

УДК 541.64:547.279.542.952

ДИТИОЭФИРЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

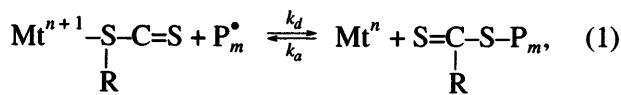
© 2006 г. Ю. А. Кабачий, С. Ю. Кочев, П. М. Валецкий

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

Поступила в редакцию 24.05.2005 г.
Принята в печать 10.08.2005 г.

Фенилдитиоацетаты и (бис-изобутил)дитиокарбаматы Cu(II) и Ti(IV) исследованы в качестве переносчиков цепи контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола. Указанные соединения оказывали сильное замедляющее влияние на полимеризацию хотя бы одного из мономеров. Полимеризация MMA с использованием (бис-изобутил)дитиокарбамата Cu(II) при эквивалентном соотношении с инициатором проходила как хорошо контролируемый процесс с образованием монодисперсного полимера. В остальных случаях, при уменьшенных в 2 и более раз концентрациях солей, наблюдали наиболее устойчивый признак контролируемой полимеризации – линейный прогрессивный рост ММ с увеличением конверсии мономера. Полученные результаты подтвердили способность дитиокарбоксилатных и дитиокарбаматных групп, подобно галогенидам, реагировать с соединениями переходных металлов по типу окислительно-восстановительных реакций с переносом лиганда (атома).

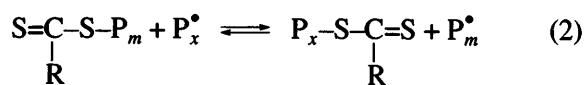
Известно, что в процессе контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома [1–4] контроль роста цепи полимера осуществляется за счет обратимого переноса атома (лиганды в широком смысле слова) галогена от комплекса металла к растущим цепям полимера. Поскольку лиганд может представлять собой многоатомную группировку, например псевдогалогенидную CN, SCN [5], для нас представляло интерес выяснить, как будут вести себя комплексы металлов, имеющие в своем составе группы, которые сами по себе являются переносчиками цепи. В этом качестве мы исследовали такие соли дитиокарбаминовой и дитиоуксусной кислот, как (бис-изобутил)дитиокарбаматы Ti(IV) (А) и Cu(II) (Б) и фенилдитиоацетаты Ti(IV) (В) и Cu(II) (Г). Предполагалось, что подобно галогенидам и псевдогалогенидам дитиоэфирные группы будут участвовать в радикальных реакциях с переносом атома:



где R = PhCH₂, i-Bu₂N; Mt = Cu(II), Ti(IV).

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

Это основная реакция стационарного состояния радикальной полимеризации с переносом атома в приложении к дитиоэфирам, возможность осуществления которой показана ранее [6, 7]. Предполагалось, что такая замена могла бы интенсифицировать по крайней мере активацию “спящих” полимерных цепей (обратная реакция схемы (1)), за счет образования более устойчивых комплексов металлов с дитиокарбаматной или дитиокарбоксилатной группами, обладающими более сильной комплексообразующей способностью, чем атомы галогенов. Данные группы также являются регуляторами роста ММ за счет переноса цепи [8–10] в результате обратимых процессов присоединения – фрагментации:



Таким образом, использование дитиоэфирных групп в качестве лигандов могло бы способствовать контролю роста ММ одновременно по двум механизмам: перенос лиганда от металлокомплекса к растущим цепям и перенос цепи за счет присоединения – фрагментации радикальных аддуктов лиганда. Наиболее привлекательно, на наш взгляд, было бы получение полимеров и со-

полимеров с использованием существенно меньшего, по отношению к концевым группам количества металлокомплекса. Уменьшить количество металлокомплекса в радикальной полимеризации с переносом атома галогена без потери контроля сложно, так как именно он контролирует рост ММ. При использовании дитиоэфиров вместо галогенидов теоретически представляется возможным применять металлокомплекс в катализических по отношению к дитиоэфирным группам количествах, поскольку в этом случае полимеризация может контролироваться за счет переноса цепи (2). Кроме того, в классическом варианте радикальной полимеризации с переносом атома галогена [4], влияние на процесс возможно практически только изменением лигандного окружения комплекса металла. В случае дитиоэфиров возможно влияние также и на саму передающуюся дитиоэфирную группу за счет изменения индуктивных, резонансных или стерических свойств заместителя R.

Вероятность существования реакций, представленных на схеме (1), оценивали по степени влияния дитиоэфиров на скорость полимеризации MMA и стирола, ММ и полидисперсность полимеров. Полимеризацию проводили с использованием метода обратного инициирования [11], используя в качестве инициатора ДАК. Кроме того, были проведены эксперименты по полимеризации MMA при обычном инициировании, для чего применяли инициаторы – фенилдитиоацетат кумила (Д) и этил-2-диизобутилтиокарбамоилтиодизобутират (Е).

Максимальное использованное соотношение концентрации соли металла к инициатору составляло 2:1, что для соли является эквивалентным по отношению к теоретически возможному количеству радикальных цепей (ниже по тексту мы так и будем его называть.) Но в тех случаях, когда полимеризация практически не происходила при этом соотношении, мы уменьшали содержание соли, чтобы осуществить полимеризацию. Следует отметить, что вследствие неполного выхода образующихся в результате термолиза инициатора радикалов из клетки растворителя в объем раствора реально получаемая ММ полимера будет всегда больше расчетной [12].

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ А И В

Кинетические кривые полимеризации MMA и стирола представлены на рис. 1а. Катализатор А даже при эквивалентном соотношении с инициатором практически не влиял на ход полимеризации MMA. На это указывает значительная нелинейность кинетической кривой, свидетельствующая об уменьшении количества (гибели) цепей в ходе полимеризации, и отсутствие зависимости роста ММ от конверсии мономера (рис. 1б). При максимальном соотношении катализатор А: инициатор полимеризация стирола происходила почти таким же образом, как и полимеризация MMA (рис. 1а). Однако на зависимости ММ от конверсии мономера все же виден прогрессивный рост ММ (рис. 1в). В отличие от катализатора А, катализатор В существенно влиял на ход полимеризации MMA. При эквивалентном соотношении этого соединения с инициатором полимеризация MMA происходила медленно. Уменьшение его концентрации в 4 раза привело к заметному повышению скорости полимеризации MMA. Как видно (рис. 1а), кинетическая кривая полимеризации MMA уже близка к линейной, а рост ММ в определенной степени пропорционален конверсии (рис. 1б). Иными словами, присутствуют признаки контролируемой полимеризации. Полидисперсность в обоих случаях составила 1.7–1.8. При эквивалентном соотношении катализатора В с инициатором полимеризация стирола в течение 6 ч не происходила вовсе. С заметной скоростью полимеризация стирола начиналась только при уменьшении концентрации катализатора в 4 раза и более. Полимеризация при этом уже плохо контролировалась, но еще заметен рост ММ от конверсии мономера (рис. 1в).

Таким образом, реакция (1) с катализатором А почти не идет, а с катализатором В – происходит с характерными признаками контролируемой полимеризации. Такое различие в поведении можно было бы объяснить электронодонорным эффектом диизобутиламиногруппы. Последний уменьшает сродство к электрону дитиоэфирной группы, и этим стабилизирует ион Ti(IV). С другой стороны, большее сродство к электрону дитиоэфирной группы в случае фенилметильного заместителя в соединении В лучше стабилизирует ион Ti(III), облегчая окислительно-восстановительный процесс (1) [13].

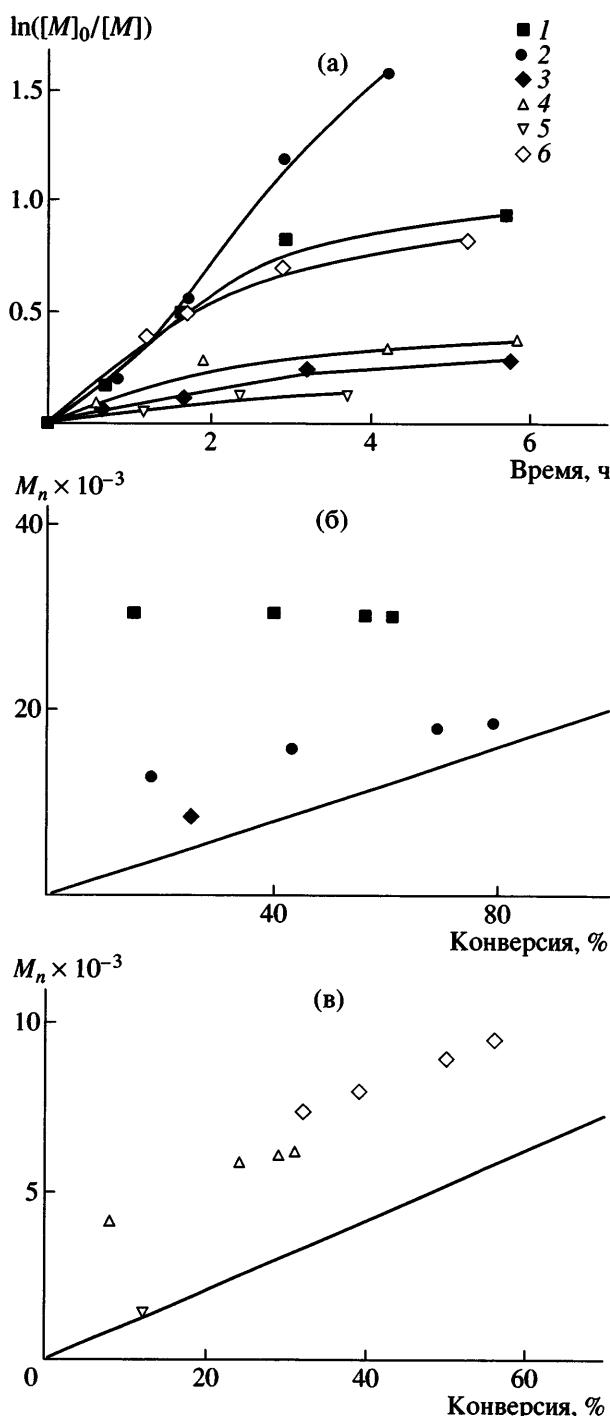


Рис. 1. Обратно инициированная радикальная полимеризация MMA (1–3) и стирола (4–6) при использовании соединений А (1, 4) и В (2, 3, 5, 6) в качестве катализатора. Условия: раствор в анизоле, $[MMA]_0 = 4.7$ моль/л, 80°C ; $[MMA]_0 : [Б]_0 : [ДАК]_0 = 200 : x : 0.5$, при $x = 1$ (1), 0.5 (2) и 0.2 (3). а – кинетические кривые, б – зависимость ММ (1–3) и полидисперсности (4–6) от конверсии мономера.

а – Кинетические кривые, б – зависимость ММ от конверсии MMA, в – зависимость ММ от конверсии стирола (сплошная линия соответствует расчетной зависимости).

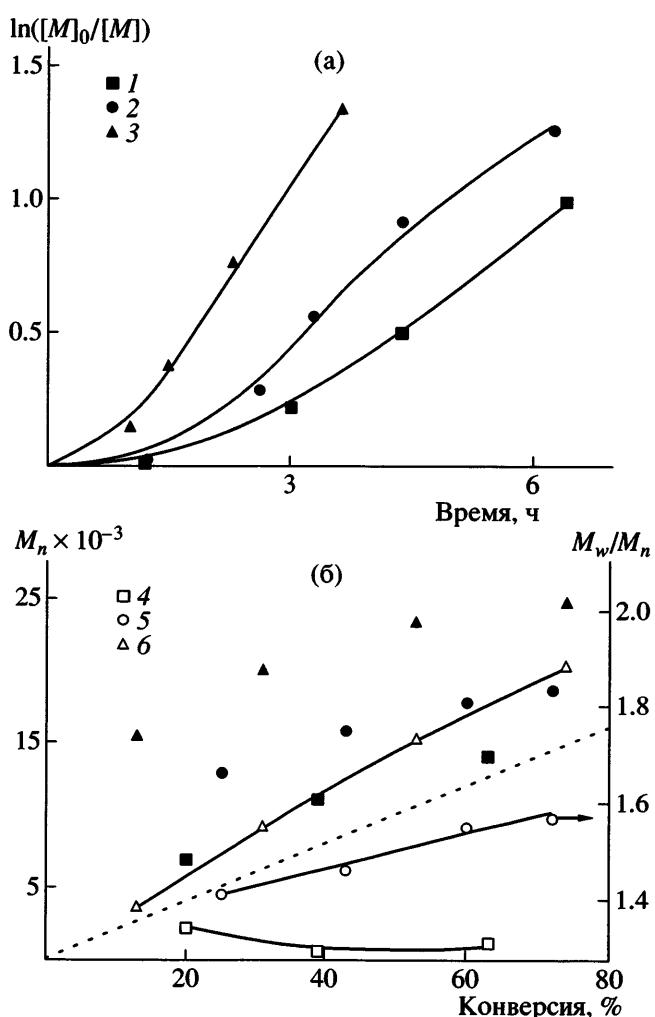


Рис. 2. Влияние соотношения $[MMA]_0 : [Б]_0 : [ДАК]_0$ на ход обратно инициированной радикальной полимеризации MMA. Условия: раствор в анизоле, $[MMA]_0 = 4.7$ моль/л, 80°C ; $[MMA]_0 : [Б]_0 : [ДАК]_0 = 200 : x : 0.5$, при $x = 1$ (1), 0.5 (2) и 0.2 (3). а – кинетические кривые, б – зависимость ММ (1–3) и полидисперсности (4–6) от конверсии мономера.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ Б И Г

Из всех переходных элементов пара Cu(I)/Cu(II) имеет, по-видимому, наименьший окислительно-восстановительный потенциал, и поэтому вероятность осуществить реакцию (1) в присутствии соединений меди, была выше. На рис. 2а представлены кинетические кривые полимеризации MMA, контролируемой катализатором Б. При эквивалентном соотношении его с инициатором (мольное соотношение 2:1) полимеризация имела некоторый период индукции и

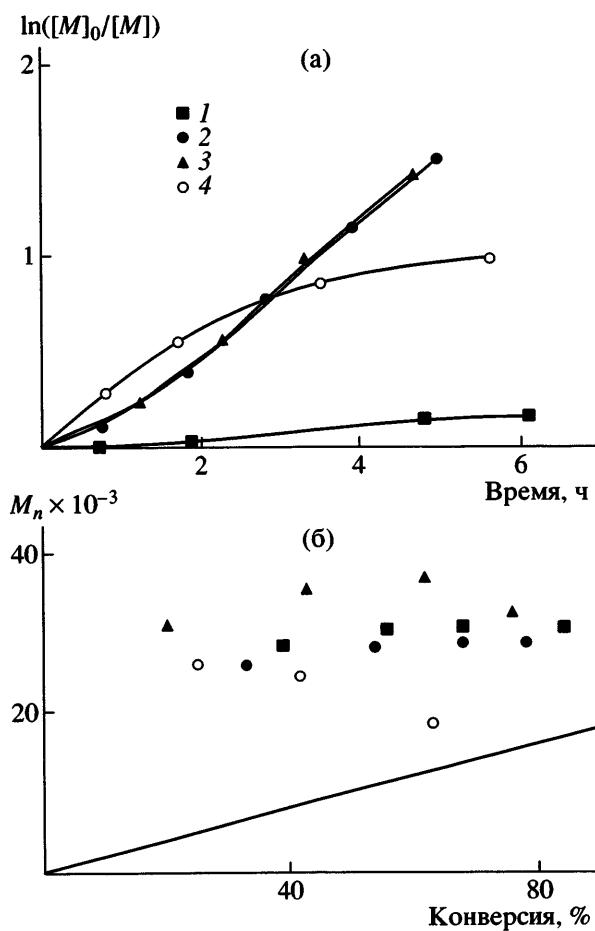


Рис. 3. Обратно инициированная радикальная полимеризация MMA при использовании соединения А в качестве катализатора. Условия: раствор в аниоле, $[MMA]_0 = 4.7$ моль/л, 80°C . $[MMA]_0 : [A]_0 : [\text{ДАК}]_0 = 200 : 1 : 0.5$ (1) и $200 : 1 : 0.2 : 0.5$ (2), $[MMA]_0 : [A]_0 : [\text{ДАК}]_0 : [\text{Диметилнониламин}]_0 = 200 : 0.2 : 0.5 : 0.2$ (3), $[MMA]_0 : [A]_0 : [\text{ДАК}]_0 : [(Bu}_4\text{N})\text{C(SCH}_2\text{Ph}]_0 = 200 : 0.5 : 0.5 : 0.5$ (4). а – кинетические кривые, б – зависимость ММ от конверсии мономера (сплошная линия соответствует расчетной зависимости).

сравнительно хорошо контролировалась, судя по ММ полимера и полученной полидисперсности (около 1.3 – рис. 2б). Уменьшение этого соотношения в 2 и 5 раз приводило к некоторому увеличению скорости полимеризации, уменьшению периода индукции и ухудшению контроля. Хорошо заметно изменение ММ характеристик полимера (рис. 2б) при уменьшении количества катализатора Б, контролирующего повышение ММ. Видно, что прежде всего увеличилась полидисперсность, ухудшилось соответствие полученного и расчетного значений ММ, а зависимость роста ММ от конверсии потеряла линейность.

Для соединения Б соотношение k_d и k_a оказалось не столь большим как в случае соединения В, что обусловило менее заметный период индукции. Соединение Г очень плохо растворялось как в воде, так и в неводных средах. Скорее всего, это связано с полимерным характером соли, вследствие образования мостиковых связей S–Cu–S. Разрушить последние удалось добавлением одного эквивалента фенилдитиоацетата тетрабутиламина – монофункционального конкурента, не способного образовывать полимерные связи (рис. 3). Но при нагревании до температуры реакции 80°C комплекс распадался. Использованием в качестве растворителя полярного ДМФА или добавлением одного эквивалента аминного лиганда, например N,N,N',N",N"-пентаметилдиэтилентриамина также не удалось получить гомогенный реакционный раствор. Несмотря на плохую растворимость вещества Г, оно хорошо диспергировалось. Использование его при эквивалентном соотношении с инициатором приводило к сильному замедлению полимеризации и улучшению контроля. При меньших соотношениях, несмотря на почти линейный характер кинетических кривых, полимеризация происходила практически неконтролируемо (рис. 3б).

Поскольку соединение Г очень плохо растворялось в реакционной среде и даже в ДМФА, полимеризацию стирола проводили при его соотношении с инициатором в 5 раз меньше эквивалентного. При такой концентрации контролируемой полимеризации, скорее всего, не получить, но линейная зависимость роста ММ от конверсии (как наиболее устойчивый признак) в случае осуществления реакций схемы (1) могла бы присутствовать. И действительно, данный признак есть (рис. 4а). При этом в ДМФА, где растворимость должна быть лучше, ММ ближе к расчетным (рис. 4б), но полидисперсность (1.5–1.8) высока. Сравнение с другими изученными соединениями показывает, что для стирола это, пожалуй, лучший результат.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ИНИЦИATORAMI D И E В ПРИСУТСТВИИ CuCl-ПЕНТАМЕТИЛДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Обратное инициирование радикальной полимеризации с переносом атома MMA и стирола, рассмотренное выше, показало, что изученные

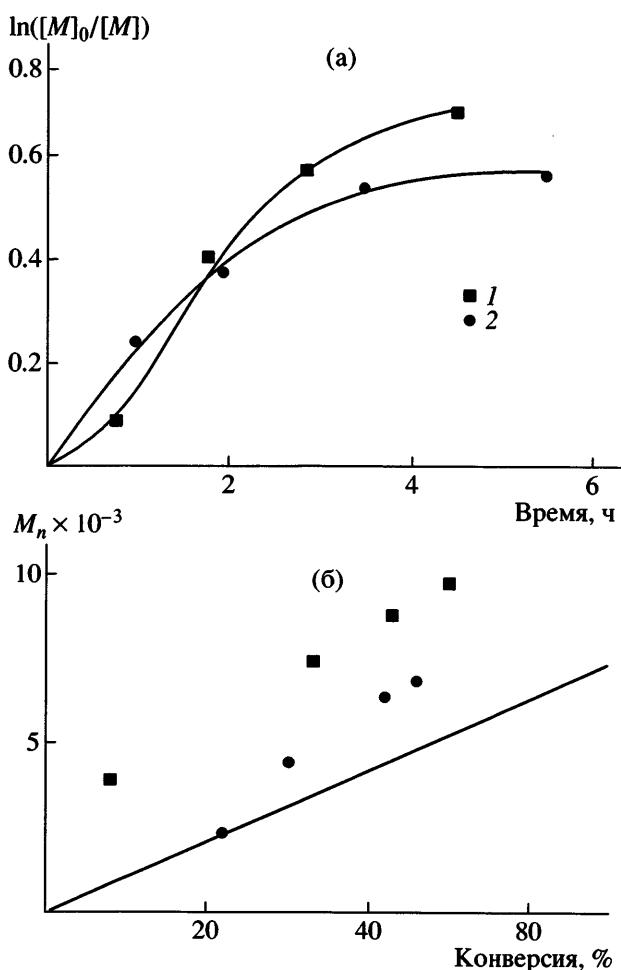


Рис. 4. Обратно инициированная радикальная полимеризация стирола при использовании соединения А в качестве катализатора. Условия: $[Стирол]_0 = 4.29$ моль/л, 90°C ; 1 – раствор в анизole, 2 – раствор в ДМФА. $[Стирол]_0 : [A]_0 : [ДАК]_0 = 100 : 0.2 : 0.5$. а – кинетические кривые, б – зависимость ММ от конверсии мономера.

дитиоэфирные группы, как и галогены, способны участвовать в окислительно-восстановительных превращениях металлов Cu(I)/Cu(II) и Ti(III)/Ti(IV) с переносом лиганда, обеспечивая определенный контроль над ходом полимеризации. В этом отношении они схожи с псевдогалогенидами. Для большей убедительности была проведена нормально инициированная радикальная полимеризация MMA с переносом атома. Мы использовали комплекс N,N,N',N",N"-пентаметилдиэтилентриамина с CuCl, выбрав его как наименее активный в радикальной полимеризации с переносом атома. Инициаторами служили дитиоэфирные аналоги галогенидов, применяемые обычно в радикальной полимеризации с переносом атома – соедине-

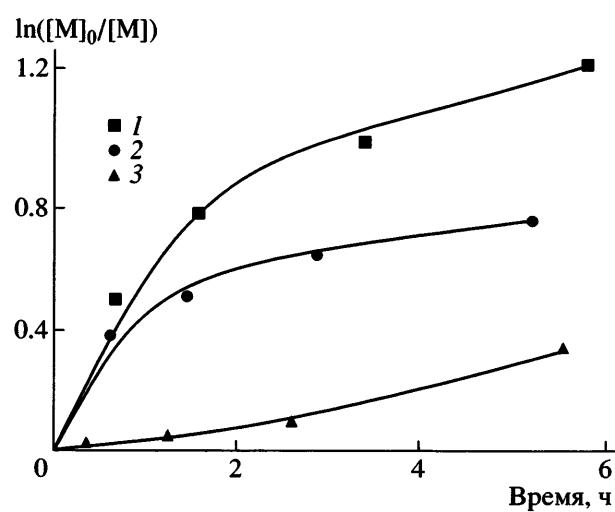


Рис. 5. Кинетические кривые радикальной полимеризации MMA при использовании инициаторов Д (1), Е (2, 3) и комплекса CuCl-пентаметилдиэтилентриамина в качестве катализатора. Условия: раствор в анизole, $[MMA]_0 = 4.7$ моль/л, 90°C . Соотношение начальных концентраций MMA : CuCl : инициатор : N,N,N',N",N"-пентаметилдиэтилентриамина = $200 : x : 1 : y$, где $x = 1$ (1, 2), 0.2 (3), $y = 1$ (1, 2) и 0.2 (3).

ния Д и Е. Как можно было ожидать, такая система активно инициировала полимеризацию MMA (рис. 5). Наблюдается специфическая для радикальной полимеризации с переносом атома форма кинетических кривых полимеризации (как бы два линейных участка) [14], что связано с существенно более низким значением константы дезактивации k_d (схема (1)) по сравнению с константой активации k_a . В результате этого стационарное состояние характеризуется значительной концентрацией Cu(II) (что подтверждает темная окраска растворов) и низкой скоростью полимеризации. Причина здесь, на наш взгляд, в излишней стабилизации иона Cu(II) тремя аминогруппами пентаметилдиэтилентриамина и дитиоэфирной группой, уменьшающими его способность к восстановлению с переносом лиганда. Из-за низкого значения k_d в переходный период возникает существенная полидисперсность (около 1.6 для соединения Е и 1.8 для соединения Д). Хотя эффективность комплекса N,N,N',N",N"-пентаметилдиэтилентриамина с Cu(I) оказалась невысокой вследствие низкой активности продукта его окисления, мы попробовали использовать этот катализатор для полимеризации MMA в количестве в 5 раз меньшем, чем количество инициатора Е. На рис. 5 видно, что полимеризация происходила

медленно, но экспоненциальный рост скорости полимеризации свидетельствовал о накоплении числа радикальный цепей.

Таким образом, полученные результаты подтверждают способность обеих изученных дитиоэфирных групп, подобно псевдогалогенидам, реагировать с соединениями переходных металлов по типу окислительно-восстановительных реакций с переносом лиганда. Применение дитиоэфирных групп вместо галогенов открывает возможность использования металлокомплекса в существенно меньшем количестве, поскольку в этом случае полимеризация может дополнительно контролироваться за счет механизма обратимого переноса цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J.S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 20. P. 5614.
2. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // *Macromolecules* 1995. V. 28. № 5. P. 1721.
3. Patten T.E., Matyjaszewski K. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. № 12. P. 901.
4. Patten T.E., Matyjaszewski K. // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. № 10. P. 895.
5. Jenkins C.L., Kochi J.K. // *J. Org. Chem.* 1971. V. 36. № 21. P. 3095.
6. Li P., Qiu K.-Y. // *Macromol. Rapid Commun.* 2002. V. 23. № 18. P. 1124.
7. Li P., Qiu K.-Y. // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 16. P. 2305.
8. Chieffari J., Chong Y.K., Ercole F., Kristina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijis G.F., Moad C. L. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
9. Rizzardo E., Mayadunne R.T.A., Moad G., Thang S.H. // *Controlled/Living Radical Polymerization – Progress in ATRP, NMP and RAFT* / Ed. by Matyjaszewski K. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. Washington, DC: Am. Chem. Soc. 2000. V. 768. P. 287.
10. Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Thang S. // *PCT Int. Appl.* Number PCT/US/97/12540. Int. Publ. Number WO 98/01478. A1. 15 January 1998.
11. Xia J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 25. P. 7692.
12. Kabachii Y.A., Kochev S.Y., Bronstein L.M., Blagodatskikh I.V., Valetsky P.M. // *Polym. Bull.* 2003. V. 50. P. 271.
13. Нонхабел Д., Уолтон Дж. // Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций / Под ред. Белецкой И.П. М.: Мир, 1977.
14. Matyjaszewski K., Patten T.E., Xia J.J. // *Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 4. P. 674.

Dithioesters in 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—Phenyl dithioacetates and bis(isobutyl) dithiocarbamates of Cu(II) and Ti(IV) were studied as chain-transfer agents in the controlled free-radical polymerization of methyl methacrylate and styrene. It was shown that the above compounds strongly decelerate the polymerization of at least one of the monomers. When Cu(II) bis(isobutyl) dithiocarbamate was used in the equivalent ratio with an initiator, the polymerization of MMA proceeded as a well-controlled process and yielded a monodisperse polymer. In other cases, when the concentration of the salt was reduced by two or more times, the most reliable feature of controlled polymerization was observed; that is, the molecular mass of the polymer increased linearly and progressively with an increase in the monomer conversion. The results obtained confirmed that dithiocarboxylate and dithiocarbamate groups can, similarly to halides, interact with transition-metal compounds through ligand- (atom) transfer redox reactions.