

УДК 541(64+24+515):542.952

ИОДИД ИТТЕРБИЯ (II) КАК АГЕНТ ОДНОВРЕМЕННОГО КОНТРОЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СТЕРЕОХИМИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

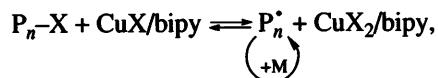
© 2008 г. С. И. Гусев*, Ю. Д. Семчиков*, М. Н. Бочкарев**, С. Д. Зайцев*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 11.06.2008 г.

Принята в печать 28.07.2008 г.

Контролируемая радикальная полимеризация является одним из интенсивно развивающихся направлений синтетической химии полимеров [1]. В рамках этого направления в последние годы был осуществлен одновременный контроль полидисперсности и микротактичности ряда полимеров [2, 3]. Ниже приведена схема наиболее распространенного варианта контролируемой радикальной полимеризации – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Контроль ММР осуществляется в результате реакции с участием соединений металлов в низшей степени окисления:

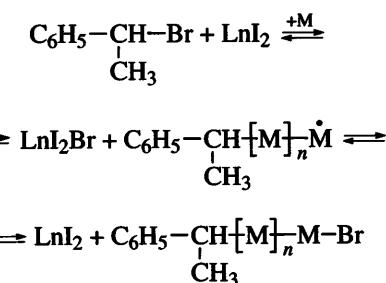


где X – галоген, bipy – бипиридил.

Стереоконтроль обеспечивается фторированными спиртами или кислотами Льюиса – соединениями скандия, иттрия и иттербия. Обе группы эффективны при полимеризации амидов метакрилового ряда; при полимеризации метакриловых эфиров, в частности ММА, эффективны лишь фторированные спирты [4, 5]. При использовании кислот Льюиса компоненты регулирующей системы взаимно ослабляют эффективность контроля [6]. Так, контроль ММР исчезал при медь-катализируемой ATRP полимеризации

ММА в присутствии “стереорегулятора” Sc(OTf)₃ [6]. Можно было ожидать, что проблема взаимного негативного влияния двух компонентов контролирующей системы может быть радикально решена при возложении обеих контролирующих функций на одно соединение.

Известно, что соединения двухвалентных лантаноидов являются эффективными одноэлектронными восстановителями [7, 8]; кроме того, комплексы лантаноидов (II) и (III) инициируют “живую” анионную полимеризацию лактонов и метакрилатов при низких температурах с эффективным контролем стереохимии макромолекул последних [9]. Это дало основание предположить, что с участием подобных соединений может быть реализована контролируемая радикальная полимеризация при одновременном контроле ММР и стереохимии макромолекул по схеме



(M – молекула мономера).

Полученные результаты приведены в таблице. Видно, что при контролируемой радикальной полимеризации ММА с участием иодида иттербия (II) реализуется эффективный контроль как ММР, так и стереохимии макромолекул. При этом введение в инициирующую систему лиганд-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00500, 08-03-97048-р_поволжье_a) и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (проект 2007-3-1.3-26-01-314).

E-mail: amnesiac@inbox.ru (Зайцев Сергей Дмитриевич).

Молекулярно-массовые характеристики и триадный состав ПММА, полученного полимеризацией в присутствии LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Nd}$ ($T = 90^\circ\text{C}$; $[\text{LnI}_2] = 0.1$ моль/л, $[\text{БФЭ}]^* = 0.1$ моль/л, $[\text{bipy}] = 0.2$ моль/л)

Система	$P, \%$	Время, ч	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Триадный состав, %		
					изо	гетеро	синдио
$\text{YbI}_2(\text{TGF})_2/\text{БФЭ/bipy}$	44.4	6.0	7.9	1.55	2.9	28.2	68.9
$\text{YbI}_2(\text{TGF})_2/\text{БФЭ}$	6.1	15.0	1.0	1.27	3.0	28.7	68.3
$\text{YbI}_2/\text{БФЭ}$	34.9	3.8	3.3	1.24	2.9	28.7	68.4
$\text{YbI}_2/\text{БФЭ/bipy}$	93.3	5.3	21.5	2.05	4.7	33.9	61.4
$\text{NdI}_2/\text{БФЭ/bipy/толуол}$	25.8	7.3	56.4	1.49	6.1	37.2	56.7
ДАК (5×10^{-3} моль/л)	14.8	3	467	2.10	7.4	39.6	52.0

* 1-бром-1-фенилэтан.

ного окружения – 2,2'-бициридила (bipy) и комплексов с ТГФ необязательно. Следует подчеркнуть, что при радикальной полимеризации метакриловых эфиров и амидов соединения скандия, иттербия и иттербия вызывали увеличение доли изо- и гетеротриад [6]. В нашем случае повышается содержание синдиотриад, стимулированное LnI_2 , а доля изотриад уменьшается в 2 раза и более. Такой результат имеет практическое значение, поскольку, согласно работе [10], с уменьшением доли изотриад возрастает теплостойкость ПММА. Описанный процесс чувствителен к природе лантаноида, так как при использовании иодида неодима (ІІ) имеет место менее эффективный контроль ММР, а триадный состав ПММА не изменяется.

Таким образом, иодид иттербия (ІІ) является качественно новым агентом псевдоживой радикальной полимеризации, обеспечивающий одновременный контроль ММР и стереохимии ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis. New York: Wiley-Interscience, 2002.
2. Kamigaito M., Satoh K.J. // Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 21. P. 6147.
3. Kamigaito M., Satoh K. J. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 2. P. 269.
4. Miura Y., Satoh T., Narumi A., Nishizawa O., Okamoto Y., Kakuchi T. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 4. P. 1041.
5. Miura Y., Satoh T., Narumi A., Nishizawa O., Okamoto Y., Kakuchi T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 4. P. 1436.
6. Lutz J.-F., Jakubowski W., Matyjaszewski K. // Macromol. Rapid Commun. 2004. V. 25. № 3. P. 486.
7. Bochkarev M.N. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 9–10. P. 835.
8. Evans W. J. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 206–207. P. 263.
9. Boffa L.S., Novak B.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6993.
10. Shim S.E., Shin Y., Jun J.W., Lee K., Jung H., Choe S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 7994.