

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker” с рабочей частотой 400.13 МГц по ядрам  $^1H$  и 376.6 МГц по ядрам  $^{19}F$ . В качестве растворителя использовали  $CDCl_3$  или ацетон- $d_6$ . Конверсию мономеров определяли методом ГЖХ. Анализ проводили на хроматографе Хром-5, снабженном 2 м колонкой, заполненной 3% SP-2100 на Chromaton N-Super 0.16–1.2 мм. Толуол использовали как внутренний стандарт. ММ и MMP оценивали методом ГПХ на хроматографе “Waters” с насосом M600, с УФ- и рефрактометрическим детекторами M484 и двумя колонками Ultrastyragel Linear в ТГФ. Калибровку проводили, используя ПС-стандарт.

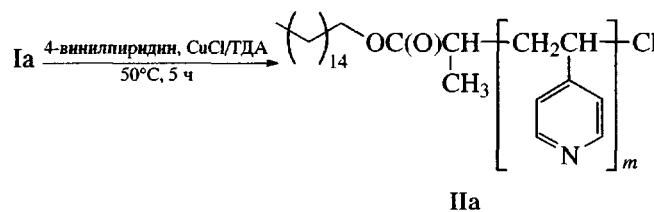
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез амфи菲尔ных блок-сополимеров осуществляли по обычно используемой для подобных синтезов схеме [12], используя один из блоков как макроинициатор радикальной полимеризации с переносом атома. Для этого концевую

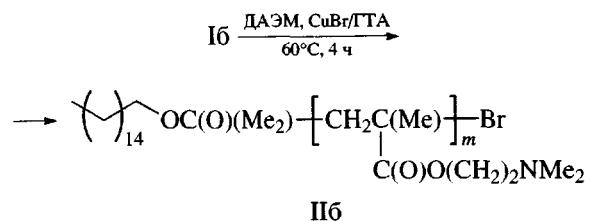
группу блока модифицировали таким образом, чтобы получить активный атом галогена. Гексадецил-2-(поли-4-винилпиридин)хлоридпропионат (Ia) и гексадецил- $\alpha$ -(полидиметиламиноэтилметакрилат)бромоизобутират (IIb) синтезировали в две стадии на основе доступного и хорошо растворимого в простых углеводородах гексадецилового спирта. На первой стадии обработкой 25%-ным избытком ХПХ или БИБ в присутствии триэтиламина при 0°C были получены соответствующие производные Ia и IIb.



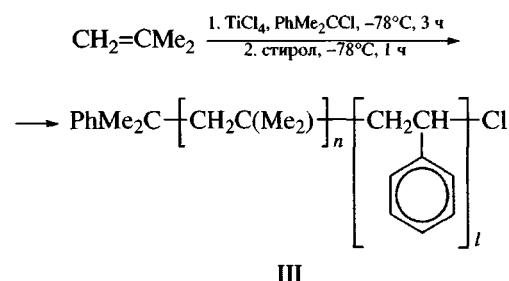
Полноту превращения контролировали по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 1а). Далее, используя соединение Ia как макроинициатор радикальной полимеризации с переносом атома 4-винилпиридины, был синтезирован сополимер IIIa



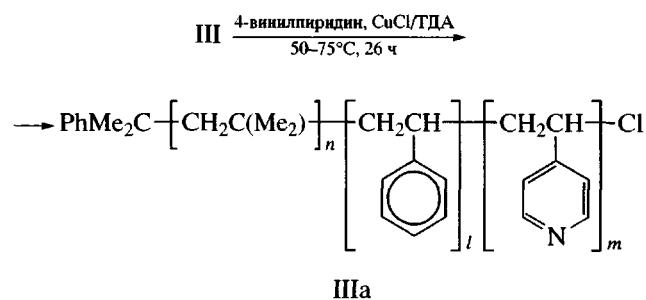
Конверсия мономера составила около 92% (здесь и далее по данным ГЖХ) при использовании ТДА в качестве лиганда хлорида меди(I). Ввиду высокой склонности таких сополимеров к образованию в растворах ассоциатов (мицелл) получить надежные данные о молекулярно-массовых характеристиках методами светорассеяния и ГПХ нам не удалось. Поэтому среднечисленную степень полимеризации аминосодержащих (лиофобных) блоков мы определяли исходя из молекулярной массы лиофильных блоков и данных ЯМР  $^1\text{H}$ . Было получено несколько образцов, которые по данным ЯМР  $^1\text{H}$  имели среднечисленную степень полимеризации винилпиридинового блока с  $m = 4-10$ . Инициируемой с помощью соединения Ia полимеризацией ДАЭМ с конверсией последнего 73-81% были получены сополимеры IIb также с  $m = 4-10$  (ЯМР).



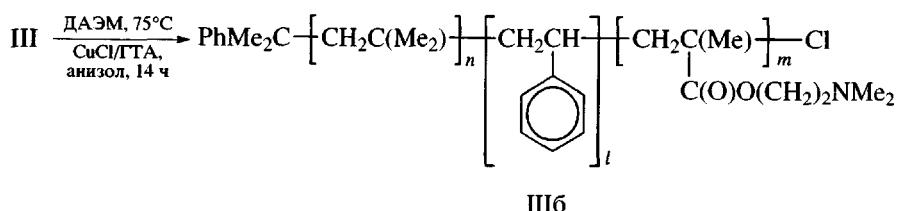
Блок-сополимер III был получен по несколько модифицированной методике [8] карбокатионной полимеризацией, инициируемой 2-фенил-2-хлорпропаном, в две стадии без выделения промежуточного продукта с выходом более 99% (спектр ЯМР приведен на рис. 1б):



Полимер имел  $M_n = 10500-14900$  (по данным ГПХ), полидисперсность  $M_w/M_n = 1.3-1.5$ ,  $n = 150-220$  и  $l = 15-22$ . Небольшой блок ПС нам понадобился для того, чтобы получить  $\alpha$ -хлорфенилалкильные концевые группы, активные также и в радикальной полимеризации с переносом атома [8]. С использованием соединения III как макромолекулярного инициатора полимеризации 4-винилпиридинина в смеси толуол–изопропанол синтезирован триблок-сополимер IIIa.

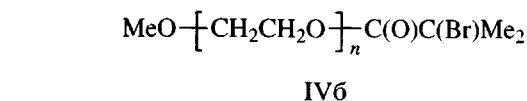
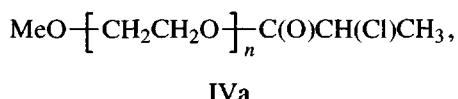


Конверсия 4-винилпиридинина составила 91%, а степень полимеризации блока ПВП  $m = 100$  (по данным ЯМР). Концевые группы блок-сополимера III, как оказалось, достаточно активны для инициирования полимеризации ДАЭМ:

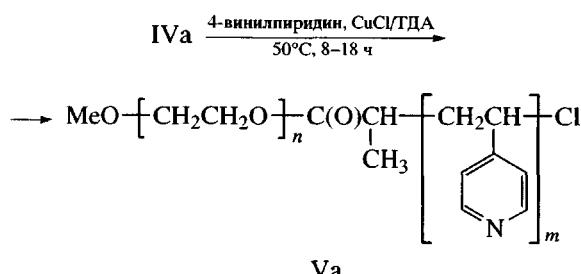


Конверсия мономера составила 86%. Полимер имел  $n = 220$ ,  $l = 22$  (ГПХ и ЯМР) и  $m = 130$  (ЯМР). Благодаря хорошей растворимости и отсутствию склонности к кристаллизации ПИБ-блока, все полученные триблок-сополимеры давали устойчивые коллоидные (мицеллярные) растворы в простых углеводородах.

Для получения полимерных комплексов солей благородных металлов в водных средах чаще всего применяют блок-сополимеры с полиэтиленоксидным гидрофильным блоком [6]. На начальной стадии гидроксильная группа ПЭО с  $M_n = 2000$  и  $n = 272$  (по данным ГПХ), была модифицирована по несколько видоизмененной методике [10], обработкой 2–5-кратным избытком ХПХ или БИБ и получены соответствующие производные IVa и IVб:

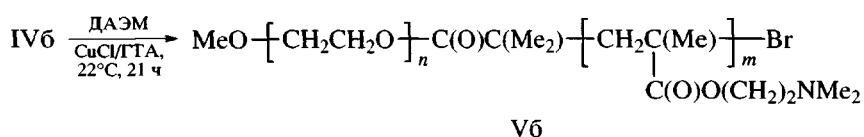


Далее полимеризацией 4-винилпиридина с макроинициатором IVa в изопропаноле синтезирован блок-сополимер Vа:



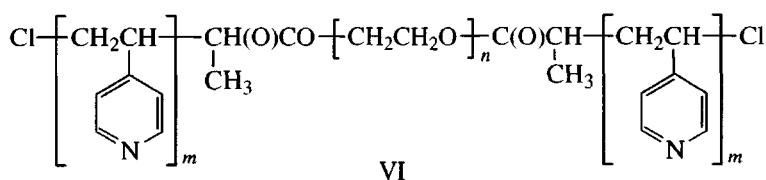
Конверсия мономера составила 95–99%, степень полимеризации поли-4-винилпиридина  $m = 30–31$  (ЯМР).

Полимеризацией ДАЭМ с макроинициатором IVб в метаноле синтезирован сополимер Vб:



Конверсия мономера составила 95–97%. Были получены образцы со степенью полимеризации ПДАЭМ блока  $m = 10$  и 34 (ЯМР). Аналогичным

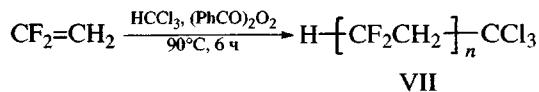
образом из полиэтиленгликоля с  $M_n = 12000$  и 4-винилпиридина в две стадии получен триблок-сополимер:



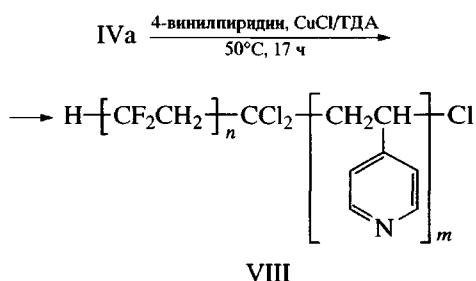
За 6–9 ч конверсия мономера составила 67–86%. Структура сополимера охарактеризована спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H (рис. 1г), степень полимеризации  $m = 24–30$ .

Matyjaszewsky с сотрудниками [13] было показано, что трихлорметильная группа обладает достаточной активностью для восстановления ее до радикала комплексами меди(I). Им был получен

ряд блок-сополимеров ПС и акрилатов с теломерами винилиденфторида и хлороформа



Теломеры интересны тем, что их дегидрофотированием можно получить блоки с повышенной электропроводностью вследствие образования сопряженных кратных связей. Теломер VII синтезирован нами теломеризацией винилиденфторида и хлороформа в соотношении 1:3, инициируемой 1 мол. % перекиси бензоила с выходом 58%. По данным ЯМР (рис. 2) теломер имел  $M_n = 1080$ , что соответствует  $n = 15$ .



Далее полимеризацией 4-винилпиридина, инициируемой соединением VII в мягких условиях, были получены блок-сополимеры VIII с выходом (по конверсии мономера) 82–99% и степенью полимеризации блока ПВП  $m = 7$ –15. Судя по отсутствию существенных изменений в спектрах ЯМР (за исключением сигналов трихлорметильных групп), структура поливинилиденфторидного блока в процессе синтеза изменений не претерпела.

Приведенные данные показывают, что методом радикальной полимеризации с переносом атома можно синтезировать амфи菲尔ные блок-

сополимеры, содержащие 2-пиридили- или 2-(диметиламино)этильные группы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matyjaszewsky K. // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1998. V. 685. P. 258.
2. Matyjaszewsky K. // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 2000. V. 768. P. 108.
3. Королев Г. В., Марченко А. П. // Успехи химии. 2000. Т. 69 № 5. С. 447.
4. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 542.
5. Bronstein L.M., Seregina M.V., Platonova O.A., Kabachii Yu.A., Chernyshov D.M., Ezernitskaya M.G., Dubrovina L.V., Bragina T.P., Valetsky P.M. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 7. P. 1357.
6. Дубровина Л.В., Тимофеева Г.И., Бронштейн Л.М., Чернышов Д.А., Брагина Т.П., Валецкий П.М., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 870.
7. Ciampolini M., Nardi N. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 41.
8. Xia J., Zhang X., Matyjaszewsky K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3531.
9. Zhang X., Xia J., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 15. P. 5167.
10. Jankova K., Chen X., Kops J., Batsberg W. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 538.
11. Xia J., Zhang K., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3531.
12. Patten T., Matyjaszewsky K. // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. № 10. P. 895.
13. Destarac M., Matyjaszewsky K., Silverman E. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4613.

## Synthesis of Amino-Containing Block Copolymers by Atom-Transfer Radical Polymerization

Yu. A. Kabachii, S. Yu. Kochev, and P. M. Valetskii

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—A number of oligomers, such as polymethylene, polyisobutylene-block-polystyrene, poly(ethylene oxide) (PEO), poly(ethylene glycol) (PEG), and poly(vinylidene fluoride) (PVF) containing chlorine and bromine active atoms at chain ends, were synthesized by various methods. Using these oligomers as macroinitiators, their amphiphilic di- and triblock copolymers with poly(2-vinylpyridine) and poly(2-dimethylaminoethyl acrylate) were prepared by atom-transfer radical polymerization.